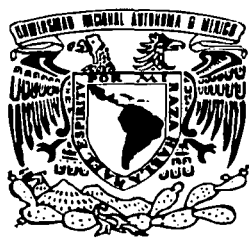


5



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

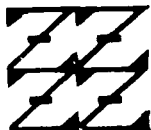
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"ZARAGOZA"

SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROXIAPATITA A PARTIR DE *MELLITA* *EDUARDOBARROSOI SP. NOV.* Y FOSFATO DE DIAMONIO MEDIANTE UN PROCESO HIDROTHERMAL

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A:
MARIA JOSEFINA ARELLANO JIMENEZ

U N A M
F E S
Z A R A G O Z A



DIRIGIDA POR: DR. VENTURA RODRÍGUEZ LUGO

MÉXICO D.F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2002.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES ZARAGOZA**

**JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA**

OFICIO: FESZ/JCIQ/535/01

ASUNTO: Asignación de Jurado

ALUMNA: ARELLANO JIMENEZ MARIA JOSEFINA

P r e s e n t e.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

Presidente:	M. en C. A. Lourdes Castillo Granada
Vocal:	Dr. Ventura Rodríguez Lugo
Secretario:	M. en Q. Eloisa Anleu Avila
Suplente:	M. en C. Esteban Minor Pérez
Suplente:	M. en C. Néstor Noé López Castillo

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A t e n t a m e n t e

“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”

México, D. F., 18 de Octubre del 2001.

EL JEFE DE LA CARRERA

I.Q. ARTURO E. MENDEZ GUTIERREZ



AEMG/isa*

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Agradecimientos

*A mis padres: Hermelinda Jiménez A.
y Rene Arellano C.*

*Por su amor, paciencia y el
gran apoyo que siempre me han
brindado.*

A mi familia.

*Deyanira, Jesús y Adrián,
porque han estado conmigo en todo
momento.*

Al Dr. Ventura Rodríguez Lugo.

*Por darme la oportunidad de
colaborar en este proyecto y de
aprender cosas nuevas.*

*A mis amigos, profesores y todos
aquellos que colaboraron para que
este momento llegara, especialmente
a Jaime Sánchez H.*

*Al Instituto Nacional de
Investigaciones Nucleares.*

Al proyecto 32605-U de CONACYT.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó la síntesis y caracterización de hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO})_6(\text{OH})_2$) obtenida a partir de óxido de calcio (CaO) y fosfato de diamonio ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$). El óxido de calcio, proveedor del calcio necesario en la reacción, se obtuvo después de someter a tratamiento térmico de 900°C por espacio de 2 horas los fragmentos de estrella de mar de la especie *mellita eduardobarrosoi sp. nov.* que esta constituida por la fase cristalina llamada calcita magnesiana ($(\text{Ca},\text{Mg})\text{CaCO}_3$). El fosfato de diamonio (DAP) participó como fuente de iones fosfato. En todos los casos se trabajó en condiciones hidrotermales, a 210°C y 2.4 MPa en medio acuoso.

Se presentan tres rutas de síntesis para la obtención de hidroxiapatita. En la primera se hicieron reaccionar cantidades estequiométricas de CaO y DAP y se utilizaron intervalos de tiempo de 2, 4, 6,8,10 y 20 horas. En la segunda se mantuvo constante la cantidad de CaO y se varió la cantidad de DAP en un 10%, 20% y 30% en exceso respecto a la estequiométrica, dejando constantes el tiempo, la presión y la temperatura. Para la tercer ruta la cantidad de DAP se mantuvo constante mientras que la de CaO se incrementó en 10%, 20% y 30% sobre la estequiométrica, con tiempo, temperatura y presión constantes. En los tres casos el producto obtenido de las reacciones fue sometido a un tratamiento térmico de sinterizado por 5 horas a una temperatura de 1000°C y presión atmosférica.

El material obtenido se caracterizó antes y después del sinterizado por difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja (FTIR) y microscopía electrónica de barrido de bajo vacío (LV-SEM) adaptada con sonda para análisis elemental (EDS). En todos los casos se obtuvo hidroxiapatita, confirmada por DRX, además de otras fases como whitlockita ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) y residuos de CaO . Los espectros de FTIR señalaron algunos enlaces pertenecientes a las moléculas encontradas. Se observaron partículas irregulares menores de $3\ \mu\text{m}$ que antes del sinterizado se agrupan formando aglomerados del orden de $20\ \mu\text{m}$ y después toman la forma de fibras muy cortas y gruesas de alrededor de $10\ \mu\text{m}$ que se unen creando una morfología parecida al coral. Es importante señalar que en todos los casos se observa una porosidad característica. Por último, se confirmó la existencia de hidroxiapatita con microscopía electrónica de transmisión (TEM) por medio del patrón de difracción característico.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

**SINTESIS Y CARACTERIZACION DE HIDROXIAPATITA A PARTIR DE
MELLITA EDUARDOBARROSOI SP. NOV. Y FOSFATO DE DIAMONIO
MEDIANTE UN PROCESO HIDROTHERMAL**

CONTENIDO

	Página
INTRODUCCION	1
1. ANTECEDENTES SOBRE BIOMATERIALES	3
1.1 Los materiales cerámicos	3
1.1.1 Propiedades	5
1.1.2 Procesamiento	7
1.2 Cerámicas con aplicación en biomateriales	10
1.3 Los fosfatos y su importancia	13
1.4 Calcita	16
1.4.1 Propiedades	16
1.4.2 Variedades	17
1.5 Hidroxiapatita	19
1.5.1 La hidroxiapatita como biomaterial	20
1.5.2 Métodos de síntesis de la hidroxiapatita	23
2. TECNICAS DE CARACTERIZACION	26
2.1 Microscopía electrónica	26
2.1.1 Microscopía electrónica de barrido de bajo vacío (LV-SEM)	31
2.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	35
2.2 Espectroscopía	38
2.2.1 Espectroscopía infrarroja (FTIR)	39
2.2.2 Difracción de rayos X (DRX)	45

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	56
3.1 Síntesis de hidroxiapatita a partir de óxido de calcio y fosfato de diamonio	56
3.1.1 Síntesis en condiciones estequiométricas con diferentes intervalos de tiempo	56
3.1.2 Síntesis en condiciones de exceso de fosfato de diamonio	57
3.1.3 Síntesis en condiciones de exceso de óxido de calcio	58
3.2 Caracterización	58
3.2.1 Caracterización de los precursores de síntesis	59
3.2.1.1 Caracterización por DRX	59
3.2.1.2 Caracterización por FTIR	61
3.2.1.3 Caracterización por LV-SEM	62
3.2.2 Caracterización de hidroxiapatita obtenida en condiciones estequiométricas a diferentes intervalos de tiempo	64
3.2.2.1 Caracterización por DRX	64
3.2.2.2 Caracterización por FTIR	67
3.2.2.3 Caracterización por LV-SEM	71
3.2.2.4 Discusión preliminar	84
3.2.3 Caracterización de hidroxiapatita obtenida en condiciones de exceso de fosfato de diamonio	85
3.2.3.1 Caracterización por DRX	85
3.2.3.2 Caracterización por FTIR	87
3.2.3.3 Caracterización por LV-SEM	89
3.2.3.4 Discusión preliminar	96
3.2.4 Caracterización de hidroxiapatita obtenida en condiciones de exceso de óxido de calcio	97
3.2.4.1 Caracterización por DRX	97
3.2.4.2 Caracterización por FTIR	100
3.2.4.3 Caracterización por LV-SEM	103
3.2.4.4 Discusión preliminar	109

3.2.5. Caracterización por TEM de la hidroxiapatita obtenida a partir de óxido de calcio y fosfato de diamonio

110

4. CONCLUSIONES

112

REFERENCIAS

115

INTRODUCCION

A través de los años el hombre ha adquirido una gran experiencia al trabajar con diferentes clases de materiales y ha logrado fabricar objetos que le ayudan en sus actividades o mejoran su calidad de vida de acuerdo con las ventajas que presentan, lo que repercute en el desarrollo de las sociedades. En la actualidad estamos rodeados de todo tipo de productos de los más variados materiales y efectivamente de muchos de ellos depende la vida moderna.

Para el caso específico de sustituir partes del cuerpo el hombre se ha valido de todo tipo de material que le permita compensar sus funciones, sin embargo no en todos los casos ha tenido éxito porque el ambiente del cuerpo humano es altamente corrosivo, y no siempre se logran cubrir las condiciones y requerimientos necesarios. Con el desarrollo de la química, las nuevas metodologías de síntesis, la implementación de nuevas técnicas analíticas y las combinaciones entre las diferentes clases de materiales: cerámicos, metales, polímeros y composites, se ha dado origen a nuevos materiales con propiedades específicas, designados como biomateriales.

Para que un material sea considerado como biomaterial debe cumplir con requerimientos básicos como biocompatibilidad con el tejido receptor, que le permita coexistir sin provocar perjuicio en ambas partes, bioinercia para ser tolerable o bioactividad para provocar una respuesta favorable en el organismo.

En el área de las cerámicas los fosfatos de calcio, y en especial la hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), han sido objeto de una gran cantidad de estudios. Las cerámicas de hidroxiapatita representan una alternativa de grandes aplicaciones en el área de la ortopedia y la cirugía maxilofacial, debido a su semejanza con la parte mineral que compone huesos y dientes, y a sus características de biocompatibilidad, bioactividad y osteoconductividad. Por estas razones ha sido utilizada en ortodoncia, prótesis e implantes con muy buenos resultados.

La whitlockita ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), conocida también como fosfato tricálcico, es otro cerámico de gran utilidad por ser un material reabsorbible dentro del tejido duro y porque es un intermediario en la formación de hidroxiapatita dentro del medio fisiológico.

Para obtener materiales con determinadas características físicas, químicas, estructurales y morfológicas se estudian diferentes técnicas de síntesis. Una de ellas es el método hidrotermal, que ofrece productos homogéneos y bien cristalizados.

Los precursores usados en la síntesis también son un punto importante. Además de los compuestos existentes en el laboratorio, otra fuente importante de calcio es el esqueleto de los equinodermos, de aquí que ya existe una forma comercial de hidroxapatita que se obtiene a partir de coral.

En este trabajo se propone como una fuente alternativa de calcio a la estrella de mar *mellita eduardobarrosoi sp nov*, de la cual se pueden obtener los precursores adecuados para la reacción. Los esqueletos de esta estrella se obtienen sobre la playa, sin restos de vida, por lo cual su uso no representa un peligro para el equilibrio del ecosistema, como puede ser el caso del coral, y tiene características morfológicas que pueden ser importantes.

1. ANTECEDENTES SOBRE BIOMATERIALES

Desde épocas remotas el hombre ha utilizado los materiales que tiene a su alcance para sustituir partes del cuerpo y compensar sus funciones, sin embargo, en la mayoría de las ocasiones no eran los más adecuados pues el ambiente del cuerpo humano es muy corrosivo y se presentaban infecciones, por lo que su aplicación se vio reducida a prótesis externas. Tal es el caso del cobre, bronce y otros metales que podrían considerarse como los primeros biomateriales.

Esto generó la necesidad de buscar metodologías que permitieran entender las características microestructurales de los materiales, y por ende sus propiedades, partiendo del conocimiento de cada uno de los precursores involucrados en los procesos de síntesis, con el objeto de obtener los mejores resultados.

Esta sección trata de las cerámicas en general y sus aplicaciones como biomateriales, de las características y propiedades de los precursores que se utilizarán en la síntesis de la hidroxiapatita, así como de las ventajas y desventajas de los diferentes métodos de síntesis, especialmente del método hidrotermal.

1.1 LOS MATERIALES CERAMICOS

Las cerámicas están constituidas por elementos metálicos y no metálicos, la gran mayoría son compuestos cristalinos y se les considera una de las tres grandes familias de materiales. La variedad es grande e incluye materiales refractarios, vidrio, cementos, abrasivos, porcelanas, ferroeléctricos, ferritas y aislantes eléctricos. Las cerámicas se distinguen por las siguientes características [1,2]:

1. Son materiales cristalinos como los metales, pero por su deficiencia de electrones libres tienen poca o prácticamente nada de conductividad a temperatura ambiente.
2. Tienen una alta estabilidad y en promedio altos puntos de fusión y mayor resistencia química que los metales y materiales orgánicos.
3. Son extremadamente duras y rígidas. Bajo estrés mecánico presentan mínima flexibilidad y se fracturan fácilmente.

A través de los años y hasta la fecha, el hombre ha trabajado con cerámicas. Aún sin entender sus características y propiedades, pero gracias a la experiencia, pudo establecer métodos de fabricación de objetos que le han ayudado en sus actividades de acuerdo con las ventajas que presentaban, por lo que este tipo de materiales logró un importante desarrollo. El arte de la cerámica avanzó más rápidamente en los lugares donde abundaban los recursos como la madera o los combustibles; la porcelana china y sus piezas decorativas, los recipientes egipcios y las piezas romanas son algunos ejemplos de materiales cerámicos que fueron utilizados desde tiempos remotos [1].

Con el desarrollo de la química aumentó la curiosidad acerca de su composición y comportamiento. Actualmente estamos rodeados de productos cerámicos, y de muchos de ellos depende la vida moderna, desde los materiales con los que están construidos los cimientos de las casas y las paredes, la gran cantidad de objetos como platos, tazas, piezas de baño y ornamentos, los materiales refractarios empleados en los grandes hornos de la industria metalúrgica y todos los elementos que se utilizan en los equipos de investigación de los laboratorios científicos, además de su importante presencia en el ámbito de las comunicaciones. Sin olvidar, por supuesto, su alto valor cultural como forma de arte o medio de expresión artística [1,2].

La calidad y servicio de los cerámicos mejora constantemente gracias a las nuevas metodologías de síntesis y el desarrollo de nuevas técnicas analíticas. Además, sus combinaciones con vidrio, plástico y metales, han dado origen a materiales con propiedades específicas, muy significativas para la resolución de problemas actuales. Estos nuevos materiales, que reciben el nombre de cerámicas avanzadas, de ingeniería, finas, técnicas o estructurales, son utilizados en los sectores más competitivos y avanzados tecnológicamente, como aplicaciones aeroespaciales y automotrices, computación, comunicaciones, electrónica y biotecnología, por lo que han tenido un gran desarrollo en los últimos años [1].

Dentro del grupo de las cerámicas existen siete clases de materiales que son de principal interés [2]:

1. Vidrio. Todos los que tengan base de sílica (SiO_2), con adiciones para reducir el punto de fusión o dar otras propiedades específicas. Es uno de los materiales que se utiliza en mayor cantidad; aunque tiene la imagen de ser frágil, la realidad es que existen tipos con

propiedades que pueden compararse con las de algunos metales, e incluso los más especializados tienen otras que ningún material podría presentar.

2. Cerámicas vítreas tradicionales. Utilizadas en grandes cantidades y desde la antigüedad para artículos de uso doméstico (arcillas).
3. Cemento y concreto. Cerámicas complejas con muchas fases y uno de los tres principales materiales de construcción en la ingeniería civil. El cemento es una combinación de cal, sílica y alúmina y el concreto es arena y rocas unidas por un cemento.
4. Rocas y minerales. Incluye el hielo, que presenta propiedades mecánicas de primaria importancia en algunos problemas de ingeniería en zonas características del ártico.
5. Compuestos cerámicos (composites). Incluyen fibras y partículas. Es una combinación para aprovechar las características de las cerámicas con reforzamientos de materiales como otros cerámicos, metales o polímeros. El hueso es un composite natural que tiene partículas de hidroxiapatita (la cerámica) unidas por colágeno (un polímero).
6. Grupos refractarios. Incluye óxidos, carburos, boruros y nitruros. Los refractarios más utilizados son los de composición alúmina-sílice en sus diferentes proporciones. Los óxidos se dividen en dos grupos: los óxidos simples que contienen solo un elemento metálico (óxidos de aluminio, berilio, magnesio, etc.) y los óxidos mezclados o complejos que contienen dos o más elementos metálicos. Los carburos tienen los más altos puntos de fusión de todos los materiales de ingeniería, pero desafortunadamente poseen una pobre resistencia a la oxidación.
7. Misceláneos.

Es muy grande el número de las diferentes cerámicas y éstas son potencialmente baratas, pues la mayoría son compuestos de oxígeno, carbono o nitrógeno con metales como el aluminio y silicio, que se cuentan dentro de los elementos más abundantes en la corteza de la Tierra.

1.1.1 PROPIEDADES

Las propiedades de las cerámicas son el resultado de la combinación de los efectos del enlace atómico y de su microestructura. La naturaleza de un material está controlada por el tipo de enlace entre sus átomos constituyentes, que a su vez depende de la configuración

electrónica de éstos; en un material cerámico, compuesto por elementos metálicos y no metálicos en diferentes proporciones, los átomos están ligados por enlaces iónicos, covalentes o una combinación de ambos.

En el enlace covalente solo dos átomos adyacentes comparten sus electrones, resultando un enlace direccional. Cada enlace puede producir estructuras rígidas, fuertes como el diamante o el carburo de silicio (SiC), fibrosas como los asbestos, y laminares como el grafito y la mica. Las características de las cerámicas con enlace covalente incluyen una alta dureza, materiales químicamente inertes, no dúctiles con baja expansión térmica y baja conductividad eléctrica [2].

El enlace iónico involucra la transferencia de uno o más electrones entre átomos adyacentes, que se unen por diferencia de cargas eléctricas. El cloruro de sodio, fluoruro de calcio y óxido de magnesio son ejemplos de cerámicas con este tipo de enlace, las cuales tienden a formar estructuras similares a las de un metal, excepto porque carecen de electrones libres y el tamaño de sus átomos es desigual, resultando materiales con baja ductilidad, alta expansión térmica y baja conductividad eléctrica. Otras cerámicas como alúmina (Al_2O_3), sílica (SiO_2) y zirconia (ZrO_2) presentan las características tanto del enlace iónico como del covalente.

Los efectos del tipo de enlace se ven reflejados principalmente en las propiedades intrínsecas (químicas, físicas, térmicas, magnéticas, eléctricas y ópticas), mientras que la microestructura tiene su mayor efecto en las propiedades mecánicas y la reactividad química. La resistencia de una cerámica está fuertemente relacionada con el tamaño de sus cristales, pues un material con partículas largas o con tamaños de partícula variados es muy distinta a otra de grano fino o con partículas de tamaño uniforme; esto se debe a que los espacios entre las partículas de la primera son mayores que en la segunda observándose una diferencia en sus densidades. Las características de estos materiales se muestran en la tabla 1.1 [2].

Tabla 1.1
Características de las cerámicas [2].

Ventajas	Limitaciones
Altos puntos de fusión (hasta 4150°C)	Susceptibles al impacto térmico y mecánico
Alta rigidez	Dificultad de fabricación
Alta resistencia al calor	Pobremente reproducibles
Alta resistencia a la compresión (hasta 3800 MPa)	Falta de experiencia y comprensión
Dureza	Alto costo
Resistencia a la corrosión	
Baja densidad (bajo peso) (2.1-3.3 g/cm ³)	
Buenas propiedades dieléctricas k=4 a 9	
Aislante térmico /eléctrico	
Propiedades semiconductoras	
Propiedades de conducción de iones	
Propiedades magnéticas	
Biocompatibilidad	
Abundancia en materias primas	

1.1.2 PROCESAMIENTO

El método cerámico es como se conoce a la forma de fabricación de los artículos cerámicos y se compone principalmente de tres etapas: preparación batch, formado y tratamiento térmico [3].

PREPARACION BATCH

El procesamiento de las cerámicas comienza con uno o más materiales cerámicos (polvos), uno o más líquidos, y uno o más aditivos especiales. Como el polvo inicial determina la calidad final del producto cerámico es necesario tener en cuenta parámetros importantes como los siguientes [2]:

1. Tamaño. Las partículas de tamaño pequeño (submicras) ayudan a una densificación más rápida y sinterizan a baja temperatura.
2. Distribución de tamaño. Un tamaño de partícula uniforme evita el desarrollo de granos largos con mínimo esfuerzo.
3. Forma. Partículas angulares y circulares son difíciles de empacar en un cuerpo uniforme. Si el empacado no es homogéneo resultará en defectos dentro del componente o material alimentado.

4. Estado de agregación. Agregados de partículas pequeñas sinterizan más rápidamente que las partículas mayores de los alrededores, provocando defectos.
5. Pureza. La pureza química y la estequiometría de los polvos cerámicos pueden influenciar los procesos de sinterización y densificación; un objetivo es producir polvos de alta pureza para seleccionar que aditivo puede ser introducido o agregado en sinterización o densificación.

Existe una gran variedad de técnicas que pueden emplearse en la síntesis de polvos y la selección de alguna de ellas debe considerar los parámetros anteriores y las características particulares del producto que se desea obtener.

Los aditivos utilizados se agrupan en siete clases [2]:

1. Medios líquidos o solventes.
2. Surfactantes.
3. Defloculantes.
4. Coagulantes.
5. Flocculantes o aglutinantes.
6. Plasticidas.
7. Lubricantes.

FORMADO

En esta etapa se produce un artículo intermedio que aún no tiene las características finales de una cerámica pero sí se aproxima ya a la forma y dimensiones deseadas. A este producto se le conoce en la terminología de las cerámicas como cuerpo verde o crudo [3].

La selección de una operación de formado para un producto en particular depende mucho del tamaño, forma, dimensiones, características microestructurales, niveles de reproducibilidad y consideraciones de capital y productividad. Otras consideraciones incluyen el tipo de superficie del material ya formado, los requerimientos del molde y de energía y la seguridad. Los métodos más utilizados en esta etapa son: prensado, extrusión y moldeo.

Prensado. El prensado es la compactación y formación simultánea de un polvo o material granular confinado en un molde rígido o flexible. El polvo alimentado en los prensados industriales es en forma de granos controlados que contienen aditivos. Por su productividad y capacidad para producir partes semejantes en tamaño y forma reduciendo

tolerancias y pérdidas, el prensado es el proceso de formado más utilizado. Los productos de este método incluyen una variedad de alúminas técnicas de grano fino y cerámicas ingenieriles como herramientas de corte y sensores refractarios [2,3,4]. Existen algunas variantes de este método como: prensado en seco, prensado en molde y prensado isostático.

Extrusión. Consiste en el formado de una sección transversal de material plástico cohesivo forzándolo a través de un molde rígido. Los pasos de la extrusión son: alimentación de material, consolidación y flujo del material alimentado en el tonel, flujo a través de un molde u orificio, flujo a través del tubo final de sección transversal constante y, por último, remoción. Una gran ventaja de este proceso es la posibilidad de incorporar fibras cerámicas para producir materiales compuestos y utilizar el proceso para dar una orientación preferente en el material. Para formas más complejas la extrusión es el método más conveniente y puede dar grandes cantidades de producción [2,4].

Moldeo. Este es un método para hacer formas complejas e irregulares. En el moldeo por inyección la mezcla es alimentada a un extrusor donde es prensado por un pistón a través de una cámara de inyección y dentro de un molde frío, aquí se endurece y después de un corto tiempo es removida. Con el moldeo por vaciado (casting) la eficiencia puede incrementarse por la eliminación parcial del líquido, concentrando los sólidos, o por la gelación, polimerización o cristalización de la fase matriz. El moldeo en barbotina se basa en el hecho de que cuando las partículas son cargadas eléctricamente se mantienen en suspensión en un líquido de composición constante, disminuyendo considerablemente el volumen de líquido requerido para convertir el polvo sólido en una masa fluida; la mezcla es introducida en un molde permeable de forma definida, y se separa el líquido aplicando una fuerza que puede ser presión, vacío o centrifuga [2,3,4].

TRATAMIENTO TERMICO

La siguiente etapa de fabricación de un material cerámico se conoce como sinterización o quema, porque el cuerpo verde se somete a altas temperaturas para aumentar la densidad y resistencia mecánica pero se disminuye la porosidad y la contracción lineal y volumétrica. Existen tres tipos de sinterización:

1. Sinterización en fase sólida, donde se produce la densificación por efecto de la difusión sólido – sólido,

2. Sinterización en fase líquida, donde aparece un fundido que provoca la densificación, y
3. Sinterización por reacción, donde una reacción química da origen a nuevas fases cementantes del cuerpo cerámico.

Los principales parámetros del proceso son las velocidades de calentamiento y enfriamiento, la temperatura de sinterización y el tiempo de reacción. En algunas ocasiones también es de importancia el control de la atmósfera [3,4].

1.2 CERAMICAS CON APLICACION EN BIOMATERIALES

Lo mejor para la reconstrucción del organismo es lo que él mismo produce, sin embargo no siempre lo hace con rapidez, por lo que es necesario el desarrollo de biomateriales que cumplan con los requisitos mínimos tomando en cuenta que deben estar en contacto directo con fluidos fisiológicos o tejidos biológicos, fuera o dentro del cuerpo humano, y que tienen la finalidad de reconstruir, promover la reconstrucción, sustituir o ayudar al buen funcionamiento de algún órgano o tejido.

Aún en la actualidad es difícil definir exactamente un biomaterial. Una definición que enfatiza el sentido de su uso para reemplazar y restaurar tejidos vivos y sus funciones expresa: "Un biomaterial es una sustancia farmacológica y sistemáticamente inerte diseñada para implantarse o incorporarse a un sistema vivo" (Park, 1984). Aquí se incluyen todos aquellos materiales que están en contacto con fluidos corporales, sin que estén necesariamente dentro del cuerpo, pero no aplica el sentido de "bio" en su forma original [5].

Otra más completa dice que "El término biomaterial se emplea para designar materiales extraños al receptor, de origen natural o artificial, los cuales son implantados en un organismo viviente para restaurar la morfología y/o funciones de tejidos y órganos alterados por trauma, malformaciones o enfermedades degenerativas. Su característica principal es que deben funcionar bajo condiciones biológicas. Se diferencian de los fármacos en que no limitan su principal objetivo terapéutico a un efecto químico en el organismo y no necesitan ser metabolizados para estar activos" (D. Muster, 1991) [6,7].

Los materiales de implantación (tabla 1.2) han evolucionado desde los metales de construcción como el oro, plata, platino, etc., hasta el uso de vidrio, bakelita, plásticos y polímeros como el acrílico. Se clasifican en cuatro tipos de materiales [5]:

- a) Metálicos. Principalmente aleaciones de titanio, acero inoxidable y aleaciones de cobalto.
- b) Poliméricos. Silicones, polimetilmetacrilato y polietileno entre otros.
- c) Cerámicos. Basados en carbón (vítreo o pirolítico) o de origen natural (hueso, cartilago, corales, colágeno, madera, etc).
- d) Composites. Combinan diferentes materiales para obtener mejores propiedades.

Tabla 1.2
Materiales para implantación [5].

Materiales	Ventajas	Desventajas	Ejemplos
Polímeros: Teflón Dacrón Nylon	Resiliencia Facilidad de fabricación Baja densidad	Bajo esfuerzo mecánico Degradación depende del tiempo	Suturas, arterias, venas, maxilofacial, nariz, mandíbula, dientes. Cementos
Metales: Aleaciones de titanio Vitallium	Alta resistencia al esfuerzo tensil Alta resistencia al medio Dúctiles	Baja biocompatibilidad Corrosión en medio fisiológico Alta densidad	Fijaciones ortopédicas: clavos, placas, etc. Implantes dentales
Cerámicas: Oxidos de aluminio Aluminatos de calcio Oxidos de titanio Carbonatos	Buena biocompatibilidad Resistencia a la corrosión Inerte Alta resistencia a la compresión	Baja resistencia al esfuerzo tensil Dificultad de fabricación Baja resistencia mecánica Alta densidad	Prótesis Dientes cerámicos Aparatos transcutáneos
Composites: Metal recubierto de cerámica Material recubierto de carbón	Buena biocompatibilidad Inerte Resistencia a la corrosión Alto esfuerzo tensil	Falta de consistencia de la fabricación del material	Válvulas de corazón Implantes de rodilla

El estudio completo de un biomaterial se dirige tanto a los fenómenos biológicos como físicos que se presentan debido a la interacción del material con los tejidos y los resultados clínicos visibles en el organismo. Cuando un material ajeno entra al organismo provoca en él reacciones que pueden afectar sus propiedades, por lo que se requiere de un estudio de biocompatibilidad para determinar su utilidad. La biocompatibilidad o coexistencia mutua entre un biomaterial y el ambiente fisiológico debe ser tal que ninguno tenga efectos indeseables sobre el otro y no se limita a la ausencia de reacciones tóxicas, sino al control permanente de las influencias implante – organismo. Además de no ser tóxico para los tejidos

no debe ser carcinógeno, mutagénico ni causar tumores, debe satisfacer las características de resistencia mecánica, dureza y forma y que sus productos de corrosión por el medio fisiológico no causen problemas secundarios o pérdidas en las propiedades del material. Otro punto importante es la biofuncionalidad o comportamiento del material dentro del organismo, donde se consideran factores como forma, uso, fatiga, fractura, fijación, reacciones tisulares, corrosión, etc. Entonces, las principales características de un biomaterial son [5,6]:

1. Aceptación o biocompatibilidad
2. No ser tóxico ni carcinógeno
3. Químicamente inerte y estable
4. Adecuado esfuerzo mecánico
5. Soporte a la fatiga
6. Diseño adecuado
7. Densidad y peso adecuados
8. Relativamente barato, reproducible y fácil de fabricar a gran escala

Las biocerámicas, o cerámicas para aplicaciones médicas, como implantes dentales y ortopédicos, representan una gran oportunidad para el futuro. Se pueden agrupar en tres categorías: inertes, de superficie activa y reabsorbibles. Las cerámicas inertes pueden ser implantadas en el organismo sin reacciones tóxicas, éstas incluyen las de base Si_3N_4 y las transformadas a partir de ZrO_2 o Al_2O_3 ; muchos de los materiales dentales, incluyendo las vitrocerámicas, pueden agruparse en esta categoría. Las cerámicas de superficie activa forman un enlace químico con el tejido que las rodea y lo estimulan a crecer, esto permite que el implante permanezca firme en su lugar y ayuda a prevenir recaídas o influjo de bacterias; ejemplos de éstas son la hidroxiapatita, las vitrocerámicas y el vidrio. La función de las cerámicas reabsorbibles es proveer de un espacio temporal que el organismo pueda reemplazar gradualmente. Estas se utilizan en tratamientos maxilofaciales, periodontales, como tendones artificiales, como compuesto óseo y para mantener espacios entre vértebras. Las cerámicas de fosfato trisódico, sales de fosfato de calcio y compuestos de carbono-ácido poliláctico pertenecen a este grupo [2].

Los biomateriales empleados en funciones restaurativas del cuerpo humano, especialmente las óseas, deben de cumplir ciertos requisitos, como ser inductores del proceso de formación del hueso y asegurar su resistencia biomecánica mientras se produce. Estas

exigencias se pueden sintetizar en biocompatibilidad y biofuncionalidad. Ese proceso de formación del hueso, conocido como osteogénesis, ocurre en dos etapas: la primera es la formación del cartílago y la segunda es la osificación en la cual se depositan los cristales de hidroxiapatita y fosfatos de calcio sobre fibras de colágeno formando huesos compactos o porosos según sea el caso [8].

Los progresos en el campo de la bioingeniería han dado como resultado nuevos biomateriales y en particular las cerámicas de fosfato de calcio han recibido máxima atención dada su buena biocompatibilidad. Los avances continuos en el campo de los biomateriales de fosfato de calcio han producido resultados espectaculares en cuanto a su capacidad para estimular la osteogénesis y su biocompatibilidad. Sin embargo, la naturaleza y grado de respuesta del tejido óseo huésped parecen depender de las características de los materiales: composición química, textura de la superficie, porosidad y densidad, así como del tamaño y la forma. En la última década la hidroxiapatita ha tenido gran atención debido a su biocompatibilidad y a la posibilidad de obtenerla de diversas fuentes y en diferentes formas como bloques o gránulos de diámetros variados.

1.3 LOS FOSFATOS Y SU IMPORTANCIA

Los fosfatos existen comúnmente en la corteza de la tierra, como compuestos de calcio y de ácido ortofosfórico (H_3PO_4), este último se deriva del óxido de fósforo pentavalente. El fósforo promedia 1180 ppm en la corteza de la tierra, y esto lo ubica como el undécimo elemento más frecuente. La naturaleza se ha aprovechado de los aspectos multicopistas de la conducta química del fósforo, que es indispensable para la vida, los compuestos orgánicos fosfatados del ADN (ácido desoxirribonucleico) son la columna del código genético en células vivientes, y el ATP (adenosín trifosfato) advierte las conversiones de energía en estas células [9,10].

Los materiales de fosfato de calcio son conocidos como los materiales más biocompatibles para reemplazar tejidos. La tabla 1.3 muestra los compuestos fosfatados que son de principal interés como biomateriales o como precursores de ellos. El principal interés de los materiales de fosfato de calcio viene del hecho de que, desde un punto de vista químico,

son cercanos a la parte mineral de los tejidos calcificados (huesos y dientes). La estructura de este mineral se representa idealmente como hidroxiapatita [7,11,12].

Tabla 1.3
Sales de fosfato con aplicación en biomateriales [12,13].

Compuesto	Abreviatura	Fórmula	Radio atómico Ca/P	Grupo espacial
Fosfato monocalcico monohidratado	MCPM	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$	-	P1
Fosfato monocalcico anhidro	MCPA	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	-	P1
Fosfato tetracalcico	TetCP	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	-	P2 ₁
Fosfato dicalcico dihidratado	DCPD	$\text{Ca}(\text{HPO}_4)2\text{H}_2\text{O}$	1.00	Ia
Fosfato dicalcico anhidro	DCPA	$\text{Ca}(\text{HPO}_4)$	1.00	P1
Fosfato octacalcico	OCP	$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_32.5\text{H}_2\text{O}$	1.33	P1
β -fosfato tricalcico	TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1.50	R3c
Hidroxiapatita	HA	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1.67	P6 ₃ /m

Además de las características que da la biocompatibilidad a los materiales de fosfato de calcio, presentan otra propiedad que los hace superiores con respecto a otras biocerámicas: son bioactivos, es decir, cuando se disuelven no causan reacciones desfavorables en el tejido que los rodea, como en el caso del fosfato tricalcico biodegradable; o el material permanece en el sitio de implantación y es capaz de unirse al tejido como la pobremente soluble hidroxiapatita que influencia positivamente la formación de hueso [4,7]. Por su bioactividad, biocompatibilidad y osteogénesis los materiales de fosfato de calcio son de gran interés y utilidad en las siguientes aplicaciones: [14]

- reparaciones periodontales
- sustitución dental
- reconstrucción de crestas alveolares
- cirugía del oído medio
- cirugía de la espina

- cirugía maxilofacial
- relleno de espacios causados por trauma o enfermedad

La aplicación de cerámicas de fosfato de calcio como posibles sustitutos de hueso ha sido investigada, inicialmente no eran reabsorbibles, pero si biocompatibles, y permitían el crecimiento de tejido óseo en el interior de sus poros. Esta propiedad bioactiva depende del intercambio iónico con el hueso huésped y los fluidos orgánicos, ya que en su proceso de degradación son capaces de liberar iones como Ca^{+2} y PO_4^{-3} y difundirse localmente estimulando la osteogénesis (osteinducción), permitiendo la colonización ósea dentro de sus poros (osteoconducción). La interfase implante hueso sufre una proliferación de células mesenquimáticas, después el tejido óseo trabecular rodea y sustituye progresivamente al material implantado sufriendo una remodelación y mostrando por último características morfológicas y estructurales similares a las normales, con estructura cristalina similar a la del mineral del hueso y unido biológicamente a éste [12].

Fosfato de diamonio. A pesar de que su mayor campo de aplicación es como fertilizante por sus características nutrientes, también juega un papel importante como precursor de materiales de fosfato de calcio. En la tabla 1.4 se muestran sus propiedades, es una sal higroscópica, que sublima a altas temperaturas, pero tiene una alta solubilidad por lo que es adecuado para trabajarlo en sistemas acuosos, como es el caso de los métodos hidrotermales, aunque debe considerarse también que tiene un pH básico y puede ser un agente corrosivo [15].

Tabla 1.4
Propiedades del fosfato de diamonio.

Propiedades	Valores
Formula	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
Peso molecular	132.05 g/mol
Color y forma	Color variable desde blanco (cristal) hasta café (granular)
Densidad	912 kg/m^3
Solubilidad	58g/100ml H_2O
Humedad crítica relativa	82.8% (a 30° C)
Acidez equivalente a CaCO_3	69
Índice de salinidad	29.2
Cristalografía	Sistema monoclinico
Parámetros de red	$a = 10.735, b = 6.689, c = 8.000; \beta = 109.72$
Grupo espacial	P21/c

Se tiene conocimiento de trabajos realizados en el área de síntesis de hidroxiapatita donde emplean con buenos resultados al fosfato de diamonio como uno de los precursores en diversos mecanismos de reacción, tal es el caso de Ioku, Somiya y Yoshimura (1989), Lin (1994), Sivakumar, Sampath, Shantha y Rao (1996) y Kivrak y Tas (1998).

1.4 CALCITA

Reciben este nombre el grupo de carbonatos con forma cristalina similar y segmento rombohedral como la dolomita, magnesita, siderita, rodocrosita y smithsonita. Las formas comunes son el rombohedro fundamental, el rombohedro plano y el escalenohedro. La calcita está compuesta principalmente de carbonato de calcio (CaCO_3), y al someterse a calcinación se descompone en dióxido de carbono (CO_2) y óxido de calcio (CaO).

Cuando los grupos carbonato divalentes están combinados con cationes divalentes tales que la relación de radios dicta la coordinación 6, resultan estructuras de geometría sencilla. En esta estructura, que podemos llamar tipo calcita alternan las capas de cationes metálicos con los aniones carbonato. La calcita puede ser imaginada como si tuviera un tipo distorsionado de estructura de cloruro sódico, en la cual, los iones sodio estuviesen remplazados por el calcio y los iones cloro por los grupos carbonato. Cada ion calcio está coordinado a seis iones oxígeno y cada oxígeno está coordinado a dos iones calcio así como al ion carbono central de los grupos carbonato.

Aunque en el ion carbonato el enlace carbono – oxígeno es muy fuerte y covalente en parte, los enlaces que lo unen a los iones metálicos son iónicos simplemente y las propiedades de cada uno de los miembros del grupo de la calcita dependen en una gran parte de los iones metálicos. Así el peso específico de la mayoría de los miembros del grupo es proporcional al peso atómico del catión [16].

1.4.1 PROPIEDADES

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Generalmente, la calcita se presenta en cristales o agregados granulados finos o gruesos. También en masas granuladas finas a compactas, terrosas y en forma estalactítica. Exhibe una cristalografía hexagonal-R; $32/m$, con cristales de hábitos extremadamente

variados, generalmente muy complicados. Han sido descritas más de 300 formas simples distintas, pero sobresalen tres hábitos importantes [16]:

1. Prismático (en prismas cortos o largos); en él las caras del prisma están bien desarrolladas y terminan con el pinacoide básico o con rombohedro.
2. Romboédrico, en el que predominan las formas romboédricas, tanto las obtusas como las agudas.
3. Escalenoédrico, en el cual predominan los escalenoedros, frecuentemente con caras de prisma y truncaduras romboédricas.

Se han hallado todas las variaciones y combinaciones posibles de estos tres tipos. Por otra parte, algunas de sus propiedades físicas se muestran a continuación:

- ✓ Rombohedro perfecto con ángulo de 75° entre caras
- ✓ Frecuentemente en pares paralelos
- ✓ En la mayoría de las fases cristalinas tiene una dureza de 3
- ✓ Densidad relativa de 2.72
- ✓ Lustre vítreo, pero algunas variedades son de color terroso opaco
- ✓ Generalmente blanco o incoloro pero puede ser gris, rojo, amarillo, verde o azul. Ciertas impurezas son de color café o negro, por esto el color no es útil como criterio de identificación.
- ✓ La calcita clara incolora se utiliza para prismas ópticos por su marcada doble refracción (poder de dividir un haz de luz que lo atraviese en dos haces separados).

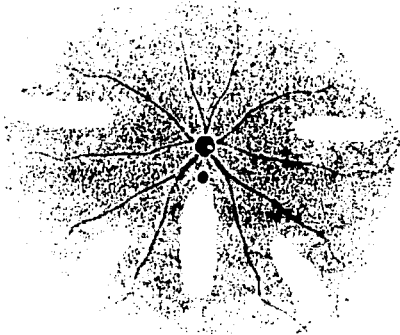
1.4.2 VARIEDADES

La calcita es un importante mineral de formación rocosa por ser casi el único constituyente en la piedra caliza que cubre cientos de kilómetros cuadrados de la superficie terrestre y en algunos sitios cientos de metros de espesor. Cuando la piedra caliza se somete a grandes presiones dentro de la tierra puede recrystalizar, formando mármol. El mármol difiere de la calcita en textura, generalmente es blanco, algunas variedades pueden ser rojas amarillas, azules o negras y se usan con propósitos ornamentales. Por otra parte, los peces y las conchas de animales marinos segregan CaCO_3 al agua de mar, desde épocas muy remotas y hasta la

fecha. Esas conchas se acumulan en el piso marino y se compactan para formar un gran espesor de piedra caliza [16].

La *mellita Eduardobarrosoi sp nov.* En el género de los invertebrados marinos existen organismos que como parte fundamental de su desarrollo realizan síntesis de carbonato de calcio para constituir su esqueleto. En la clase equinoidea, los erizos y las estrellas de mar son organismos representativos de estas cualidades. La especie taxonómica *mellita Eduardobarrosoi sp nov* se muestra en la figura 1.1. Comúnmente llamada estrella de mar, pertenece al género *mellita*, de la familia *mellitidae*, del orden *Clypeasteroidea*, clase equinoideo, del phylum *Echinoidermata* [Gosner, 1982. Hyman 1955]. Se distribuye en la costa pacífico sur de México, Playa Encantada, Guerrero, Gro., Playa del Revolcadero, Acapulco, Gro., Playa San Benito, Tapachula, Chis. (en el límite con Guatemala) y en la costa chica del Estado de Veracruz; crece en un ambiente poco profundo y cercano a la playa, tiene forma de disco con cinco perforaciones largas (lúnulas), de coloración amarillo-café a oro ocre con verde, puede tener un diámetro de 115 mm se compone principalmente de carbonato de calcio en fase de calcita, y presenta una morfología donde se pueden observar poros del orden de 100-200 μm y otros de 10-50 μm interconectados entre sí. Estas características le brindan especial interés como precursor potencial para generar los elementos necesarios para la obtención de fosfatos de calcio y en un estudio anterior (Araiza 1994) se realizó la valoración *in vivo* de su capacidad como biomaterial [17].

a



b



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 1.1 *Mellita Eduardobarrosoi sp. Nov.* a) vista dorsal b) vista lateral

1.5 HIDROXIAPATITA

Se denomina apatita a la familia de compuestos en un intervalo de composición, con estructura similar, características de sistema hexagonal y grupo espacial $P6_3/m$. La apatita es un mineral común en las rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias, cuya fórmula general es $A_{10}(BO_4)_6X_2$, donde A puede ser: Ca, Sr, Ba, Pb, Cd y otras tierras raras; BO_4 es PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , SiO_4^{4-} , AsO_4^{3-} , CO_3^{2-} ; y X es OH^- , Cl^- , F^- , CO_3^{2-} , y cuyo mayor componente es el fósforo. Sus propiedades se presentan en la tabla 1.5 [18,19,20].

Tabla 1.5
Propiedades físicas y químicas de la hidroxiapatita sintética [20].

Propiedades	Valores	Comentarios
Fórmula	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	Varía su composición de acuerdo a la forma de preparación
Grupo espacial	$P6_3/m$ (hexagonal) $P2_1/b$ (monoclínico)	La transición de monoclinico a hexagonal puede ocurrir a 200 °C
Parámetros de red	$a = 9.41-9.44 \text{ \AA}$ $c = 6.84-6.94 \text{ \AA}$	Grandes variaciones entre la HAp obtenida por el método húmedo
Densidad teórica	3.16 g/cm^3	Varía con la composición
Dureza de Moh	$3(CO_3\text{-Ap})$ $5(HAp)$	El agua y CO_3 en la red de Ap reduce su dureza
Capacidad calorífica	180.16 cal/K.mol a 298.15	La HAp de proceso húmedo seguida de calcinado a 1100°C
Coefficiente de expansión térmica	$11.14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	La HAp de proceso húmedo no se expande linealmente
Punto de fusión	1614 °C	
Energía superficial	$S(001)=95 \pm 25 \text{ MPa}$ $S(100)=480 \pm 30 \text{ MPa}$	
Coefficiente de rigidez	$C11=1.434$, $C33=1.805$ $C44=0.415$, $C12=0.445$ $C13=0.575$, $C66=0.495$	
Constante dieléctrica	7.40-10.47	Varía con la composición
Índice de refracción	$n_w = 1.649-1.651$, $n_c = 1.642-1.644$	
Frecuencia óptica	2.71 ($//c$) 2.69 ($\perp c$)	Varía con la composición

La figura 1.2 muestra la estructura atómica de la hidroxiapatita, proyectada desde el eje c, en el plano basal. Se observa que los iones hidroxilo se sitúan en las esquinas, con intervalos equidistantes a lo largo de columnas perpendiculares al plano y paralelas al eje c. Seis de los

10 iones calcio en la celda unitaria están asociados con los hidroxilos en esas columnas perpendiculares, resultando en fuertes interacciones entre ellos.

La razón ideal Ca/P de la hidroxiapatita es 10/6 (1.67) de acuerdo con la relación de átomos en su fórmula y la densidad calculada es de 3.219 g/mL. Es interesante notar que la sustitución de OH por F proporciona gran estabilidad estructural, debido a que el F tiene mayor coordinación con el calcio cercano que el hidroxilo; esta es una de las razones para la resistencia a la caries dental [5].

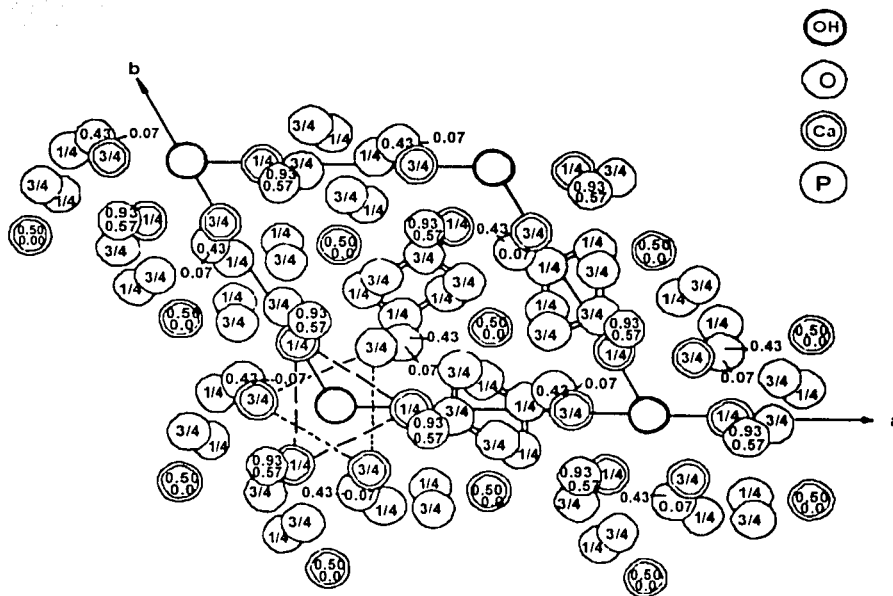


Figura 1.2 Estructura de la hidroxiapatita proyectada sobre el eje c en el plano basal.

1.5.1 LA HIDROXIAPATITA COMO BIOMATERIAL

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En los sistemas biológicos la apatita es el constituyente principal de huesos y dientes, peces calcificados y algunas conchas; también es uno de los mayores componentes de los

cálculos (calcificaciones patológicas). Por difracción de rayos X (DRX) se sabe que los esmaltes de dientes y huesos contienen apatitas, básicamente hidroxiapatita (HAp) además de otros constituyentes menores [18].

La HAp es un buen material para emplearse en la sustitución de tejidos duros debido a que sus propiedades químicas y cristalográficas son semejantes a las propiedades de huesos y dientes humanos. De hecho, la HAp es el componente principal de éstos (figura 1.3) por lo que se presenta como un material superior con grandes aplicaciones clínicas, principalmente en el campo de la ortopedia, por su bioactividad, la cual favorece el crecimiento óseo en su superficie, pero su aplicación se restringe a regiones de poco esfuerzo del esqueleto debido a su menor resistencia y a la baja dureza del material [5,8,18].

Composición de la matriz ósea

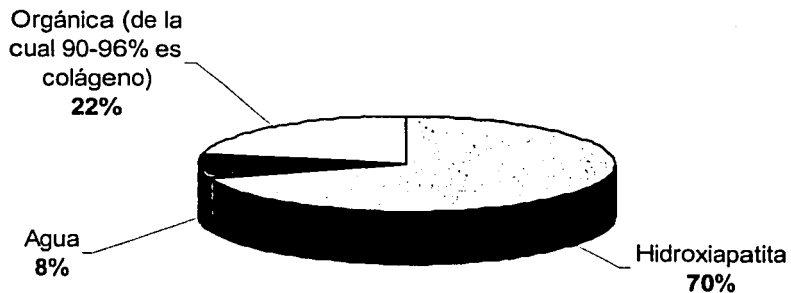


Figura 1.3 Gráfico donde se muestran los porcentajes de los diferentes componentes del hueso.

El problema de rellenar defectos óseos (resecciones quirúrgicas, pérdidas traumáticas, dificultad de osificación en edades avanzadas, enfermedades periodontales, etc.), puede ser resuelto con el uso de determinados biomateriales que actúen como sustitutos de los injertos óseos. La morfología y las propiedades del hueso natural sirve como estándar para el sustituto óseo ideal [7,19].

La cirugía ortopédica y maxilo-facial necesita realizar en muchas ocasiones resecciones masivas de tejido óseo, esto obliga irremediabilmente a dejar cavidades óseas extensas debilitadas por la pérdida del hueso resecado. Para evitar complicaciones como fracturas, osteoporosis, etc., se recurre a la colocación de injertos óseos. La colocación de autoinjertos tiene las limitaciones propias del paciente, no siendo suficiente para rellenar cavidades extensas. Por otra parte, la utilización del autoinjerto está ciertamente desacreditada debido al alto índice de reacciones de hipersensibilidad que se pueden producir. Estos hechos han favorecido que en la actualidad se estudie la posibilidad de utilizar materiales inorgánicos similares a la matriz ósea, especialmente la hidroxiapatita como materiales de sustitución ósea. No obstante, la respuesta ósea de las cerámicas de fosfato de calcio depende directamente de la naturaleza exacta de cada cerámica [8].

El hueso tiene una gran área superficial por unidad de volumen, otros parámetros que juegan un importante rol en la incorporación del implante dependen de el tamaño de la superficie específica. El crecimiento óseo óptimo requiere un volumen específico de poro y una interconexión de poros donde el fluido extracelular pueda difundirse a través de la masa del implante. Este es un prerrequisito para la penetración celular y el crecimiento de hueso. Un gran volumen total de poro y una solubilidad limitada soportan la interacción tejido - implante porque el proceso inicial de adaptación del implante al medio es un intercambio iónico [7,8,20].

Se utilizan dos tipos de cerámicas bioactivas: las no biodegradables como la hidroxiapatita y las biodegradables como el fosfato tricálcico. En el caso de las no biodegradables la composición es diseñada tal que la superficie establezca un enlace químico entre tejidos e implante. Los materiales totalmente biodegradables tienen composiciones que contienen únicamente elementos que son fácilmente procesados por el metabolismo y con el tiempo son reabsorbidos por el organismo y reemplazados por tejidos [7].

La hidroxiapatita es de gran importancia comercial y no comercial por sus aplicaciones médicas y dentales, cubiertas dentales e implantes ortopédicos.

1.5.2 METODOS DE SINTESIS DE LA HIDROXIAPATITA

Las apatitas sintéticas se preparan a partir de diferentes concentraciones y tipos de elementos. Los polvos de HAp pueden ser sintetizados por varios métodos y sus características cantidad y tipo de sustitución dependen de cual de ellos se utilice.

En 1851 se realizó la primera síntesis de HAp, haciendo pasar vapor de tricloruro de fósforo sobre cal viva (CaO). A partir de entonces se han generado una gran cantidad de métodos de preparación, cada uno con sus respectivas ventajas y desventajas, como se exponen en la tabla 1.6. Actualmente se consideran tres métodos de síntesis como los principales: proceso seco, proceso húmedo (por precipitación o hidrólisis), y proceso hidrotermal [21,22,23].

METODO EN ESTADO SOLIDO

La reacción se lleva a cabo en estado sólido a alta temperatura. Generalmente se usa para procesar polvos cerámicos y para estudiar la estabilidad de fases. El producto obtenido por esta vía es de forma irregular, de cristales largos y heterogéneos en composición debido a la reacción incompleta por los pequeños coeficientes de difusión de los iones en los sólidos [21,22].

METODO POR VIA HUMEDA

Es el más frecuente debido a su relativamente fácil conducción pues las reacciones son en solución acuosa y a bajas temperaturas. El producto obtenido por este método posee una gran área superficial y una partícula de tamaño fino, no son estequiométricos y tienen baja cristalinidad, dependen de factores como el pH, tiempo de envejecimiento, temperatura, tipo y concentración de los reactivos y la presencia de otros iones [21,22].

METODO HIDROTERMAL

El método hidrotermal tiene prioridad sobre los otros métodos en la síntesis de polvos cerámicos ideales, debido a los efectos del fluido hidrotermal sobre los materiales sólidos [22,23].

Se le llama reacción hidrotermal a la que ocurre a temperaturas mayores de 100° C y presiones arriba de 1 atmósfera, en soluciones acuosas y en un sistema cerrado, y fluido hidrotermal a las soluciones, vapor y fluidos supercríticos con altas temperaturas y presiones. En la naturaleza este tipo de reacciones juega un importante papel en la existencia y formación de muchos minerales, debido a la acción que establece sobre los sólidos. Esta se clasifica en cuatro formas, según el grado de la interacción, física o química, que se presente [21]:

1. Medio de transferencia. El fluido hidrotermal físicamente transfiere calor, presión y energía mecánica al material sólido. Esta acción puede ser aplicada a erosión, maquinado, abrasión de direcciones limitadas o para formado cuando se aplica isostáticamente.
2. Adsorbente. El fluido hidrotermal o uno de sus componentes es adsorbido y/o desorbido en la superficie de los sólidos. Estos procesos aceleran la difusión y la reacción en la superficie, por lo que es muy importante en catálisis, dispersión, cristalización, sinterizado, intercambio iónico, etc.
3. Disolvente. El fluido hidrotermal puede disolver uno o más componentes de los materiales sólidos para formar clusters moleculares, y/o especies iónicas incluyendo complejos, y transportarlos grandes distancias. Los componentes disueltos pueden precipitarse en reacciones inversas. Entonces, la acción promueve el reordenamiento de especies iónicas a través de disolución y precipitación. Esta acción puede aplicarse en síntesis, extracción, crecimiento, modificación, degradación y corrosión de materiales sólidos.
4. Reactante. El fluido hidrotermal puede reaccionar con sólidos para formar otros productos sólidos como hidratos, hidróxidos, óxidos, hidruros, etc. Esta acción se relaciona con la hidratación de cementos, la síntesis de materiales, y la corrosión de los mismos.

Por sus características, este proceso puede ser utilizado en vez de técnicas de solución, pues involucra alta energía, procesamiento acelerado y mejor acceso al equilibrio. De él se obtiene un producto con mejor cristalizado, aceleración, corrosión y degradación [21,24].

Por todo lo anterior se considera como el método más conveniente para preparar polvos finos, con cristalinidad, composición, tamaño y forma controlados, características importantes para una cerámica [21,22,23].

Tabla 1.6
Métodos de preparación de hidroapatita [19,21].

Método	Ventajas	Desventajas
Método seco	Método convencional de reacción en estado sólido a alta temperatura. Generalmente se usa para procesar polvos cerámicos y para estudiar la estabilidad de fases	El producto es de forma irregular, largos y heterogéneos en composición debido a la reacción incompleta por los pequeños coeficientes de difusión de los iones en sólidos
Por vía húmeda	Es el más frecuente debido a su relativamente fácil conducción pues las reacciones son en solución acuosa y a bajas temperaturas (precipitación de mezclas en solución acuosa o hidrólisis de fosfatos de calcio). Los polvos obtenidos por este método poseen una gran área superficial y una partícula de tamaño fino.	No son estequiométricos (deficientes de calcio) y tienen baja cristalinidad, dependen de factores como el pH, tiempo de envejecimiento, temperatura, tipo y concentración de los reactivos y la presencia de otros iones, algunos de los cuales inhiben (como Mg^{2+} , citrato y pirofosfato) mientras que otros facilitan (como F^- o CO_3^{2-}). El producto no parece apropiado para cerámicas por su pobre cristalizado, inhomogeneidad de composición y forma irregular.
Proceso hidrotermal	El producto tiene morfología y composición controladas, tamaño de partícula pequeño, alta pureza, homogeneidad, alta cristalinidad, es anhidro y no requieren calcinación. Es de bajo costo.	Emplea temperaturas mayores de $100^\circ C$ y presión por arriba de la atmosférica. El producto requiere tratamiento térmico para llegar a la fase cerámica
De sales fundidas.	El crecimiento es a partir de una mezcla de sales fundidas, en proporción estequiométrica, a altas temperaturas.	Los cristales son severamente deformados (alargados) por los largos gradientes de temperatura durante el crecimiento.
Crecimiento en flujo.	Excelente si se parte de flujos de CaF_2 , $CaCl_2$ y $Ca(OH)_2$, mezclado con iniciador (polvo de HAp) pues reduce la temperatura del anterior y sus efectos.	Difícil de trabajar.
Sol-gel	Los procesos de solución-gelación (sol-gel) han sido estudiados por muchos años. Los materiales de sol-gel pueden ser tanto de naturaleza orgánica como inorgánica.	Tiene aplicaciones muy especializadas como películas finas para usos estructurales y electrónicos. Un problema adicional es que la cantidad de cerámica obtenida del precursor inicial es mínima.

2. TECNICAS DE CARACTERIZACION

Como consecuencia de la necesidad de entender con mayor profundidad las características microestructurales y químicoelementales de los materiales, que permitan definir sus propiedades y posibles aplicaciones, se han generado modernas técnicas de caracterización. A continuación se presentan de forma general la microscopía electrónica de barrido y de transmisión, la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier y la difracción de rayos X.

2.1 MICROSCOPIA ELECTRONICA

La curiosidad del hombre por conocer las partes que componen los objetos y entender su naturaleza, principalmente a nivel microscópico, lo ha llevado a desarrollar instrumentos que le permitan ir más allá de la detección del ojo humano, que puede considerarse como el primer instrumento de detección con que cuenta, pues funciona como un complejo aparato óptico. El ojo humano solo alcanza una resolución aproximada de 0.1 mm, por lo que los objetos separados por una distancia menor no se pueden distinguir a simple vista, además, solo detecta la luz visible, que corresponde a un rango muy limitado del espectro electromagnético y no permite formar imágenes en el infrarrojo, el ultravioleta y mucho menos en la frecuencia de rayos X. Para instrumentos ópticos, la resolución se considera como la mínima distancia de separación entre dos objetos, en la cual aparecen todavía diferenciados. Si la distancia entre esos dos objetos es menor que la resolución, entonces aparecerá como una sola mancha difusa [26,27].

En 1878 Ernst Abbe anunció que el microscopio óptico había alcanzado su límite de resolución (200-300 nm) y que este no podría incrementarse aún perfeccionando las lentes. Hizo notar la necesidad de una nueva forma de radiación con longitud de onda más pequeña, lo cual daría origen a un microscopio diferente del óptico. Con el desarrollo de los conceptos cuánticos, y una vez establecido el carácter ondulatorio, uno de los principios fundamentales en el diseño del microscopio electrónico reafirma la dualidad onda partícula que existe en la naturaleza, algunos investigadores llegaron al desarrollo de microscopios basados en electrones en vez de luz. Así se llegó a obtener una resolución de $1\text{nm}-1\text{Å}$, permitiendo

observar detalles a niveles atómicos y por debajo de ellos, sin embargo, se ve limitada por factores como la difracción, el ruido y los diferentes tipos de aberraciones (astigmatismo, esférica, cromática, coma, curvatura de campo) que se presentan en las lentes y que deben eliminarse al máximo para tener equipos con más alta resolución [26,27,28].

A diferencia del microscopio óptico, que emplea lentes de vidrio para enfocar la luz, el microscopio electrónico emplea campos magnéticos o bobinas, pues los electrones son partículas cargadas. Estos dispositivos diseñados para dirigir y enfocar los haces electrónicos obedecen las leyes de la óptica desarrollada para las lentes de vidrio y por eso reciben el nombre de lentes electromagnéticas. Se dividen en dos tipos:

1. Lentes electrostáticas. Es el caso del cañón de electrones del microscopio, se compone de placas mantenidas a diferente potencial, esta diferencia acelerará cualquier partícula cargada de un lado a otro según su carga, las placas tienen un orificio al centro que permite el paso de estas y la curvatura del campo eléctrico provoca una acción de enfoque.
2. Lentes electromagnéticas. Se aprovecha el hecho de que una partícula cargada que viaja dentro de un campo electromagnético experimenta una fuerza perpendicular al plano formado por la dirección de movimiento y la dirección del campo magnético, que impulsa al electrón hacia el eje óptico.

La analogía de estos dispositivos con las lentes de vidrio es perfecta, aunque en el caso de lentes electromagnéticas solo se emplean convergentes, mientras que en el óptico hay convergentes y divergentes [26,28].

Otras dos diferencias fundamentales entre el microscopio electrónico y el óptico son que la columna del primero debe estar a vacío de al menos 10^{-7} Torr, puesto que el haz electrónico no puede recorrer grandes distancias en medio gaseoso sin que las moléculas de gas lo dispersen y reduzcan su energía; y que el enfoque y la amplificación se realizan al cambiar la corriente de las bobinas, mientras que en el óptico se realiza cambiando la posición del objetivo por medio del revólver [29].

Ahora bien, el proceso de formación de las imágenes en el microscopio electrónico es igual que en el óptico (figura 2.1):

- El sistema de lentes que está cerca del objeto recibe el nombre de objetivo y el que se encuentra donde se coloca el ojo del observador se llama ocular.

- El objetivo forma una imagen real, invertida y aumentada del objeto, la cual reside en el espacio sobre el plano focal de la lente ocular.
- Los rayos que divergen de cada punto de la imagen emergerán de ocular paralelos.
- El poder de aumento del sistema es el producto del aumento lineal transversal del objetivo y del aumento angular del ocular: $PA = (M_{To})(M_{Ac})$.

Y comprender la similitud entre ambos procesos hizo posible su rápido desarrollo [26].

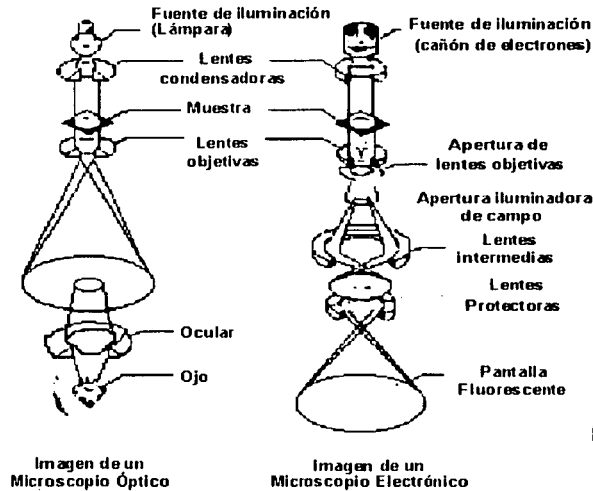


Figura 2.1 Formación de imágenes del microscopio óptico y del microscopio electrónico.

Interacción del haz con la muestra. Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales, como se observa en la figura 2.2, las cuales permiten hacer una caracterización estructural y química de ésta.

Los electrones retrodispersados dan información sobre la superficie de la muestra y permiten obtener una imagen topográfica de ella. Son aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50 electronvoltios, y que provienen en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones, con una profundidad que puede alcanzar hasta centenas de nanómetros, es decir, varias capas atómicas por debajo de la superficie (alrededor de 0,3 veces la profundidad de penetración del haz incidente),

dependiendo de la energía del haz y del número atómico (Z) medio de la zona de interacción (figura 2.3). La intensidad de la señal, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material (a mayor número atómico mayor intensidad), por lo que las zonas con menor Z se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico, permitiendo distinguir entre las fases de un material con diferente composición química [26,29].

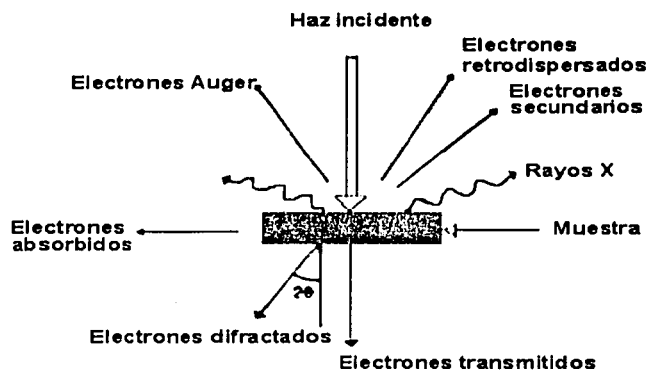


Figura 2.2 Señales producidas por la interacción del haz electrónico con la

Los electrones secundarios son la señal que se emplea normalmente para obtener una imagen de la muestra, ya que proporcionan información acerca de su superficie y permiten formar una imagen más real del objeto en estudio. Se considera un electrón secundario aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 electronvoltios. Sólo aquellos electrones que están muy próximos a la superficie tienen alguna probabilidad de escapar del material y llegar al detector, debido a que tienen una baja energía y en su viaje hacia el exterior de la muestra la van perdiendo por las diferentes interacciones, de forma que la señal de secundarios proviene de la misma superficie y de una zona muy pequeña por debajo de ella, en torno a unos pocos nanómetros (figura 2.3) [26,29].

Los electrones absorbidos arrojan información acerca de la resistividad o conductividad eléctrica de la muestra, pues sufren choques e interacciones en el interior de la misma [28].

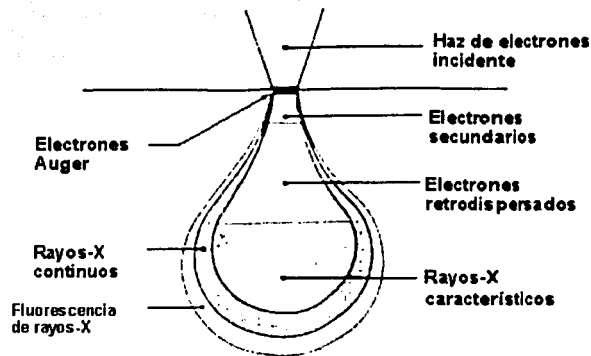


Figura 2.3 Profundidad del haz electrónico

Los electrones Auger y los rayos X característicos dependen de la composición química de la muestra y permiten hacer un análisis químico elemental, cualitativo y cuantitativo, de una o varias regiones de ella. Además se puede observar gráficamente la distribución de los elementos en una zona determinada por medio de los rayos X característicos en una aplicación que se conoce como mapeo químico [26].

Otros electrones atraviesan la muestra y proporcionan información acerca de su estructura interna, estos son los electrones transmitidos y los electrones difractados. En el primer caso se consideran aquellos que pasan a través de la muestra sin ser desviados de su dirección incidente, mientras que los segundos si son desviados. Así también los electrones difractados son de dos tipos: los que se dispersan inelásticamente y los que se dispersan elásticamente según pierdan o no parte de su energía al momento de interactuar con la muestra [26].

El análisis de cada una de las señales producidas permite hacer una caracterización completa de la muestra, por lo que un microscopio electrónico equipado con los detectores adecuados es un poderoso instrumento de análisis.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.1.1 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO DE BAJO VACIO (LV-SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento muy útil para la observación y análisis de las características microestructurales, morfológicas y topográficas de objetos sólidos. La razón principal de su utilidad es la alta resolución que ofrece, que va del orden de 5nm (50 Å) en instrumentos comerciales o hasta 2.5nm (25 Å) en instrumentos de investigación avanzada [26,28].

Otra característica importante es la apariencia tridimensional de la imagen, pues su profundidad de foco es mucho mayor que en un microscopio óptico y permite observar hasta los detalles más profundos de la muestra, lo cual provee de mucha información, además de ser capaz de examinar objetos a muy bajas ampliaciones y permitir movimientos en los tres ejes del espacio lo mismo que las inclinaciones y los giros [26,28].

Su funcionamiento consiste en barrer la muestra con un haz de sección transversal pequeña y de alta energía para generar una imagen punto a punto de ella. Los electrones emitidos en un punto, secundarios o retrodispersados, son recolectados por los detectores apropiados y se utilizan para modular la polarización de la rejilla de un tubo de rayos catódicos (monitor de televisión). Como la operación se repite varias veces hasta barrer toda la muestra, la imagen es un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficie de ésta y representará sus características topográficas [26].

Los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido se muestran en la figura 2.4 y se describen a continuación. Un cañón de electrones con un filamento situado en la parte superior de la columna del microscopio que actúa como emisor o fuente de iluminación. Se utilizan principalmente tres tipos de filamentos: de tungsteno, de hexaboruro de lantano (LaB_6), y de emisión de campo. Los dos primeros deben someterse a temperaturas de 1900 y 2700° K y vacío de hasta 10^{-7} Torr para emitir electrones y tienen una vida promedio de 50 y 500 horas respectivamente mientras que el tercero lo hace por varios años a temperatura ambiente, en vacío de 10^{-12} Torr, debido a que el campo eléctrico de la punta es muy intenso [30].

El sistema de tres lentes condensadoras electromagnéticas sirve para acelerar los electrones producidos por el filamento, reducirlos a un haz electrónico de diámetro pequeño y enfocarlos sobre la superficie del objeto en una trama cuadrada, para que el conjunto de

bobinas de barrido que se encuentra en la lente condensadora final o lente objetiva haga recorrer el haz de electrones ya enfocado por la superficie de la muestra. La cámara de la muestra, situada en la base de la columna, está en línea con el haz electrónico y la abertura final, que debe estar limpia y alineada para mejorar la resolución, limita la divergencia del haz de electrones sobre la superficie del objeto.

Cuenta también con uno o varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica, que pueda observarse en forma de imágenes en un monitor de TV, fotografía, espectro de elementos, etc. Y por último, una salida conectada a una o varias bombas difusoras, diferentes para la columna y la cámara de la muestra, que producen el vacío necesario para que el conjunto funcione adecuadamente [27,28,29].

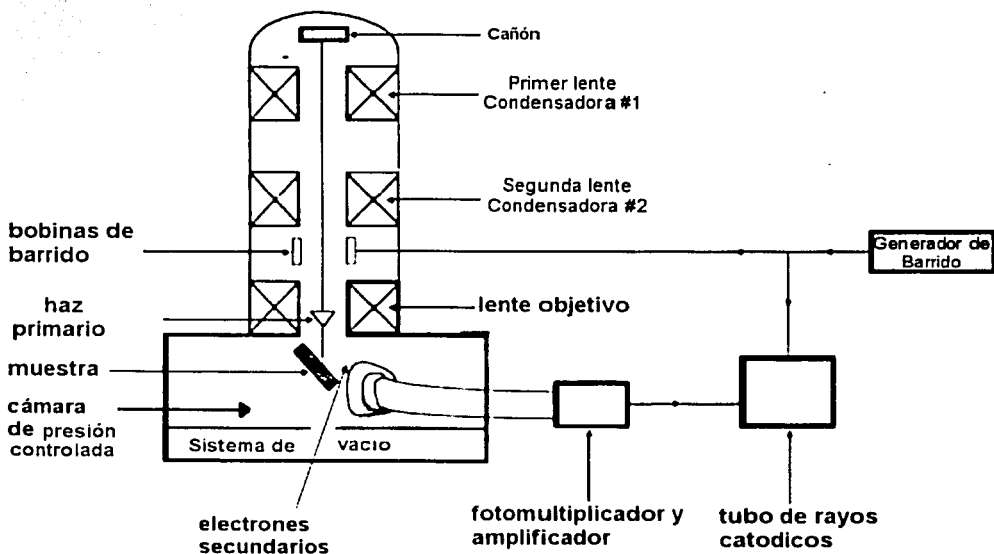


Figura 2.4 Esquema de los principales componentes de un microscopio electrónico de barrido con cámara de presión controlada (bajo vacío).

La sonda electrónica para microanálisis. Es uno de los más poderosos instrumentos para el microanálisis de materiales orgánicos e inorgánicos, un microscopio electrónico de barrido acoplado a un analizador de rayos X por dispersión de energías (EDS) es un sistema analítico diseñado para la visualización y análisis de muestras microscópicas o de características microscópicas de las muestras. La principal razón para usarla es la información composicional que puede obtenerse de la muestra, usando líneas de rayos X característicos, con una resolución del orden de 1 μm . La muestra se analiza de forma no destructiva, y el análisis cuantitativo puede obtenerse, en la mayoría de los casos, con una precisión del 1-2% de la cantidad presente de un elemento dado, entonces se puede obtener información topográfica, cristalografía y composición, rápida, eficiente y simultáneamente de una zona de la superficie de la muestra de varios mm^2 . Otra característica importante es la capacidad de obtener imágenes por barrido de rayos X, o mapeos, que muestran la distribución elemental en el área de interés. Esto proporciona información detallada de la microcomposición que puede relacionarse con la metalografía óptica, además, barriendo un área reducida se pueden comparar las composiciones relativas de diferentes áreas de interés [28,29].

La técnica de SEM ha sufrido modificaciones con el fin de satisfacer las necesidades que se presentan, incrementando su utilidad. Así se tiene hoy un sistema que permite trabajar en condiciones de bajo vacío, conocido como LV-SEM, con las siguientes ventajas sobre los otros microscopios:

- La preparación de muestras es, en general, sencilla.
- La posibilidad de visualizar muestras de gran tamaño, sin importar su espesor.
- La muestra puede no ser conductora de la corriente eléctrica.
- Pueden observarse muestra biológicas.
- Una gran profundidad de campo y la consiguiente imagen tridimensional.
- Una gran gama de aumento.
- Resolución.
- Facilidad de cambiar el aumento sin cambiar la distancia focal, por lo que la profundidad de campo permanece constante.
- La brillantez de la imagen no disminuye con la amplificación.
- No hay rotación de la imagen al incrementar la amplificación.

- Las fotografías se toman en forma externa al sistema de vacío, eliminando posibles contaminaciones
- Se le pueden conectar varios sistemas de análisis o detección sin implicación de adaptaciones o modificaciones al diseño del microscopio.
- Posibilidad de obtener de la muestra diversos tipos de información.
- Se pueden efectuar microanálisis de rayos X [25,26,27].

Aunque también presenta desventajas como la dispersión del haz de electrones por las moléculas de aire.

La figura 2.5 muestra el microscopio electrónico de barrido de bajo vacío JEOL-5900LV (LV-SEM), con sonda para análisis elemental por el método de energía dispersa de rayos X (EDS) marca OXFORD, utilizado en el presente trabajo.

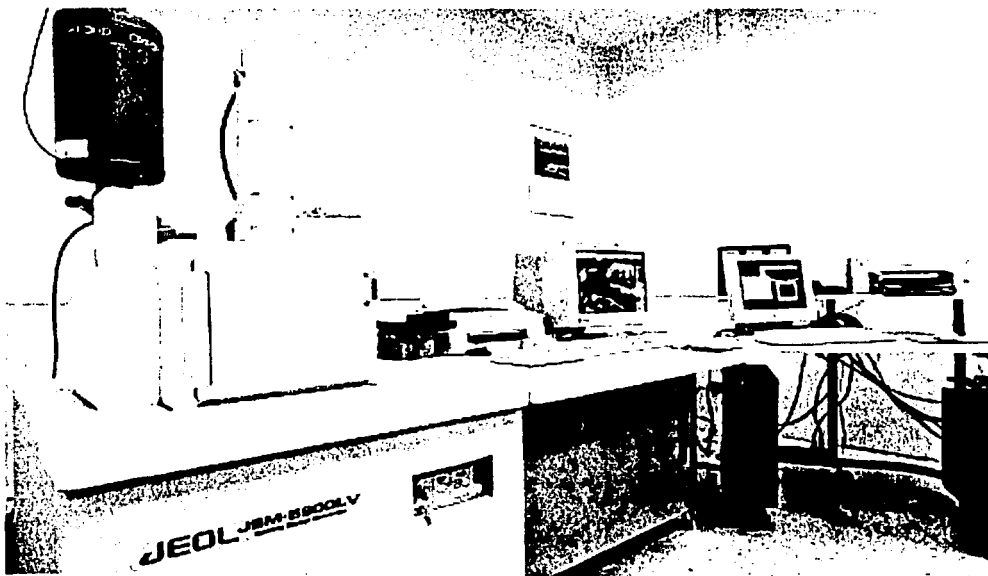


Figura 2.5 Microscopio electrónico de barrido JEOL-5900LV con sonda OXFORD para análisis elemental por EDS.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.1.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION (TEM)

El microscopio consiste fundamentalmente de un cañón de electrones (fuente de iluminación), lentes condensadoras, lente objetiva, lentes intermedias, y lente proyectora (figura 2.6). El cañón electrónico es la única lente electrostática que tiene el microscopio, las demás son lentes electromagnéticas, y al igual que el SEM se encuentra a vacío y el haz de electrones se produce con un filamento de tungsteno, LaB_6 o de emisión de campo. Existe una fuerte analogía entre la formación de imágenes del microscopio electrónico y el óptico.

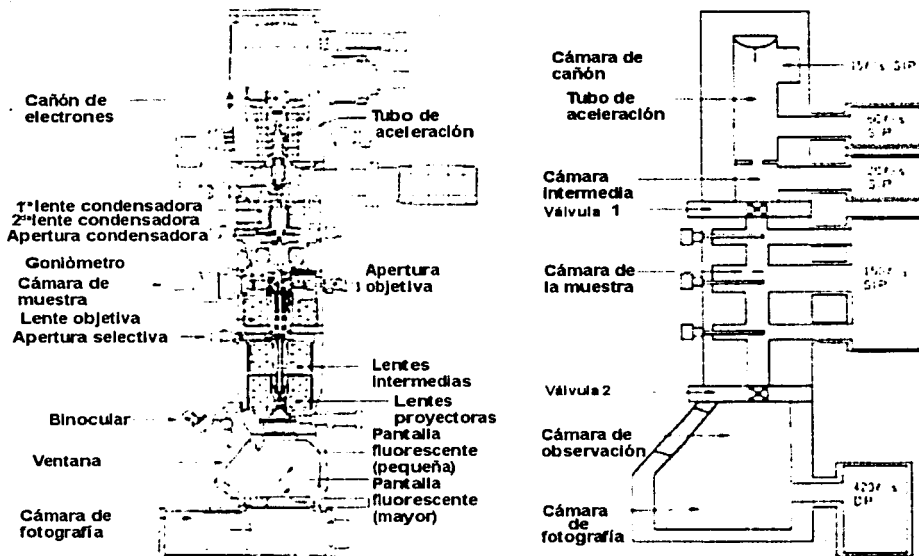


Figura 2.6 Esquema de los principales componentes de un microscopio electrónico de transmisión

El microscopio electrónico cuenta con tres aperturas para realizar distintas funciones, que son:

1. Apertura condensadora. Permite obtener un haz más homogéneo, impidiendo el paso de los electrones que se desvían del eje óptico y reduciendo la aberración cromática.

2. Apertura posterior a la lente objetiva. Permite el paso de un solo haz, del conjunto de haces difractados, y el haz transmitido. Si la imagen se produce dejando pasar solo el haz transmitido se dice que es de campo claro. Si se produce dejando pasar los haces difractados será de campo oscuro.
3. Apertura en el plano imagen de la lente objetiva o de área selecta. Permite seleccionar con alta precisión el área de donde proviene el patrón de difracción [26].

La amplificación de la imagen es como se observa en la figura 2.7: la imagen producida por la lente objetiva sirve como objeto para la lente intermedia, la cual producirá una segunda imagen, que a su vez es amplificada por la lente proyectora para producir la imagen final en la pantalla o en una placa fotográfica [26,31].

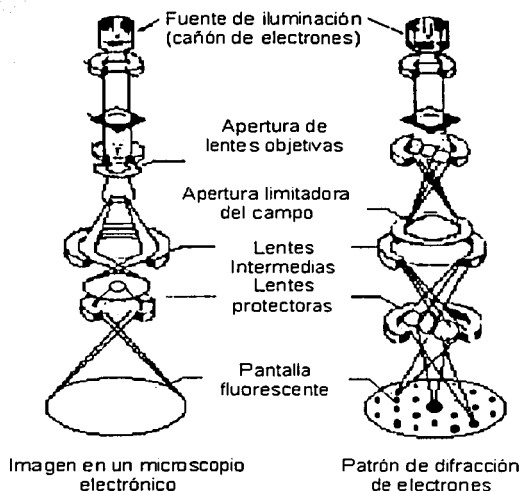


Figura 2.7 Formación de imágenes a partir del plano imagen y del plano focal.

Para utilizar esta técnica, la muestra debe cumplir con características especiales como ser representativa, delgada y suficientemente rígida, estable a la radiación de electrones aún por largo tiempo dentro del microscopio y que esté limpia.

A pesar de ser un instrumento de gran utilidad que ofrece muchas ventajas, también tiene sus limitaciones, como son [31]:

- La habilidad de recorrer toda la muestra en el instrumento, pues al aumentar la resolución sólo se examina una parte muy pequeña, por lo que se recomienda utilizarlo después de otras técnicas y en casos ya localizados.
- Los electrones de alta energía pueden dañar la muestra según las características del material.
- Presenta imágenes en dos dimensiones de objetos en tres dimensiones
- La mayor limitación es el espesor de las muestras, pues deben ser “transparentes” a los electrones.
- Tiene un alto precio.

El microscopio electrónico de transmisión JEOL2010 con resolución de 2.3 Å, que cuenta con una sonda NORAN utilizado en este trabajo se aprecia en la figura 2.8.

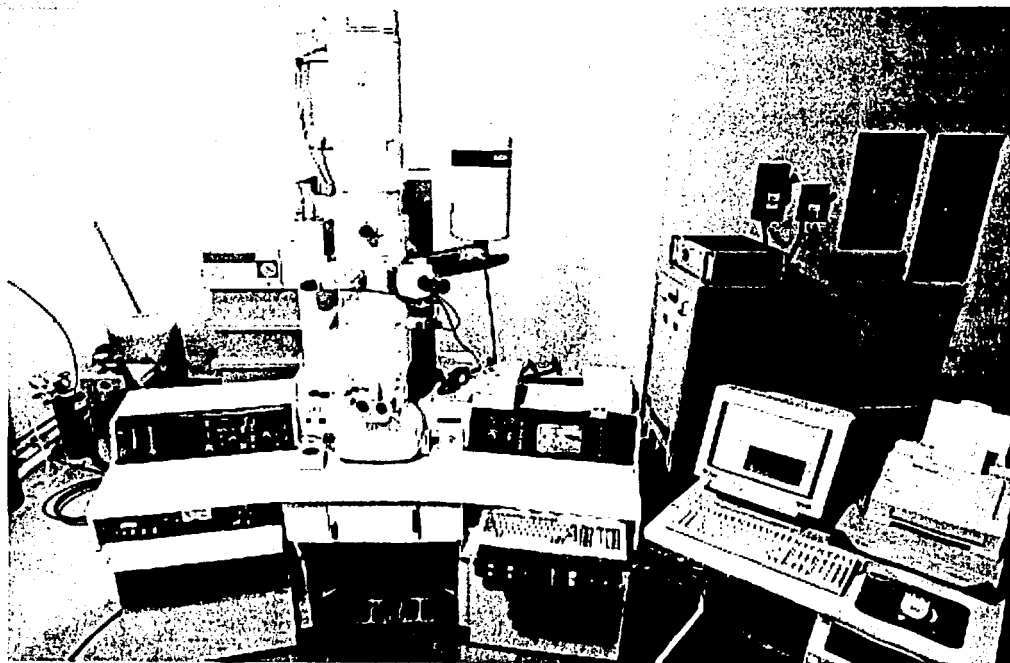


Figura 2.8 Microscopio electrónico de transmisión JEOL2010 con sonda NORAN.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.2 ESPECTROSCOPIA

El espectro electromagnético de la figura 2.9 abarca una serie de radiaciones que van desde los rayos gama, seguidos los rayos x, que se consideran de alta energía y longitud de onda pequeña (menor de 10^{-2} Å), hasta las ondas de radio que son radiación de longitud de onda grande (10^3 m) y baja energía. La luz visible comprende únicamente una muy pequeña región (de 0.38 a 0.78 μm) pero es la más importante porque puede ser observada por el ojo humano. Las ondas de radar, televisión y radio se denominan así por su uso práctico y los rayos cósmicos reciben su nombre por su origen cósmico [32,33].

La radiación electromagnética se transmite a través del espacio a grandes velocidades y por su carácter dual puede ser considerada como una onda, con longitud de onda y energía características, o como una corriente de partículas llamadas cuantos o fotones.

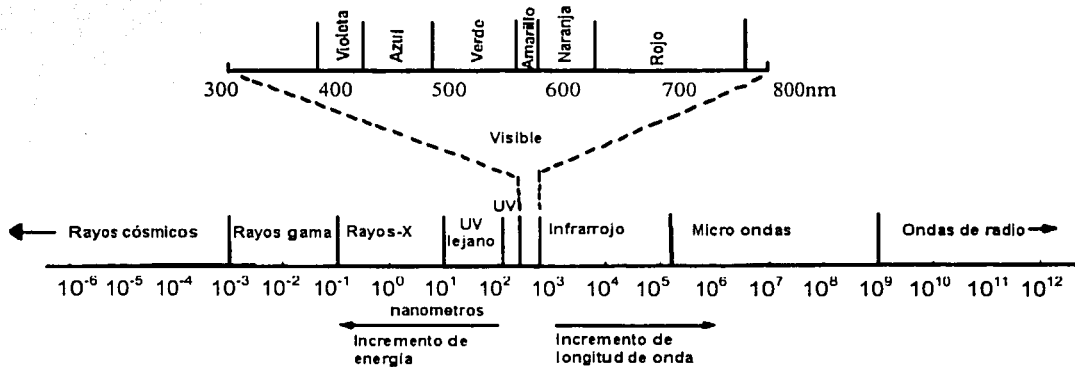


Figura 2.9 El espectro electromagnético y sus diferentes regiones.

Como la materia tiene la capacidad de emitir o absorber radiación, es posible obtener de ella información tanto cualitativa como cuantitativa haciendo uso de los llamados métodos espectroscópicos de análisis, que representan una de las mejores técnicas de análisis instrumental. Los métodos espectrofotométricos de absorción están basados en la disminución de la potencia de la radiación electromagnética como consecuencia de la absorción que se

produce en su interacción con la materia. Las técnicas espectroscópicas se clasifican según la región del espectro electromagnético que se encuentre involucrado e incluyen los rayos X, las técnicas de ultravioleta, visible, infrarrojo, resonancia magnética nuclear, absorción atómica y fluorescencia atómica [32].

2.2.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)

La espectroscopía por infrarrojo tiene una gran cantidad de aplicaciones en química orgánica, como la identificación de grupos funcionales, investigaciones analíticas en bioquímica, cosmética, alimentos, petróleo, farmacia, plásticos, textiles, etc., pero en el área de inorgánicos es más pequeña, pues las bandas de absorción característica son más limitadas porque las moléculas no vibran libremente en un cristal. Sin embargo, en los últimos años se ha incrementado su uso para varios propósitos como cerámicas, ingeniería civil, catalizadores, cementos, decolorantes, aislantes, geología, agricultura, clarificadores, fundiciones, refractarios, etc., pues el análisis por infrarrojo permite distinguir entre fases similares, como los polimorfismos de CaCO_3 (calcita, aragonita, valerita) [32,33].

El espectro de absorción en el infrarrojo contiene información básica acerca de la composición y estructura de un compuesto. Determinados grupos químicos dan bandas de vibración características, independientemente de la molécula a la que pertenezcan, por lo que un compuesto desconocido puede ser identificado al señalar la posición de las diferentes frecuencias de absorción y asociarlas con las cartas de correlación. El rango de números de onda en el que aparecen esas bandas se ve afectado por factores inter e intramoleculares. Entre los factores intramoleculares se encuentra la masa atómica de los grupos adyacentes, el acoplamiento mecánico entre grupos similares, la formación de puentes de hidrógeno, simetría, electronegatividad, conjugación, etc.; el factor intermolecular más importante es la formación de puentes de hidrógeno. Así que para el análisis cualitativo se deben observar tres características importantes de las bandas de un espectro: posición, forma e intensidad [31,33].

La región infrarroja se localiza entre las regiones del visible y las microondas, corresponde al intervalo de longitud de onda entre 0.75 y 500 μm o, en número de onda, de 14,286 a 20 cm^{-1} (figura 2.9), y se divide en tres partes: infrarrojo cercano (14,286 a 4000 cm^{-1}), medio (4000 a 400 cm^{-1}) y lejano (400 a 20 cm^{-1}). En espectroscopía infrarroja es

común utilizar como unidad el número de onda ($\bar{\nu}$), que es el inverso de la longitud de onda cuando ésta se expresa en cm ($1/\lambda = \bar{\nu} = \text{cm}^{-1}$). Cuando una molécula es irradiada con luz infrarroja puede absorber radiación si ésta tiene la misma energía que la transición vibracional o rotacional de la molécula. En el infrarrojo lejano se absorbe principalmente energía rotacional, en el infrarrojo medio ambas, y en el cercano se absorben principalmente múltiplos de la energía vibracional [32,33].

La frecuencia de vibración de una molécula depende de la masa de los átomos, las fuerzas que actúan entre ellos, su arreglo geométrico y las interacciones con los alrededores. Para que la radiación IR sea absorbida por una molécula se deben cumplir dos condiciones, primero la molécula debe poseer una frecuencia vibracional idéntica a la de la radiación incidente, la molécula absorberá entonces la energía radiante aumentando su vibración natural. En segundo lugar, una vibración será activa en el infrarrojo si ocurre un cambio en el momento dipolar de la molécula durante la vibración, por ejemplo, un cambio en la posición de los centros de carga positiva y negativa. La vibración de moléculas simétricas como N_2 o H_2 es inactiva en el infrarrojo porque no ocurre cambio en el momento dipolar [32,33].

La espectroscopía IR implica movimientos vibracionales de las moléculas (figura 2.10) que corresponden a dos categorías básicas:

- “Stretching” o de extensión (estiramiento, alargamiento) que son aquellas donde el cambio de las distancias atómicas ocurre principalmente a lo largo del enlace químico que conecta a los átomos, sin que cambie el ángulo de enlace. Estas producen una extensión y contracción periódica del enlace químico.
- “Bending” o de deformación, provocan que la molécula se “doble” periódicamente y son de menor energía que las de estiramiento, por lo que ocurren a números de onda más bajos en el espectro. Hay varios tipos de vibraciones de deformación que son: flexión o corte (bending o scissoring), oscilación (rocking), agitación (wagging) y torsión (twisting).

Los cristales tienen un gran número de vibraciones de baja energía en su red (debajo de 200 cm^{-1}), y esto provoca que las bandas se observen como pares inarmónicos con vibraciones en la red, en vez de ser claras. Por lo tanto, las bandas de cristales y especialmente de minerales arcillosos, tienen estructuras muy desordenadas, comparadas con aquellas de vapores o líquidos, amplias y con un número pequeño porque se superponen [33].

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

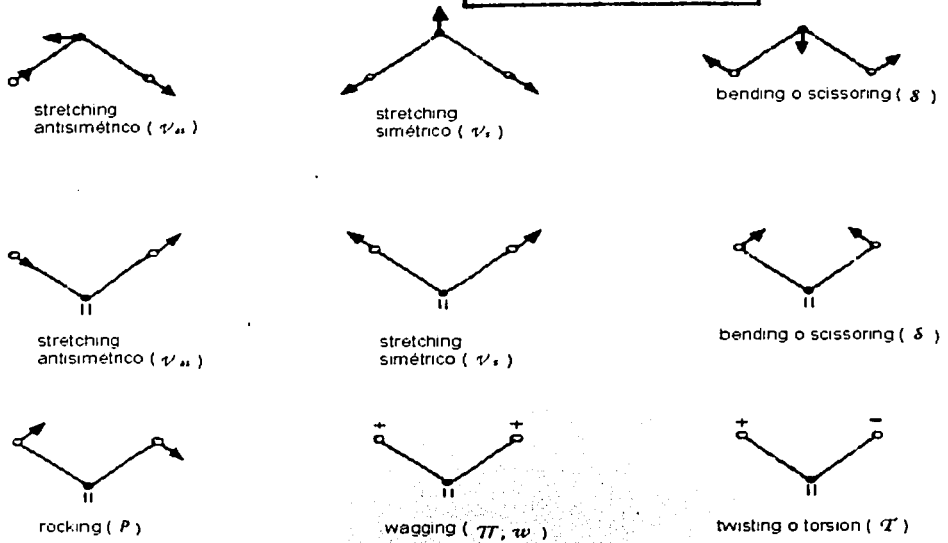


Figura 2.10. Los diferentes movimientos vibracionales de las moléculas.

Los instrumentos utilizados en el infrarrojo pueden agruparse en dos categorías: dispersivos y no dispersivos. Los instrumentos de infrarrojo convencional dispersivos consisten en una fuente de luz infrarroja que se dirige sobre la muestra; la luz infrarroja emitida se dispersa con una rejilla o un prisma y permite que un estrecho rango de frecuencias llegue al detector, la resolución depende de la anchura de la rejilla. Para obtener un espectro completo, el ángulo de la rejilla varía continuamente respecto al haz de luz infrarroja incidente. El resultado es un espectro con baja energía debido a que la necesaria proximidad de la muestra a la fuente luminosa limita su poder, con tal de evitar el calentamiento de la muestra y porque además sólo una fracción de la luz infrarroja emitida desde la fuente llega al detector. La adquisición de espectros es muy lenta y depende de numerosos dispositivos mecánicos que hacen que su exactitud sea poco fiable, con el problema añadido de la estabilidad de la muestra. Actualmente estos equipos se encuentran descontinuados en el mercado [34].

La espectroscopia en el infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR) es una técnica no dispersiva, que permite manejar muestras pequeñas y complejas con gran sensibilidad y resolución, y es de gran utilidad en análisis cuantitativo, pues gracias a su selectividad permite determinar la cantidad de un componente presente en una mezcla sin necesidad de separarlo del resto. Los espectrómetros de infrarrojo con transformada de Fourier como el que de la figura 2.11 se componen principalmente de una fuente de radiación, un interferómetro, un detector y un sistema de procesamiento de datos o computadora, que permite realizar las operaciones matemáticas necesarias [32].

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

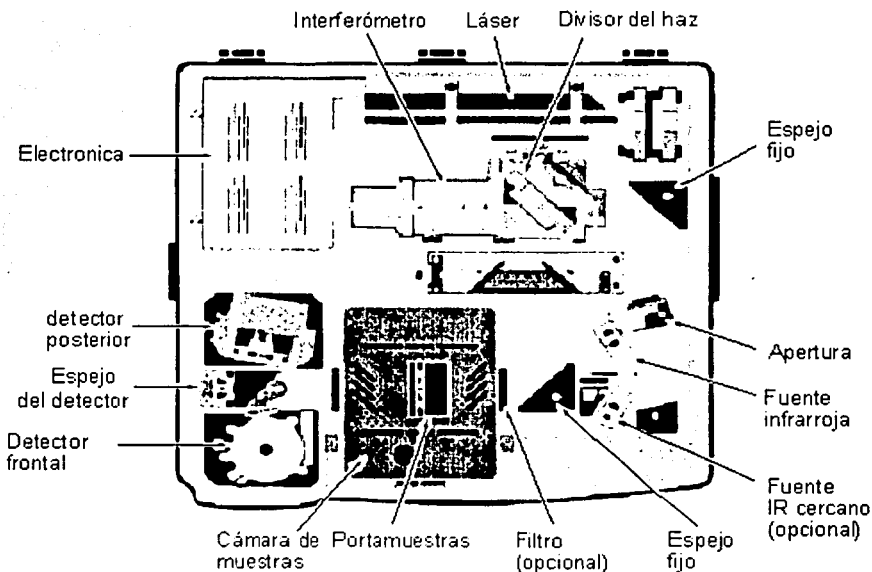


Figura 2.11. Esquema de los elementos que componen un espectrómetro.

En espectrómetros de absorción es necesario usar fuentes continuas de radiación, las fuentes más comunes se muestran en la tabla 2.1.

Los interferómetros que se utilizan son de dos tipos: el interferómetro de Michelson y el de péndulo. El interferómetro de Michelson es un dispositivo capaz de dividir el haz de luz

en dos y recombinarlo posteriormente, introduciendo entonces una diferencia de paso óptico. Consta de un divisor de haz situado formando un ángulo de 45° con dos espejos planos, uno fijo y otro móvil, formando ambos un ángulo de 90°. Los datos interferométricos son una representación de la intensidad frente al movimiento del espejo, por tanto temporales, convirtiéndose por la transformada de Fourier en una relación de intensidad vs frecuencia. El espectro final resulta de dividir el espectro promedio de un cierto número de barridos en los que la luz incide sobre la muestra entre el espectro promedio que se obtiene cuando la luz no incide sobre la muestra. Se trata de una representación de absorbancia vs frecuencia. El interferómetro de péndulo tiene un funcionamiento similar pero con la diferencia de que existe una rotación en un determinado número de grados en vez de un desplazamiento lineal del espejo móvil, lo cual disminuye el ruido, el error en los valores de transmitancia y mejora la resolución.

El detector debe garantizar que la radiación sea absorbida uniformemente para todas las longitudes de onda relevantes. Los más comunes son: termocoples de telurio-platino y telurio-oro, de sulfato de triglicina deuterado (DTGS), de mercurio-cadmio-telurio y de tantalato de litio, cada uno con aplicaciones apropiadas de acuerdo a sus características [32,33, 34].

Tabla 2.1
Principales fuentes de radiación en espectroscopia infrarroja [32,33].

Fuente de radiación	Características	Temperatura de trabajo
Filamento de Nerst	Consiste de una barra, mezcla de óxidos de tierras raras	1700-1800° K
Fuente globalar	Consiste en una barra de carburo de silicio	1500° K
Tira de níquel-cromo	Anillos o bobinas muy utilizados en pequeños instrumentos	1000-1100° K

Las ventajas que presenta la espectroscopia de FTIR son:

- 1) Todas las frecuencias son detectadas simultáneamente y se puede obtener un espectro completo en menos de 1 segundo. La señal del interferograma es promediada después de varios barridos por lo que la relación señal/ruido es alta (ventaja de Fellgett).

- 2) El haz de IR incide totalmente sobre la muestra sin necesidad de rejillas para monocromar la luz y no hay limitación de la cantidad de energía que llega al detector. Al permitirse un mayor flujo energético en el sistema hay una mayor sensibilidad (ventaja de Jacquinot).
- 3) Los instrumentos de FTIR poseen un láser HeNe que permite una calibración interna de frecuencias de 0.001 cm^{-1} y la digitalización de los datos (ventaja de Connes). No obstante, la posición de los picos en las bandas de infrarrojo no se hace con tanta precisión debido a la dificultad en obtener un espectro "ideal".
- 4) La muestra sufre un pequeño calentamiento dado que se encuentra alejada de la fuente luminosa; no hay contribuciones de emisión de la muestra, lo que facilita el tratamiento matemático de los espectros.
- 5) Tiene una mejor resolución, constante en cualquier longitud de onda, y por la falta de rejillas y filtros presenta espectros continuos.
- 6) Por su velocidad de respuesta, es posible adaptarle otros equipos.
- 7) Permite obtener espectros de gases, líquidos o sólidos, aún cuando la cantidad de muestra sea pequeña [32,34,35].

El infrarrojo lejano. La región del infrarrojo entre 400 y 20 cm^{-1} es de gran interés por el tipo de procesos que pueden ser estudiados ahí. La absorción debida a los movimientos de rotación y torsión en las moléculas ocurren en ese intervalo de longitudes de onda, las vibraciones de las redes cristalinas y otras resonancias de los cristales pueden ser observadas también. Algunos ejemplos donde se puede observar la importancia del estudio en esta sección son los datos que sirven como evidencia de las brechas de energía en los superconductores y la información acerca de procesos en plasmas que son resultados interesantes de las investigaciones desarrolladas en ese campo. Desafortunadamente no es fácil trabajar en el infrarrojo lejano debido a las dificultades que se presentan con las fuentes de radiación y la sensibilidad de los detectores.

En la figura 2.12 se aprecia el Espectrómetro Nexus670 NICOLET, con transformada de Fourier, utilizado en el presente trabajo.



Figura 2.12. Espectrofotómetro Nexus670 NICOLET con cámara AVATAR de reflectancia difusa.

2.2.2 DIFRACCION DE RAYOS X (DRX)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La difracción de rayos X (DRX) es una herramienta para la investigación de las estructuras finas de la materia. Esta técnica tiene sus inicios en 1912 cuando von Laue descubrió que los cristales difractan los rayos X, la forma de la difracción revela la estructura del cristal. Al principio la DRX se utilizó solo para determinar la estructura cristalina, pero se han desarrollado otros usos y hoy el método se aplica también en análisis químico y medidas de esfuerzo, en el estudio de equilibrio de fases, en la medida del tamaño de partícula y en la determinación de la orientación de un cristal en un agregado policristalino [36].

La DRX es utilizada para investigar la estructura de la materia a nivel molecular, probablemente la aplicación más común es determinar la posición de los átomos en los cristales. Si unos átomos están químicamente ligados con otros, la técnica muestra las posiciones de los átomos en la molécula. La determinación de las estructuras moleculares en este caso es un procedimiento de rutina. Los datos pueden obtenerse de una variedad de estados de la materia y el análisis de esos datos no se restringe a la determinación de la

estructura molecular. Las aplicaciones incluyen la investigación del arreglo atómico y molecular en varias fases y en estructuras submicroscópicas formadas por moléculas. La investigación de la estructura de líquidos, de la orientación de moléculas poliméricas en fibras y películas para materiales. Los biólogos la utilizan para determinar arreglos moleculares en sistemas como músculos, virus y membranas celulares [37].

La técnica puede utilizarse para identificar sustancias desconocidas, comparando los patrones de referencia conocidos con el patrón de la sustancia. Este es un procedimiento analítico común usado por químicos y geólogos para identificar la composición química de microcristales [37].

LOS RAYOS X

En 1895 el físico alemán Roentgen descubrió los rayos X. Recibieron ese nombre porque su naturaleza era desconocida en este tiempo. Esos rayos eran invisibles, pero viajaban en líneas rectas y afectaban las películas fotográficas del mismo modo que la luz. Por otro lado, tenían mucho mayor penetración que la luz y podían pasar fácilmente a través del cuerpo humano, madera, piezas de metal de poco espesor y otros objetos "opacos". Los RX fueron utilizados por médicos y un poco después por ingenieros para el estudio de la estructura interna de los cuerpos opacos. Actualmente se sabe que los rayos X son radiación electromagnética de muy corta longitud de onda, los que se utilizan en análisis por difracción se encuentran en un rango de 0.5 a 2.5Å, mientras que la luz visible es del orden de 6000Å. Se encuentran en la región entre los rayos γ y los ultravioleta en el espectro electromagnético (figura 2.9). De acuerdo con la teoría cuántica también pueden ser considerados como una corriente de cuantos o fotones asociados a una energía. Este carácter onda-partícula explica varios fenómenos, en unos casos se usa un sentido y a veces en el otro [36].

Los rayos X se producen cuando cualquier partícula eléctricamente cargada con suficiente energía cinética es rápidamente desacelerada. Generalmente se usan electrones para este propósito. El alto voltaje que se mantiene en los electrodos lleva rápidamente los electrones al ánodo a una gran velocidad, los rayos X se producen en el punto de impacto y se dispersan en todas direcciones. Mucha de la energía cinética de los electrones se convierte en calor, y menos del 1% se transforma en rayos X. El espectro continuo de la figura 2.13 se debe a esa rápida desaceleración de los electrones [36,38].

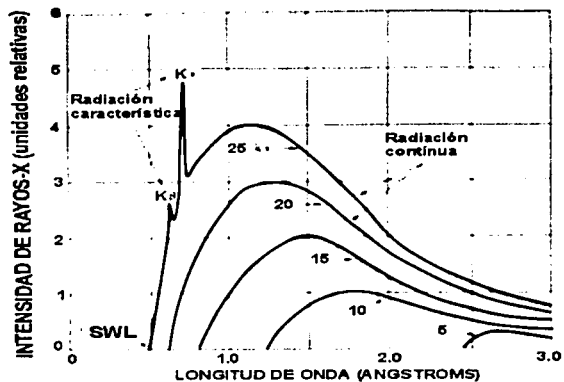


Figura 2.13 El espectro continuo y el espectro característico.

La figura 2.14 es un espectro característico formado por el conjunto de líneas provenientes de una cierta longitud de onda de acuerdo al metal utilizado, y se refieren a niveles K, L, M, etc., según se incrementa la longitud de onda. Por lo regular en la difracción de rayos X solo se utilizan las líneas K, porque tienen longitud de onda más larga y son más fácilmente absorbidas.

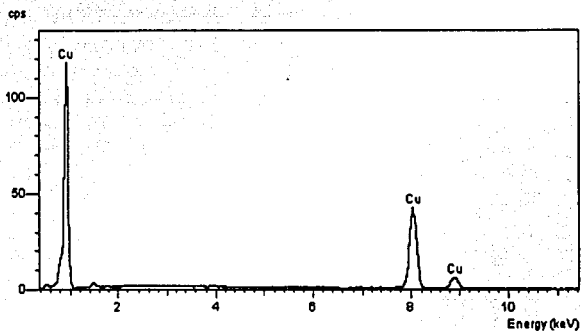


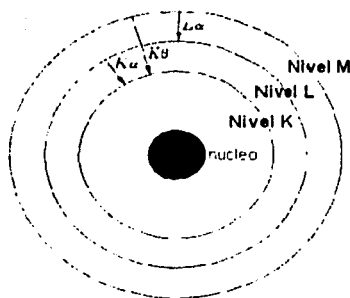
Figura 2.14 Espectro característico del cobre.

Las líneas características de rayos X fueron descubiertas por W. H. Bragg y sistematizadas por H. G. Moseley. Este último encontró que la longitud de onda de una línea particular disminuye conforme el número atómico del emisor aumenta. Específicamente encontró una relación lineal entre la raíz cuadrada de la frecuencia ν y el número atómico Z (ec.2.1):

$$\sqrt{\nu} = C(Z - \sigma), \quad (2.1)$$

donde C y σ son constantes, y que recibe el nombre de ley de Moseley.

El origen del espectro característico radica en los átomos del mismo material. Considere un átomo formado de un núcleo central rodeado por electrones en diferentes niveles. Si uno de los electrones que golpea el blanco tiene la suficiente energía cinética para sacar un electrón del nivel K, dejando el átomo en un estado excitado de alta energía, uno de los electrones inmediatos superiores ocupará la vacancia en el nivel K, emitiendo energía en el proceso, y el átomo vuelve a su estado normal de energía. Esta energía, o radiación con longitud de onda definida, es la radiación característica K. Así, las líneas $K\alpha$ y $K\beta$ se producen si el electrón proviene de la capa L o M respectivamente (figura 2.15).



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 2.15 Movimiento de los electrones en los diferentes niveles de energía.

Anteriormente se explicó que los rayos X se producen cuando electrones a alta velocidad chocan con un blanco, por lo que cualquier tubo de rayos X debe contener una fuente de electrones, un voltaje altamente acelerado y un blanco metálico; además, como gran parte de la energía cinética se convierte en calor, debe contar con un sistema de enfriamiento.

Todos tienen dos electrodos, un ánodo (el blanco) de gran potencial, y un cátodo con un alto potencial negativo. Los tubos de rayos X se dividen en dos tipos básicos de acuerdo al medio por el que obtienen los electrones: los tubos de filamento (figura 2.16a), donde la fuente es un filamento a temperatura elevada, y los tubos de gas (figura 2.16b), donde los electrones se producen por la ionización de una pequeña cantidad de gas en el tubo [36,38].

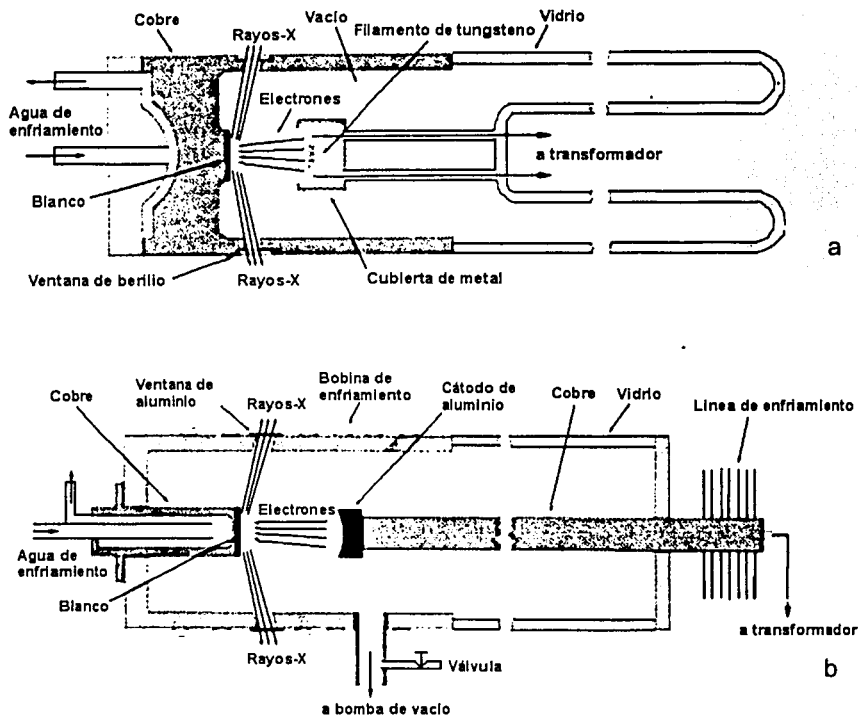


Figura 2.16 Principales componentes de un tubo de rayos X. a) de filamento y b) de gas.

Por último, los principales medios utilizados para detectar un haz de rayos X son las pantallas fluorescentes, las películas fotográficas y los aparatos de ionización.

DIFRACCION DE RAYOS X

De acuerdo con la ley de Bragg, la difracción ocurre solo cuando la longitud de onda de la onda en movimiento es del mismo orden de magnitud que la distancia repetida entre centros de difracción. Esto se explica tomando en cuenta dos hechos geométricos que se ilustran en la figura 2.17: 1) el haz incidente "1" es normal al plano de reflexión "L", mientras que el haz difractado "1" siempre es coplanar, y 2) el ángulo entre el haz difractado y el haz transmitido es 2θ (ángulo de difracción). Como $\text{sen } \theta$ no puede exceder la unidad, se tiene la ecuación 2.2:

$$n\lambda/2d' = \text{sen } \theta < 1 \quad (2.2)$$

Para difracción, el valor mínimo de n es 1 (en $n = 0$ el haz difracta en la misma dirección que el haz transmitido, y esto no se observa), entonces, la condición para difracción en cualquier ángulo observable 2θ se muestra en la ecuación 2.3:

$$\lambda < 2d' \quad (2.3)$$

Para varios grupos de planos cristalinos d' es del orden de 3Å o menos, lo cual significa que λ no puede exceder 6Å . Un cristal posiblemente no pueda difractar radiación ultravioleta de longitud de onda de 500Å , por otro lado si λ es muy pequeña, los ángulos de difracción también son pequeños para ser medidos convenientemente.

Si la ley de Bragg (ec 2.4) dice que:

$$\lambda = 2(d'/n)\text{sen } \theta \quad (2.4)$$

Como el coeficiente de λ es unitario, se puede considerar una reflexión de cualquier orden como un plano de reflexión de primer orden, real o ficticio, espaciado en una distancia $1/n$ del anterior. Esto se vuelve conveniente, pues $d = d'/n$ y la ley de Bragg se escribe como en la ecuación 2.5:

$$\lambda = 2d \text{sen } \theta \quad (2.5)$$

Experimentalmente la ley de Bragg se utiliza en dos sentidos. Utilizando rayos X de longitud de onda conocida λ y midiendo el ángulo θ se puede determinar el espacio d de varios planos en un cristal; este es el análisis estructural. Alternativamente, utilizando un cristal con planos de espaciamiento conocido d y midiendo el ángulo θ se puede determinar la longitud de onda de la radiación utilizada; esta es la espectroscopía de rayos X [36,39].

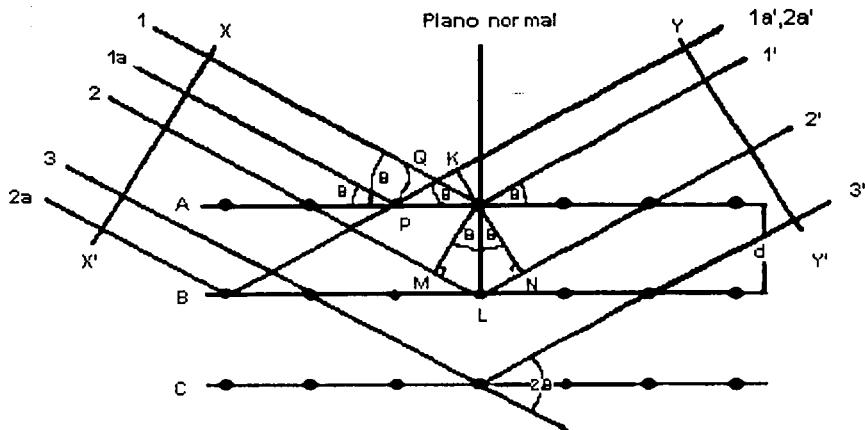


Figura 2.17 Esquema que ilustra la ley de Bragg.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La difracción se presenta siempre y cuando se satisfaga la ley de Bragg: $\lambda = 2d \text{ sen } \theta$. Pero existen limitantes en λ y θ para cualquier cristal dado. Si se usa radiación monocromática y el cristal se coloca arbitrariamente, un haz de rayos X no producirá haces difractados. Algunos medios para satisfacer la ecuación implican la variación de λ o θ durante el experimento. Existen tres principales métodos de difracción según la forma en que esas cantidades se varían, el de Laue, de cristal rotado y de polvo. En la tabla 2.2 se observa la relación entre los parámetros de cada uno.

El método de Laue fue el primero que se utilizó para difracción, y reproduce el experimento original de von Laue. Un haz de radiación blanca, el espectro continuo de un tubo de rayos X, aplicado a un cristal simple fijo. Se fija entonces el ángulo θ para los planos del cristal y los difractados tienen la longitud de onda particular que satisface la ley de Bragg. Existen dos variaciones del método dependiendo de la colocación de la fuente, el cristal y la película.

En el método de cristal rotado se coloca un cristal simple con uno de sus ejes, o dirección cristalográfica más importante, normal a un haz monocromático de rayos X y se rodea por una película cilíndrica cuyo eje coincide con el eje de rotación del cristal. El cristal

rota en la dirección elegida, y por un instante el plano estará en el ángulo de Bragg, que será el adecuado para reflejar el haz monocromático incidente.

En el método de polvo el cristal se reduce a un polvo muy fino y se coloca en un haz monocromático de rayos X. Cada partícula de polvo es un pequeño cristal orientado al azar con respecto al haz incidente. El resultado es que todos los conjuntos de planos serán capaces de reflejar. La masa de polvo es equivalente a un cristal simple rotado, pero no solo en un eje, sino en todos sus ejes posibles [36,40].

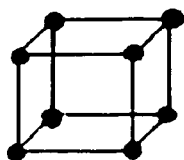
Tabla 2.2
Variación de parámetros en los principales métodos de difracción [36].

Método	λ	θ
Método de Laue	Variable	Fija
Método de cristal rotado	Fija	Variable (en parte)
Método de polvo	Fija	Variable

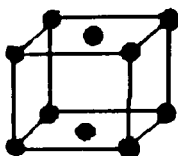
ESTRUCTURA CRISTALINA

El ordenamiento de los átomos, iones o moléculas dentro de un sólido, así como la fuerza que existe entre sus enlaces determinan su estructura. La característica principal de la estructura cristalina es la regularidad y repetición de sus átomos en tres dimensiones; para cuantificarlo se decide cual es la estructura elemental que se repite, denominándola celda unidad. Los metales, las aleaciones y algunas cerámicas tienen estructuras de este tipo [39,40]. El tamaño y la forma de la celda unidad se describe por tres vectores reticulares a , b y c , que se originan a partir de uno de sus vértices. Las longitudes axiales y los ángulos α , β y γ entre los ejes cristalográficos son referidos como constantes reticulares o parámetros de red.

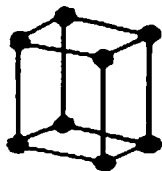
Se pueden identificar siete sistemas cristalinos asignando valores específicos para las longitudes axiales y los ángulos interaxiales y 14 redes cristalinas (redes de Bravais) considerando los arreglos tridimensionales de los puntos de red (tabla 2.3 y figura 2.18). Todas las estructuras de los materiales, naturales o sintéticos, se encuentran entre ellas.



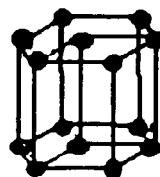
Monoclinica
simple



Monoclinica
centrada



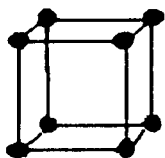
Triclinica



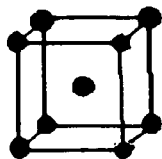
Hexagonal



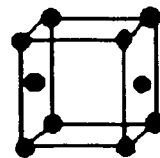
Rombohedral



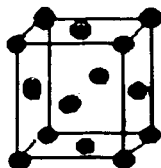
Ortorrombica
simple



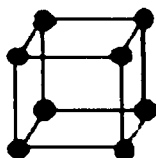
Ortorrombica
centrada en el
cuerpo



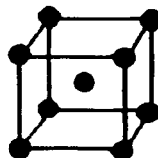
Ortorrombica
centrada en
las bases



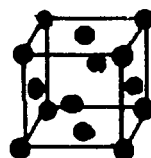
Ortorrombica
centrada en las
caras



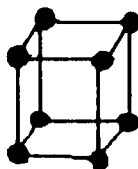
Cubica
simple



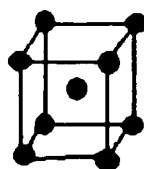
Cubica
centrada en el
cuerpo



Cubica
centrada en las
caras



Tetragonal
simple



Tetragonal
centrada en
el cuerpo

Figura 2.18 Las catorce redes de Bravais.

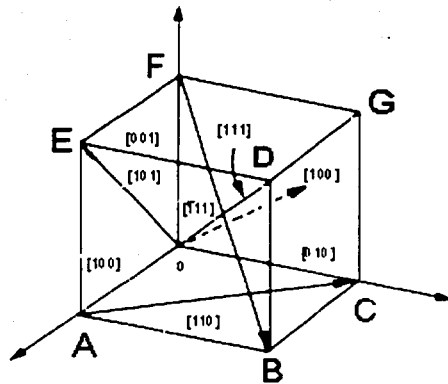
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 2.3
Clasificación de retículos espaciales en sistemas cristalinos [37,39].

Sistema cristalino	Longitudes axiales y ángulos interaxiales	Retículos espaciales (Redes de Bravais)
Cúbico	3 ejes iguales en ángulos rectos $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cúbico sencillo Cúbico centrado en el cuerpo Cúbico centrado en las caras
Tetragonal	3 ejes en ángulos rectos, dos de ellos iguales $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Tetragonal sencillo Tetragonal centrado en el cuerpo
Ortorrómico	3 ejes distintos en ángulos rectos $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ortorrómico sencillo Ortorrómico centrado en el cuerpo Ortorrómico centrado en las bases Ortorrómico centrado en las caras
Rombohédrico	3 ejes iguales inclinados por igual $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Rombohédrico sencillo
Hexagonal	2 ejes iguales a 120° y a 90° con el tercero $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$	Hexagonal sencillo
Monoclínico	3 ejes distintos, dos de ellos no forman 90° $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Monoclínico sencillo Monoclínico centrado en la base
Triclínico	3 ejes distintos con distinta inclinación, y sin formar ningún ángulo recto $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Triclínico sencillo

A veces es necesario referirse a planos reticulares específicos de átomos dentro de una estructura cristalina o puede ser de interés la orientación cristalográfica de un plano o grupo de planos en la red cristalina. Para identificar estos planos se utiliza la notación de Miller. Los índices de Miller en un plano cristalino están definidos como los recíprocos de las intersecciones que el plano determina con los ejes x, y, z de los tres lados no paralelos del cubo unitario (figura 2.19). Las aristas de una celda unitaria representan longitudes unitarias y las intersecciones de los planos de una red se miden basándose en esas longitudes unitarias.

Los índices Miller - Bravais, que se designan como (hkl) , son hexagonales y están basados en un sistema coordenado de cuatro ejes, tres ejes básicos a_1, a_2 y a_3 que forman 120° entre sí, y un cuarto eje c , vertical en el centro de la celda unidad. La unidad de medida a lo largo de a_1, a_2 y a_3 es la distancia entre los átomos a lo largo de estos ejes y los recíprocos de las intersecciones que un plano cristalino determina con ellos proporciona los índices h, k e l , mientras que la unidad de medida a lo largo del eje c es la altura de la celdilla y la intersección da el índice l [39].



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 2.19 Direcciones de Miller para un cubo unitario.

La figura 2.20 muestra el difractómetro de polvos SIEMENS D500, utilizado en este trabajo.

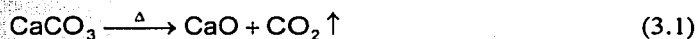


Figura 2.20 Difractómetro de polvos SIEMENS D500

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 SINTESIS DE HIDROXIAPATITA A PARTIR DE OXIDO DE CALCIO Y FOSFATO DE DIAMONIO

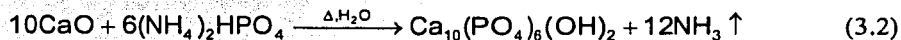
La estrella de mar, colectada sobre la playa norte del Estado de Veracruz sin rastros de vida y expuesta a los rayos del sol, se limpió con una disolución de hipoclorito de sodio al 15% por 15 días, cambiando la disolución cada cinco días. Transcurrido ese tiempo los esqueletos se lavaron con agua destilada para eliminar el hipoclorito; cuando estuvieron secos se fracturaron en trozos grandes y se molieron en un mortero de porcelana, tamizando las partículas para obtener un tamaño uniforme. Fueron seleccionadas aquellas con tamaño de malla 20. Una vez separadas se sometieron a tratamiento térmico por espacio de 2 horas a una temperatura de 900° C para eliminar cualquier rastro de material orgánico y obtener óxido de calcio de acuerdo con la reacción 3.1 [17,41].



Las partículas fueron caracterizadas antes y después del tratamiento por DRX, FTIR y LV-SEM para determinar su composición elemental, fase cristalina y morfología. El fosfato de diamonio que se empleó era grado reactivo y se caracterizó por las mismas técnicas.

3.1.1 SINTESIS EN CONDICIONES ESTEQUIOMETRICAS CON DIFERENTES INTERVALOS DE TIEMPO

De acuerdo con la ecuación 3.2, se colocaron cantidades estequiométricas de los precursores dentro de una autoclave de acero inoxidable recubierta con teflón (figura 3.1) y se hicieron reaccionar en condiciones hidrotermales a una temperatura de 210° C y presión de 2.4 MPa en un medio acuoso. Esto se repitió a diferentes intervalos de tiempo (2, 4, 6, 8, 10 y 20 horas) con el fin de establecer cual sería el óptimo [41,42,43].



La cantidad de agua requerida para el sistema se determinó utilizando un diagrama ternario para el equilibrio CaO-P₂O₅-H₂O, donde se localizan las composiciones para las

diferentes fases de fosfatos de calcio, fijando como área de interés aquella perteneciente a la hidroxiapatita [44,45,46].

El producto obtenido fue decantado, secado a 70° C y caracterizado. Después se colocó dentro de un horno a la temperatura de 1000° C por espacio de 5 horas para ser sinterizado [41,43]. El producto final fue caracterizado nuevamente para observar los cambios que se presentaron. Los resultados permitieron definir el tiempo de reacción en que se presentaban las mejores características del material.

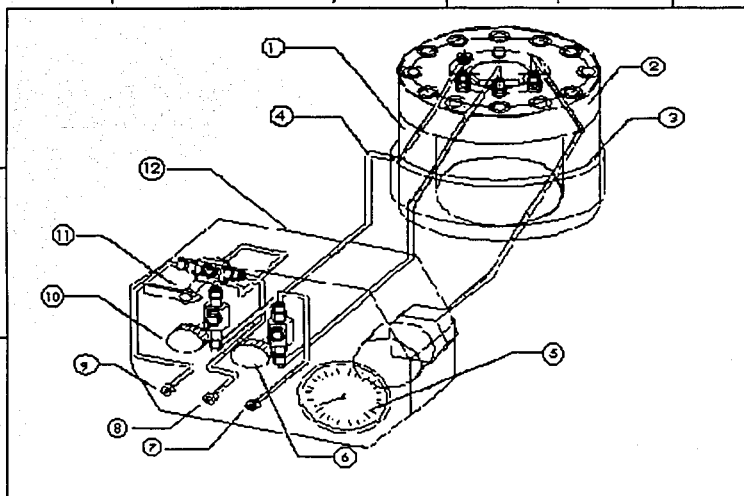


Figura 3.1 Diagrama en donde se muestran las características de la autoclave Cortest Hastolly. 1. Autoclave; 2. Tapa de autoclave; 3. Calentador eléctrico; 4. Tubbing de 1/8" de diámetro; 5. Manómetro; 6. Válvula de agua; 7. Salida de la mezcla de sustancias; 8. Entrada de sustancia no. 1; 9. Entrada de sustancia no. 2; 10. Válvula de agua; 11. Válvula de tres vías; 12. Caja de control.

3.1.2 SINTESIS EN CONDICIONES DE EXCESO DE FOSFATO DE DIAMONIO

Una vez fijado el tiempo óptimo de reacción se variaron las concentraciones de los precursores para observar el efecto sobre el producto. Primero se mantuvo constante la

cantidad de óxido de calcio, mientras que la de fosfato de diamonio se varió en un 10%, 20% y 30% en exceso, y se trabajó en las mismas condiciones de presión y temperatura 2.4 MPa y 210° C. Siguiendo el procedimiento del punto anterior, el producto fue decantado, secado a 70° C y sinterizado a 1000° C por 5 horas.

3.1.3 SINTESIS EN CONDICIONES DE EXCESO DE OXIDO DE CALCIO

Posteriormente se mantuvo constante el fosfato de diamonio y se varió la cantidad de óxido de calcio en las mismas proporciones de 10%, 20% y 30% de exceso, así mismo se mantuvieron las condiciones de tiempo, 2.4 MPa de presión y 210° C de temperatura. De igual forma, el producto fue decantado, secado a 70° C y sinterizado a 1000° C por 5 horas.

3.2 CARACTERIZACION

Como se mencionó, las muestras fueron caracterizadas antes y después del proceso de sinterizado. Debido a las características del material obtenido, las técnicas utilizadas en todas las series fueron DRX, FTIR y LV-SEM, que incluye EDS, en ese orden. Se compararon los resultados correspondientes al producto final de las tres series y esto permitió seleccionar la muestra donde se obtuvieron los mejores resultados y caracterizarla por TEM. El procedimiento utilizado para ésta última se describe en la sección correspondiente.

Para la técnica de DRX las muestras se molieron en un mortero de ágata hasta obtener un polvo muy fino, el cual se colocó en un portamuestras con ventana de aluminio y se utilizó el difractómetro SIEMENS D5000 con una corriente de 25 mA y un voltaje de 35 kV, en un intervalo en grados 2θ desde 2.5° hasta 70°.

El análisis por infrarrojo se realizó en el espectrómetro Nicolet NEXUS 670 FTIR con cámara AVATAR de reflectancia difusa. Las muestras se molieron finamente y se colocaron en la ventana de un portamuestras de aluminio, compactándolas perfectamente para formar una pastilla con superficie plana y se analizó en el infrarrojo medio, usando una ventana de bromuro de potasio, 70 barridos y una resolución de 4.

Las muestras examinadas por LV-SEM se tomaron tal como estaban, adhiriéndolas con cinta de aluminio sobre un portamuestras de aluminio, y se trabajaron en el modo de bajo

vacío, a una corriente de 65 mA y un voltaje de 20 kV, con señal de electrones retrodispersos, en el microscopio JEOL-5900LV. La composición elemental se determinó con la sonda para análisis elemental por el método de energía dispersa de rayos X (EDS) marca OXFORD, que está adaptada al microscopio.

3.2.1 CARACTERIZACION DE LOS PRECURSORES DE SINTESIS

Antes de utilizar los precursores seleccionados para llevar a cabo la síntesis de hidroxiapatita éstos fueron caracterizados por las mismas técnicas que se emplearía en el producto para obtener datos de referencia con respecto a ellos y corroborar la calidad de cada uno.

3.2.1.1 CARACTERIZACION POR DRX

Una vez que la estrella fue tratada térmicamente, el óxido de calcio resultante se caracterizó por DRX para confirmar la presencia de la fase correspondiente. En la figura 3.2 se presenta el difractograma donde también se puede observar la fase de óxido de magnesio que se encuentra en pequeñas proporciones y que se debe al contenido de carbonato de magnesio en la estrella de mar (calcita magnesiana).

El fosfato de diamonio también se caracterizó por DRX, previo secado del reactivo pues al ser expuesto al ambiente absorbe agua y puede provocar un desplazamiento de las reflexiones esperadas. La figura 3.3 muestra el difractograma para este reactivo.

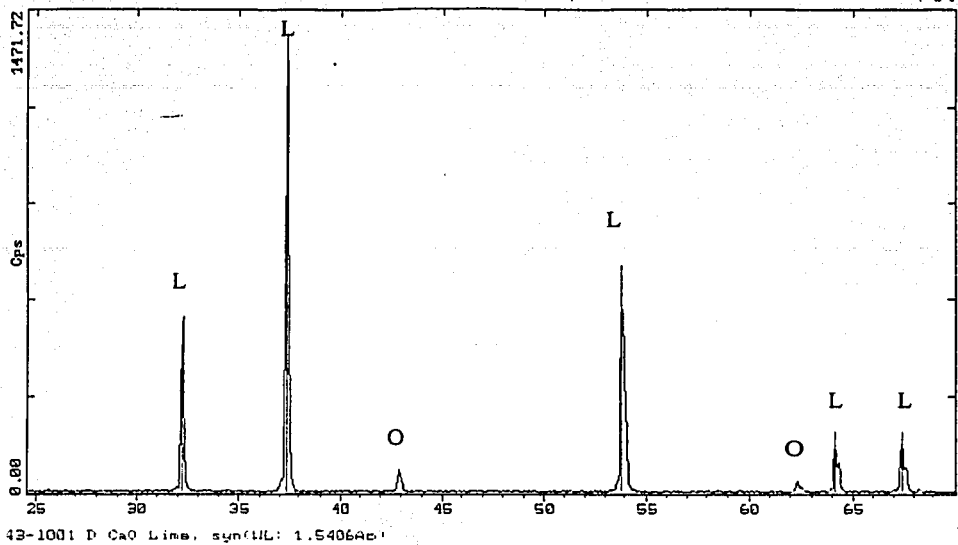


Figura 3.2 Difractograma donde se observa la fase de óxido de calcio (L) empleado como precursor en la síntesis de hidroxiapatita y la presencia de óxido de magnesio (O).

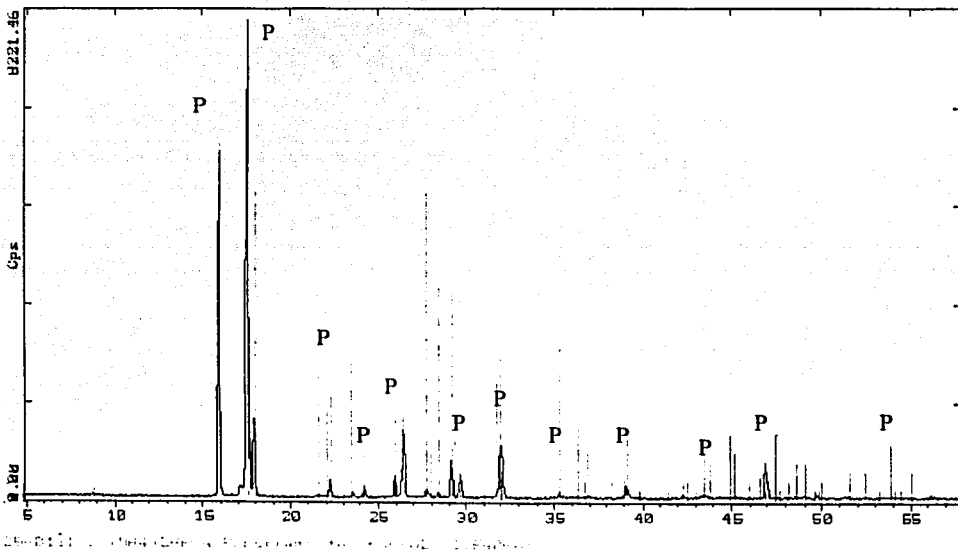


Figura 3.3 Difractograma donde se observa la fase de fosfato de diamonio (P) empleado como precursor en la síntesis de hidroxiapatita.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.2.1.2 CARACTERIZACION POR FTIR

La figura 3.4 muestra los espectros de FTIR que corresponden a cada uno de los precursores utilizados. Se observan bandas relacionadas con enlaces de OH, PO₄ y NH para el fosfato de di-amonio, y en el caso de CaO se notan las bandas que corresponden al enlace C-O debidas a los restos de carbonato que no se transformó en óxido. Se observan a 587-589 cm⁻¹, 966-971 cm⁻¹, 1100-1105 cm⁻¹, 1992-19933 cm⁻¹ y 2076 cm⁻¹ las bandas relacionadas con la presencia del ion PO₄³⁻, este conjunto es característico de la hidroxiapatita [33,47,48], en tanto que el OH se encuentra con las bandas a 3642 cm⁻¹ (debido a la portlandita), 3789-3790 cm⁻¹ y 3880-3882 cm⁻¹. La banda a 3571-3572 cm⁻¹ corresponde a enlaces de OH y NH, y las localizadas en 1638-1640 cm⁻¹ corresponden al enlace de tipo NH que se asocia con restos del fosfato de diamonio utilizado en la síntesis. Por último las bandas a 694-696 cm⁻¹ y 1217-1223 cm⁻¹ se deben a la presencia de magnesita.

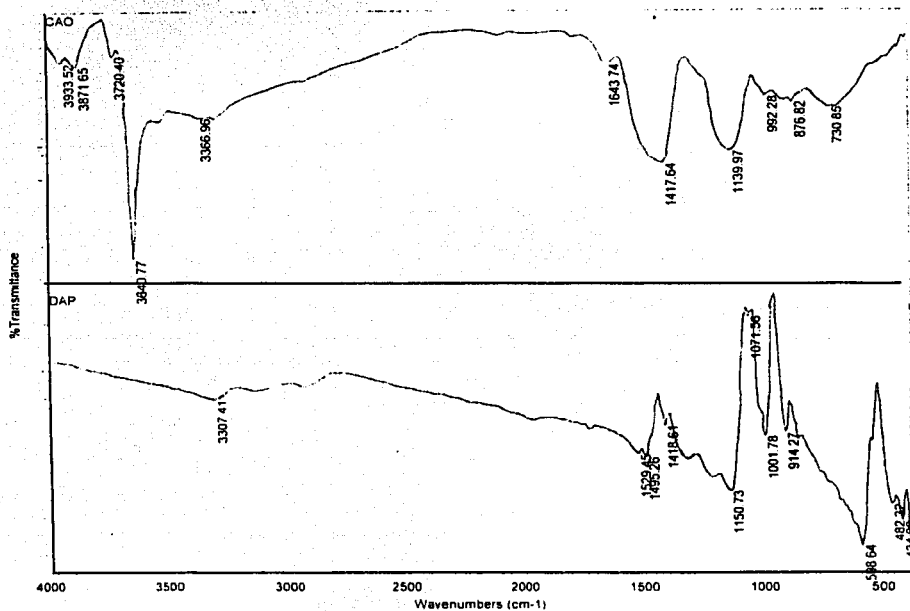


Figura 3.4 Espectros de infrarrojo del óxido de calcio y fosfato de diamonio utilizados en la síntesis de hidroxiapatita.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.2.1.3 CARACTERIZACION POR LV-SEM

En las figuras 3.5 y 3.6 se muestra la morfología característica de la estrella de mar antes de ser tratada para obtener óxido, se aprecian claramente los poros de diferentes tamaños, del orden de 200 μm los mayores y de 10-50 μm los pequeños. El tamaño de los fragmentos de estrella no varía después del tratamiento térmico, pero la morfología si sufre algunos cambios como puede verse en las figuras 3.7 y 3.8. La superficie ya no es lisa, sino irregular, y en general conserva la porosidad de la estrella.

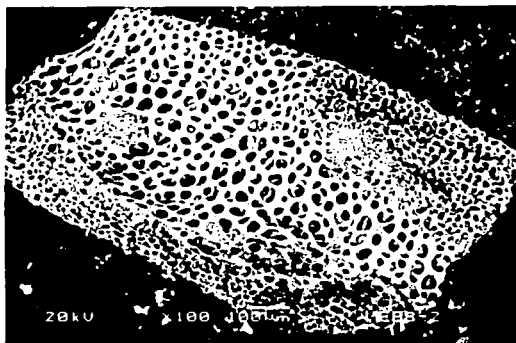


Fig. 3.5 Micrografía donde se observa la porosidad de un fragmento de estrella del orden de 1.5 mm.

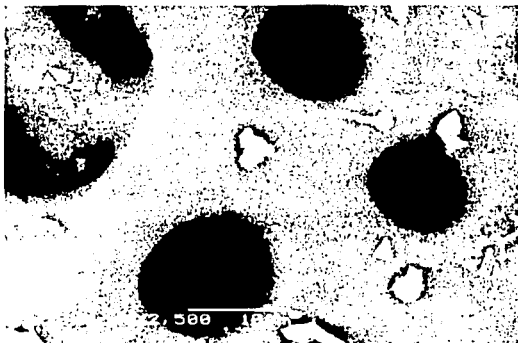


Fig. 3.6 Poros del orden de 10-30 μm característicos de los fragmentos de estrella.

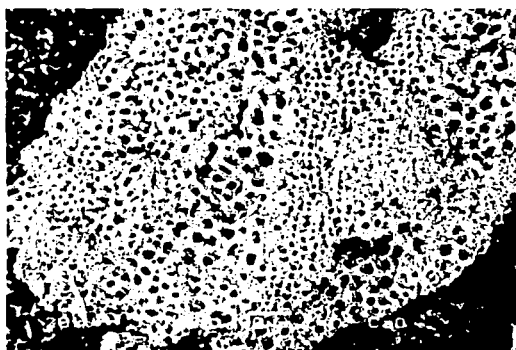


Fig. 3.7 Micrografía donde se observa el tamaño de 1.5 mm y la morfología del óxido de calcio obtenido.

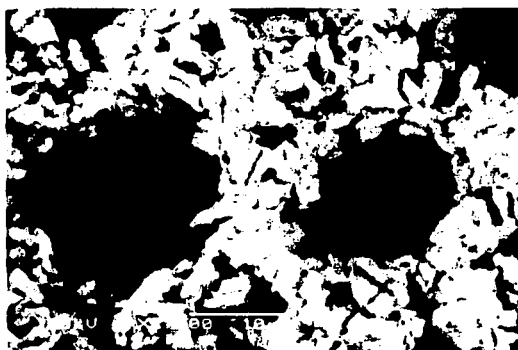


Fig. 3.8 Morfología características del óxido de calcio. Se observan poros del orden de 10-15 μm con forma irregular.

El análisis elemental hecho a las partículas antes y después del tratamiento térmico confirma la conversión de carbonato de calcio en óxido de calcio, como se observa en las figuras 3.9 y 3.10. Como la estrella se compone de calcita magnésiana se nota la presencia de magnesio en ambos casos.

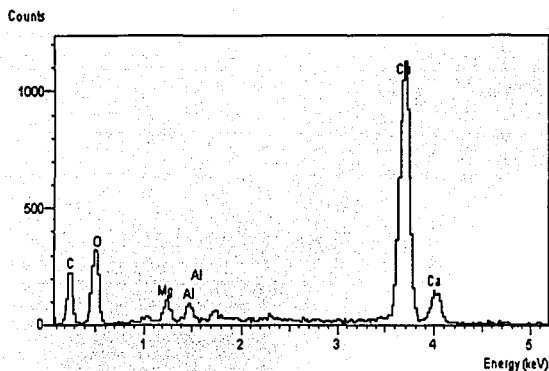


Fig. 3.9 Análisis elemental por EDS de los fragmentos de estrella antes del tratamiento térmico.

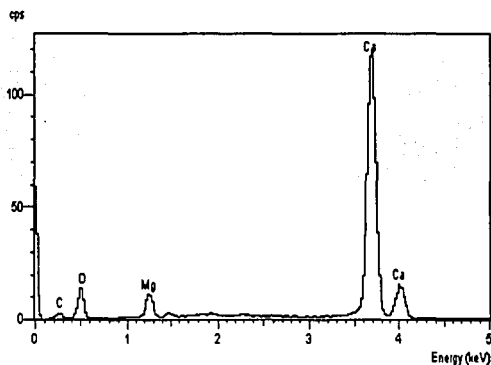


Fig. 3.10 Análisis elemental por EDS del óxido de calcio obtenido por la calcinación de la estrella.

La morfología típica del fosfato de diamonio se observa en las figuras 3.11 y 3.12. Los cristales observados tienen dimensiones variables del orden de 50-300 μm y forma de prismas.

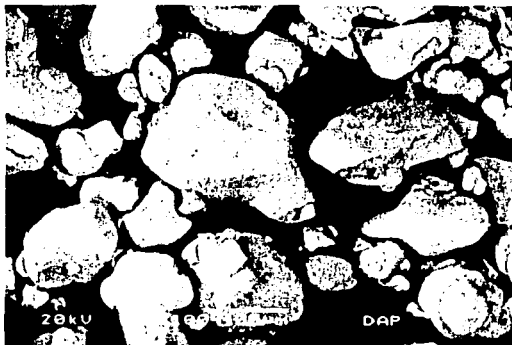


Fig. 3.11 Cristales de fosfato de diamonio con forma irregular

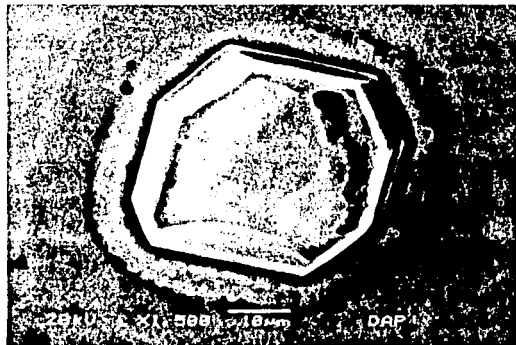


Fig. 3.12 Cristales de fosfato de diamonio del orden de 45 μm .

3.2.2 CARACTERIZACION DE HIDROXIAPATITA OBTENIDA DE OXIDO DE CALCIO Y FOSFATO DE DIAMONIO EN CONDICIONES ESTEQUIOMETRICAS A DIFERENTES INTERVALOS DE TIEMPO

3.2.2.1 CARACTERIZACION POR DRX

Antes de sinterizar. El análisis de las muestras por DRX permitió hacer un seguimiento de los cambios de fase que se presentaron en las muestras sometidas a diferentes tiempos de reacción. En todos los casos se aprecian cuatro fases cristalinas: hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), whitlockita (Ca_3PO_4), portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y dittmarita (NH_3MgPO_4). Para el caso de las muestras a 2, 4 y 6 horas se aprecia la disminución en la intensidad de los máximos de difracción correspondientes a la portlandita y a la dittmarita, mientras que la intensidad para los de whitlockita e hidroxiapatita aumenta en una pequeña proporción como lo muestra la figura 3.13. En las muestras a 8 y 10 horas los máximos de la portlandita y la dittmarita vuelven a incrementarse, así también la whitlockita, mientras que el máximo de la hidroxiapatita permanece sin mayor variación. En el espectro de la muestra tratada a 20 horas la intensidad del máximo de la whitlockita es mayor que en todas las demás, mientras que el máximo de difracción de la portlandita se reduce significativamente y los correspondientes a la dittmarita e hidroxiapatita se reducen también, pero en una proporción mucho menor.

Después del sinterizado. Este análisis permitió conocer el efecto del proceso de sinterizado sobre las muestras. En todos los casos existen las fases de hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) y witlockita (Ca_3PO_4), además de óxido de calcio (CaO) y magnesita (MgCO_3). Estas dos últimas fases sustituyeron a la portlandita y la dittmarita que aparecían en las muestras antes de la sinterización, como se presenta en la figura 3.14. En las muestras a 2, 4, y 6 horas se observa que la intensidad del máximo de hidroxiapatita aumenta de forma importante, mientras que los correspondientes a la whitlockita, óxido de calcio y magnesita disminuyen, siendo notable la cantidad de óxido de calcio. Las muestras a 8 y 10 horas exhiben una disminución en el máximo de difracción de la hidroxiapatita y un incremento en el de whitlockita, mientras que el óxido de calcio y la magnesita parecen no tener variación.

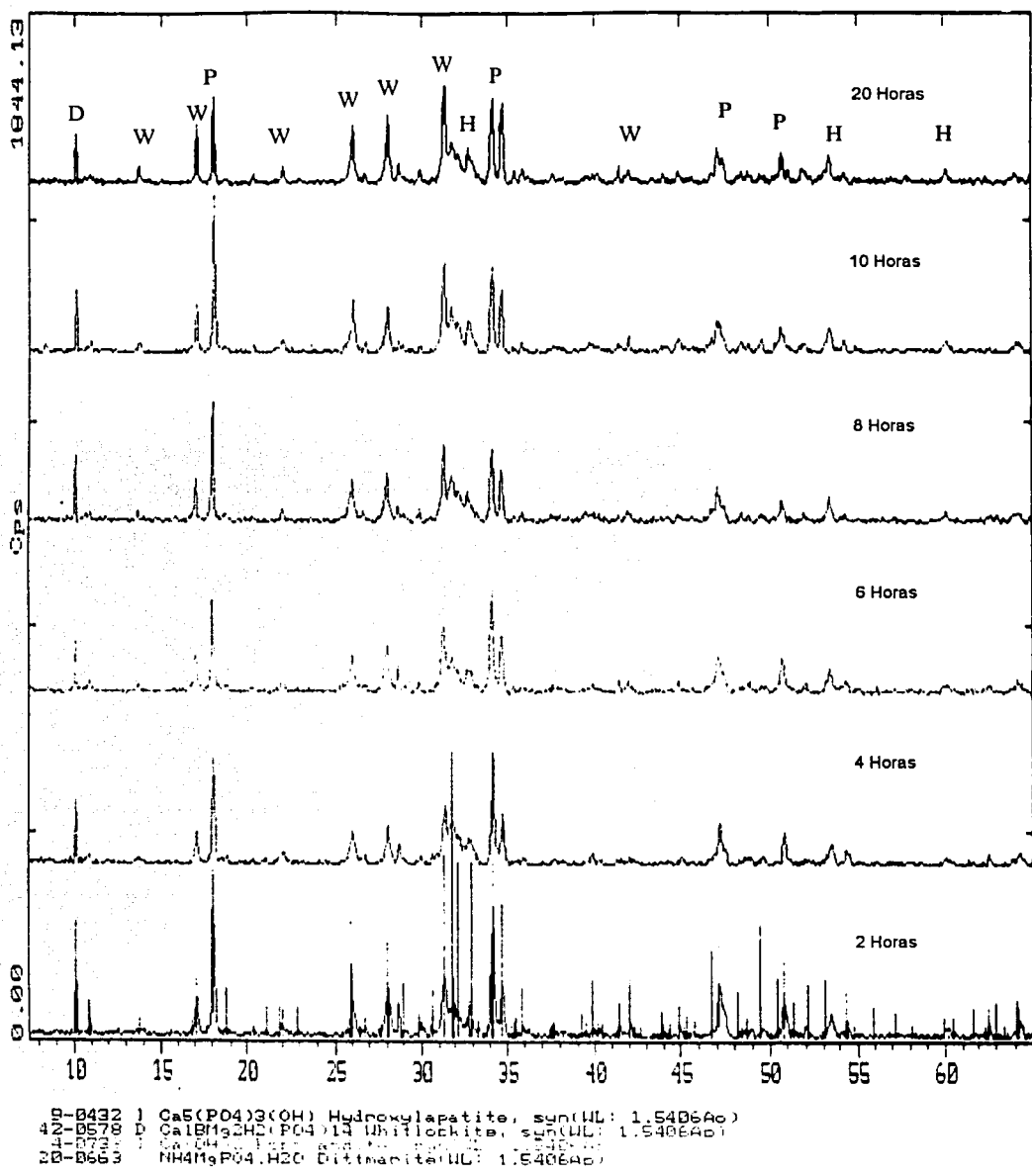


Figura 3.13 Difractogramas donde se observa el comportamiento de las fases presentes en las muestras con diferentes tiempos de reacción antes de sintetizar.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

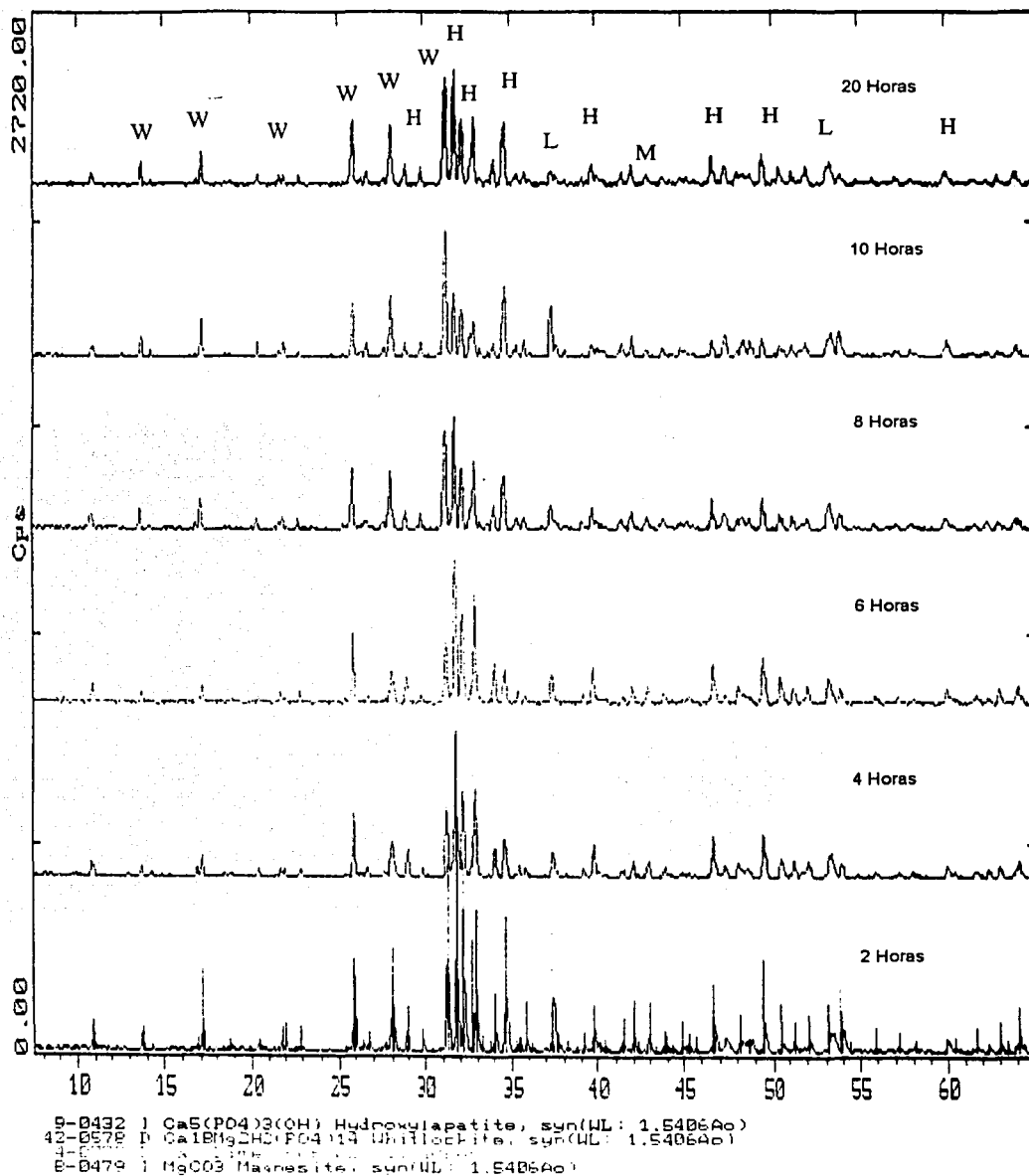


Figura 3.14 Difractogramas donde se observa el comportamiento de las diferentes fases presentes en las muestras después de sintetizar. Se observa la mayor intensidad de la fase de hidroxiapatita a las 6 horas de reacción.

En el caso de la muestra a 20 horas el máximo de difracción de la hidroxiapatita crece nuevamente y el de la whitlockita se reduce alcanzando casi la misma proporción entre sí; los máximos del óxido de calcio y de la magnesita son más pequeños que en las muestras anteriores. En la figura 3.15 se presenta el difractograma de la muestra con 6 horas de reacción y sinterizada donde se puede observar la mayor intensidad y mejor cristalización de la fase de hidroxiapatita para los diferentes intervalos de tiempo, a diferencia de la muestra antes de sinterizar, que tiene una menor definición e intensidad en los picos correspondientes.

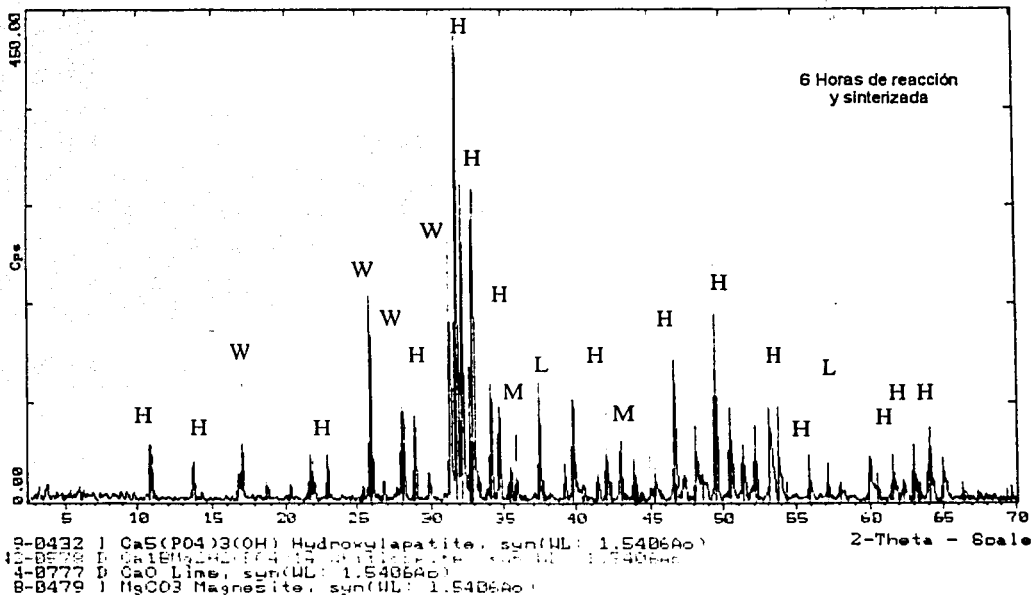


Fig. 3.15 Difractograma de la muestra con 6 horas de reacción y sinterizada. Sobresale el máximo de hidroxiapatita y se aprecia la buena cristalización de las fases.

3.2.2.2 CARACTERIZACION POR FTIR

Antes de sinterizar. Los espectros obtenidos a través de espectroscopía infrarroja permitieron obtener más información acerca de los materiales que conforman las muestras, como se observa en la figura 3.16, donde se aprecian las bandas generadas por los diferentes

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

modos de vibración de los enlaces. En la tabla 3.1 se encuentran los números de onda de las principales bandas encontradas. Se observan a 582-587 cm^{-1} y 1185-1186 cm^{-1} las bandas relacionadas con la presencia del ion PO_4^{3-} , características de la Hidroxiapatita [33,47,48], los enlaces de OH se aprecian en las bandas a 3642-3643 cm^{-1} , 3697-3698 cm^{-1} (éstas dos asociadas a la presencia de portlandita en la muestra), 3878-3879 cm^{-1} y 3939-3941 cm^{-1} . Las bandas localizadas a 1471-1477 cm^{-1} se deben al enlace N-H y las bandas en 3428-3458 cm^{-1} y 3569-3570 pueden ser representativas tanto de los enlaces de OH como de NH.

Después del sinterizado. Los espectros de infrarrojo podían mostrarnos si existían cambios en los materiales que conforman las muestras; en la figura 3.17 se aprecian las bandas generadas por los diferentes modos de vibración de los enlaces. En la tabla 3.2 se encuentran las posiciones de las bandas encontradas.

Se observan a 587-589 cm^{-1} , 966-971 cm^{-1} , 1100-1105 cm^{-1} , 1992-1993 cm^{-1} y 2076 cm^{-1} las bandas relacionadas con la presencia del ion PO_4^{3-} , este conjunto es característico de la hidroxiapatita [33,47,48], en tanto que el OH se encuentra con las bandas a 3642 cm^{-1} (debido a la portlandita), 3789-3790 cm^{-1} y 3880-3882 cm^{-1} . La banda a 3571-3572 cm^{-1} puede ser tanto del enlace OH como del NH, y las localizadas en 1638-1640 cm^{-1} corresponden al enlace de tipo NH que se asocia con restos del fosfato de diamonio utilizado en la síntesis. Por último las bandas a 694-696 cm^{-1} y 1217-1223 cm^{-1} se deben a la presencia de magnesita.

Tabla 3.1
Números de onda (cm^{-1}) de las principales bandas encontradas en las muestras con diferentes tiempos de reacción antes del sinterizado.

Muestra						
HAp	2 Hrs.	4 Hrs.	6 Hrs.	8 Hrs.	10 Hrs.	20 Hrs.
2080	3940	3940	3940	3941	3939	3940
1994	3878	3878	3878	3868	3868	3879
1454	3697	3698	3698	3698	3697	3698
1427	3643	3643	3643	3642	3643	3642
1120	3569	3570	3569	3569	3570	3570
1028	3443	3458	3439	3428	3450	3435
999	1645	1652	1649	1651	1646	1651
964	1476	1481	1477	1484	1476	1471
875	1186	1185	1193	1185	1198	1205
633	667	664	639	644	652	650
614	579	582	593	584	586	587
565						

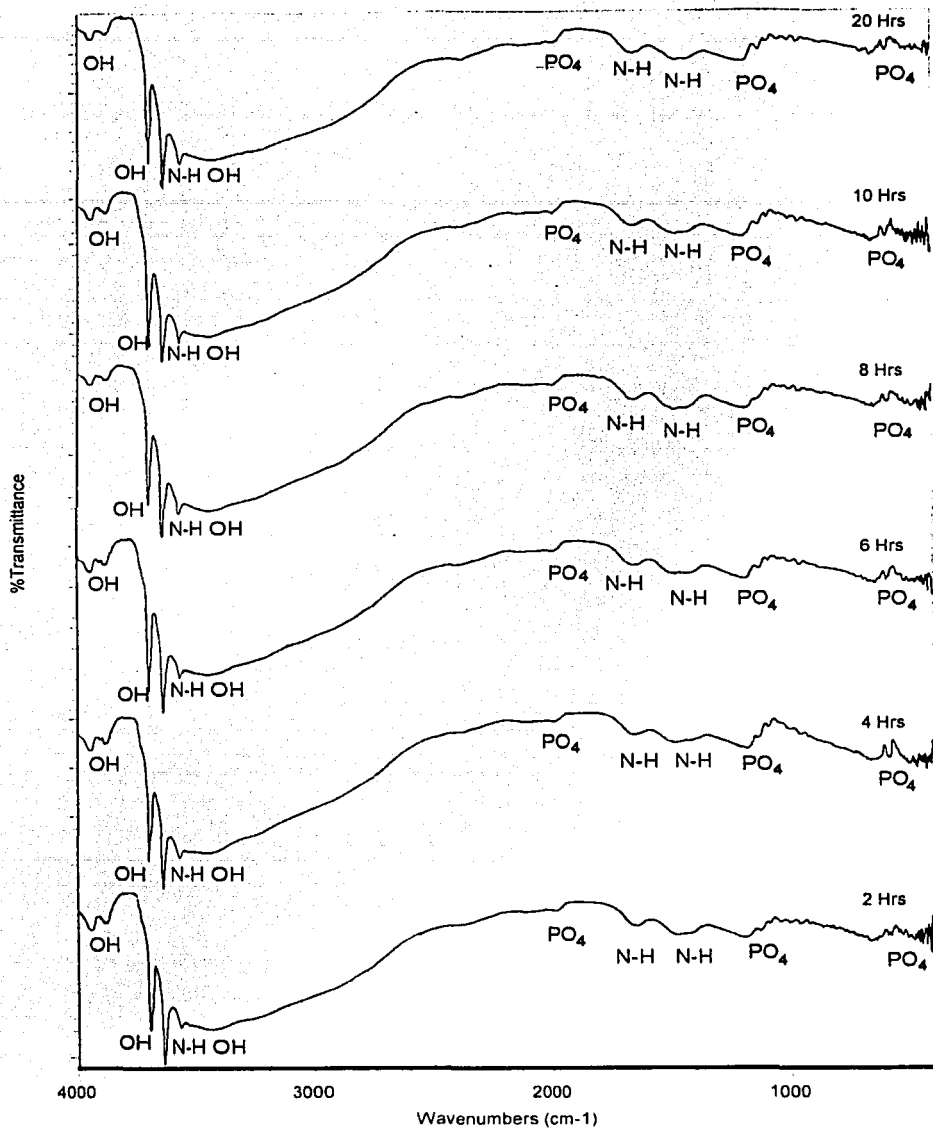


Figura 3.16 Bandas correspondientes a los modos de vibración característicos para las moléculas que constituyen las muestras con diferentes tiempos de reacción antes de sinterizar.

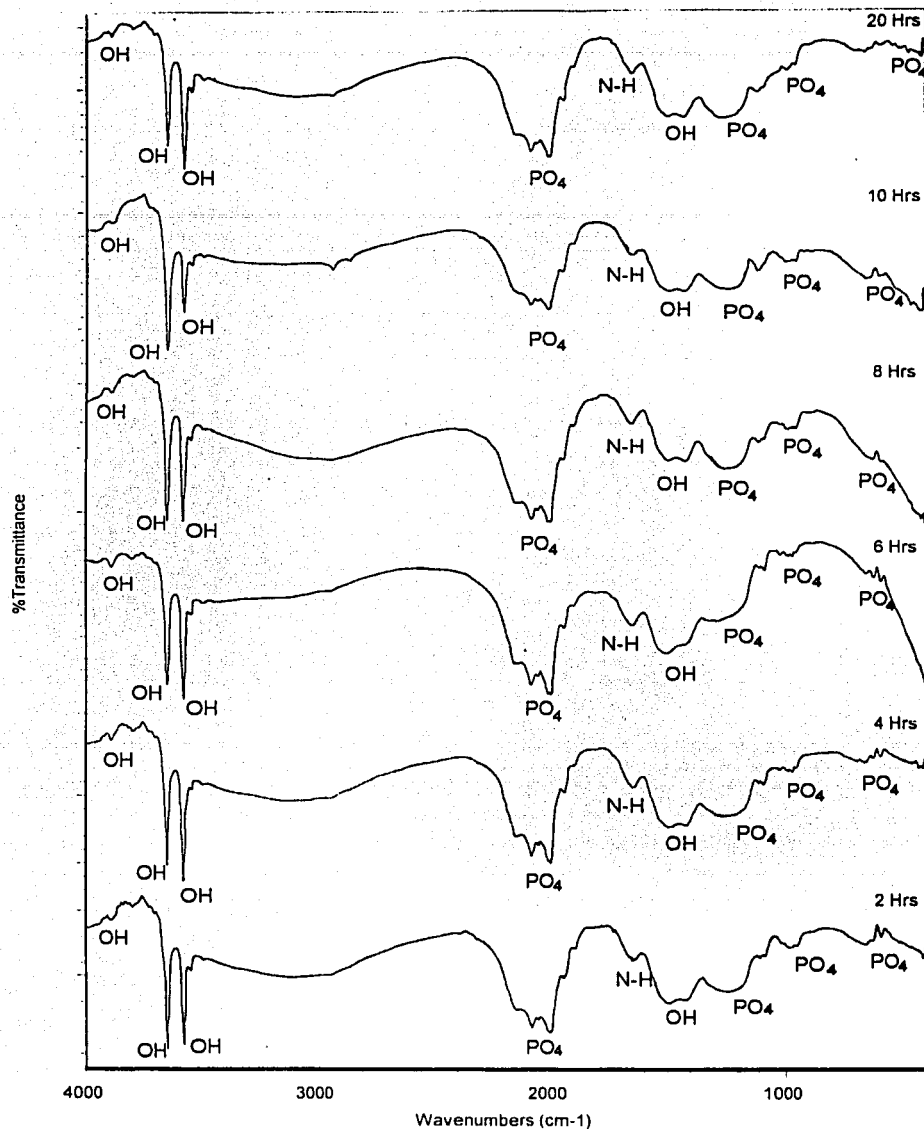


Figura 3.17 Bandas correspondientes a los modos de vibración característicos para las moléculas que constituyen las muestras con diferentes tiempos de reacción después de sinterizar.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 3.2
 Números de onda (cm⁻¹) de las principales bandas encontradas en las muestras
 a diferentes tiempos de reacción después de sinterizar.

HAp	Muestra					
	2 Hrs.	4 Hrs.	6 Hrs.	8 Hrs.	10 Hrs.	20 Hrs.
2080	3882	3882	3881	3880	3878	3881
1994	3789	3789	3790	3789	-	3789
1454	3642	3642	3642	3642	3642	3642
1427	3571	3572	3571	3571	3571	3571
1120	3354	3356	3380	3195	3302	3379
1028	2076	2076	2076	2076	2076	2076
999	1993	1992	1992	1993	1993	1993
964	1638	1639	1640	1640	1638	1639
875	1411	1411	1413	1412	1413	1410
633	1215	1223	1222	1207	1217	1221
614	1100	1085	1085	1104	1104	1105
565	971	967	966	984	985	984
	676	694	-	680	656	696
	588	588	589	587	588	-

3.2.2.3 CARACTERIZACION POR LV-SEM

Antes de sinterizar. Las muestras obtenidas a partir del método hidrotermal presentaron un comportamiento bastante uniforme con respecto a su morfología. En general conservaron el tamaño de partícula inicial del óxido de calcio (malla 20) y mostraban una apariencia porosa, aunque con algunas partículas depositadas en la superficie de los poros. En las figuras 3.18 y 3.19 se pueden observar estas características en la muestra con 2 horas de reacción.

El tamaño de poro varía entre 2 µm y 5 µm los pequeños y entre 10 µm y 40 µm los mayores, en las figuras 3.20 y 3.21 se aprecian ambos tipos, así como la formación de una capa que cubre la superficie interior de los mas grandes. La composición elemental de las partículas es C, O, Mg, P y Ca y las estructuras que componen la parte sólida de la partícula aún no se definen claramente.



Fig. 3.18 Micrografía donde se observa el tamaño y porosidad de una partícula producto de la reacción.

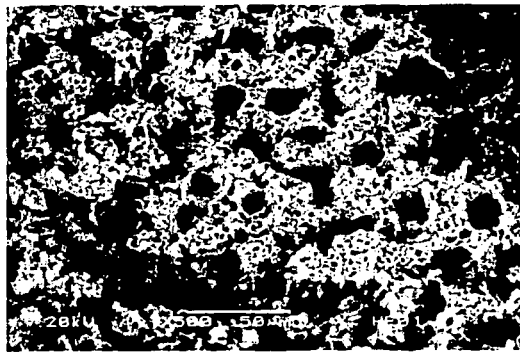


Fig. 3.19 Porosidad característica de la muestra después de 2 horas de reacción.

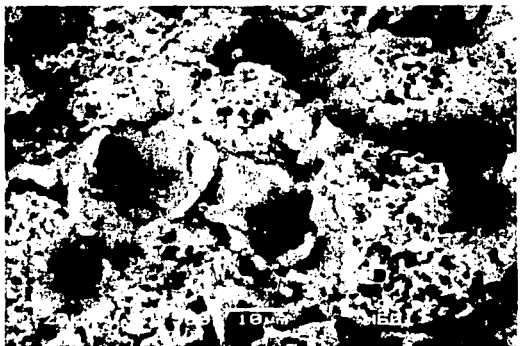


Fig. 3.20 Micrografía que muestra poros del orden de 10 μm recubiertos en su parte interior.

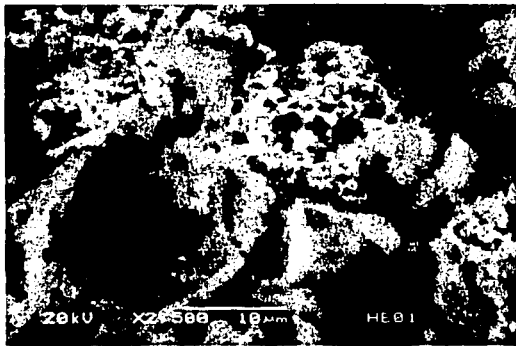


Fig. 3.21 Amplificación de la anterior. Las estructuras de la parte sólida no aparecen bien definidas.

En la muestra con 4 horas de reacción se mantienen las características de la anterior, con poros de 10 μm -35 μm obstruidos por partículas más pequeñas (5-8 μm) como se ve en las figuras 3.22 y 3.23, se observa además la aparición de pequeñas placas muy delgadas (figura 3.24) del orden de 1 μm a 27 μm rodeadas por aglomerados (figura 3.25); la composición elemental es C, O, Mg, P y Ca.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

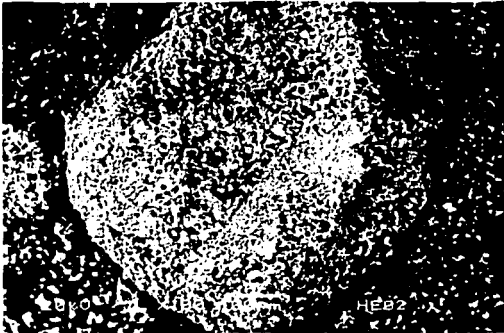


Fig. 3.22 Morfología general de las partículas después de 4 horas de reacción.

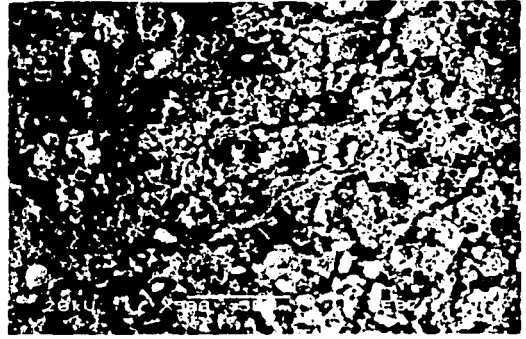


Fig. 3.23 Estructura porosa con partículas de tamaño entre 5 μm y 8 μm , depositadas en la superficie.



Fig. 3.24 Placas con diámetros mayores a 15 μm y aglomerados menores a 10 μm .

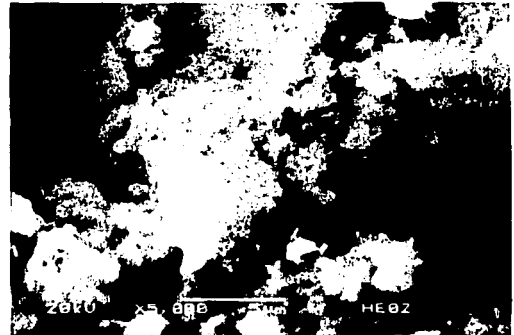


Fig. 3.25 Micrografía donde se muestra una gran cantidad de aglomerados

En la muestra con 6 horas de reacción se observan poros que van del orden de 5 μm a 20 μm , obstruidos por partículas pequeñas de menos de 5 μm y algunas placas muy delgadas, como lo muestran las figuras 3.26 y 3.27.

Además de esas partículas, que se observan a mayor amplificación en la figura 3.28, se presenta una cantidad importante de aglomerados semejantes a los de la muestra anterior (figura 3.29), formando parte de la estructura sólida. La composición elemental de estas partículas es C, O, Mg, P y Ca.



Fig. 3.26 Tamaño y estructura característicos de las partículas obtenidas después de 6 horas de reacción.

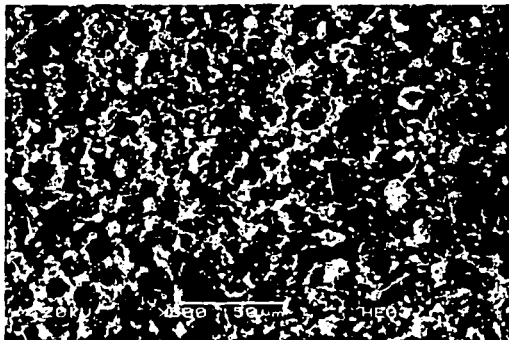


Fig. 3.27 Amplificación de la anterior donde se aprecia la porosidad de la muestra y algunas de las placas presentes.

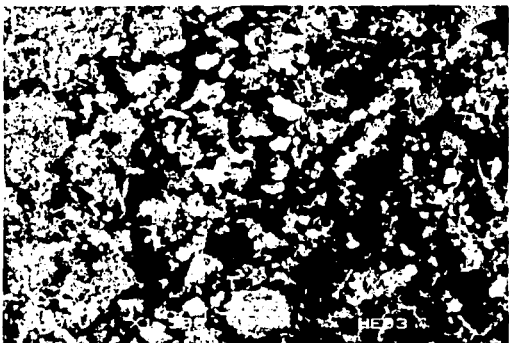


Fig. 3.28 Partículas irregulares, menores de 5 μm , que obstruyen los poros en la superficie de la muestra.

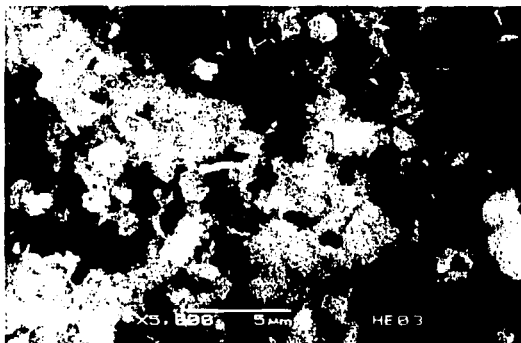


Fig. 3.29 Ampliación donde se observan los aglomerados formados por estructuras poco definidas.

Después de 8 horas de reacción la muestra parece estar cubierta de partículas irregulares muy pequeñas, de menos de 5 μm , que se depositaron en la superficie, lo cual impide observar claramente la existencia de poros (figuras 3.30 y 3.31); sin embargo, los que pueden apreciarse tienen dimensiones de 7 μm a 30 μm . La composición elemental de las estructuras corresponde a C, O, Mg, P y Ca.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las figuras 3.32 y 3.33 son acercamientos a la superficie, donde se puede ver claramente la existencia de aglomerados formados por partículas pequeñas con un tamaño promedio de 1 μm a 5 μm .

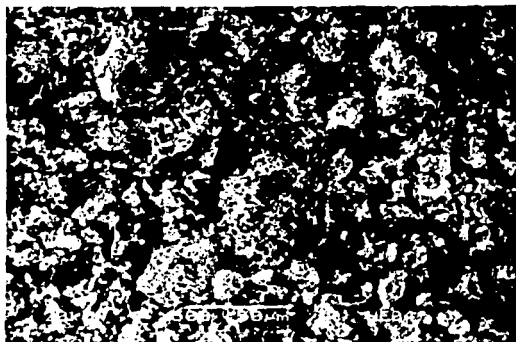


Fig. 3.30 Superficie de la muestra con 8 horas de reacción. No se observa claramente la existencia de poros.

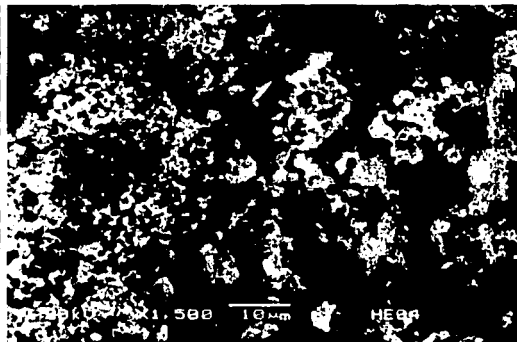


Fig. 3.31 Estructuras localizadas en las posibles cavidades de la muestra.

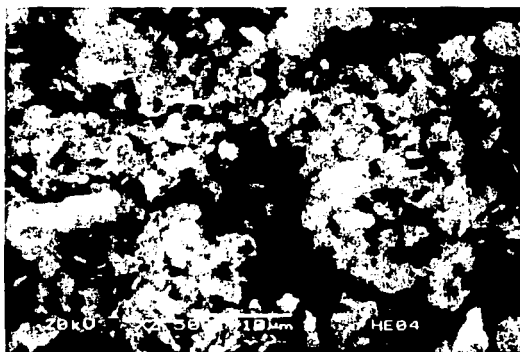


Fig. 3.32 Aglomerados de más de 20 μm que se ubican en la superficie de la muestra.

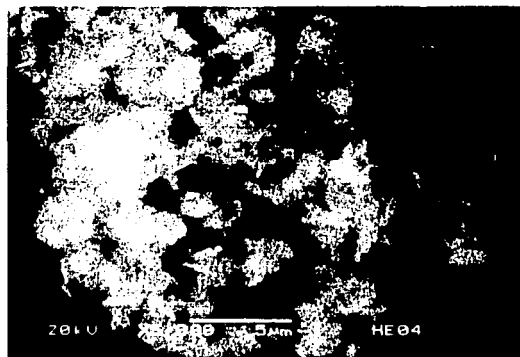


Fig. 3.33 Amplificación de la anterior donde se observa la formación de aglomerados .

Después de reaccionar por 10 horas el producto tiene una mayor cantidad de partículas depositadas en la superficie, lo que le da la apariencia de ser ahora más sólida en vez de porosa, como se ve en la figura 3.34. Los poros que pueden observarse tienen un tamaño que

varía entre 15 μm y 25 μm . Los espectros como el de la figura 3.35 permiten conocer de forma gráfica y cualitativa la composición elemental del producto en cada muestra, que para este caso es C, O, Mg, P y Ca.

Nuevamente se encontraron aglomerados, como lo muestran las figuras 3.36 y 3.37, formados por estructuras poco definidas, las más claras con un tamaño aproximado de 1 μm a 5 μm .

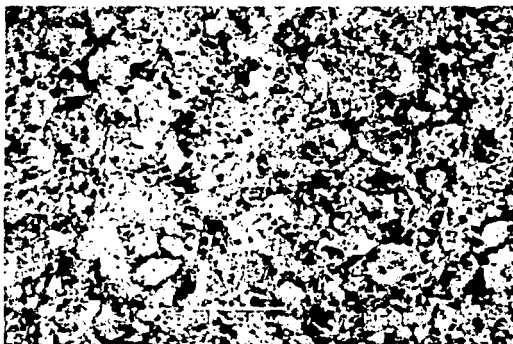


Fig. 3.34 Superficie de las muestras con 10 horas de reacción. Se nota la obstrucción de los poros con partículas de mayor tamaño.

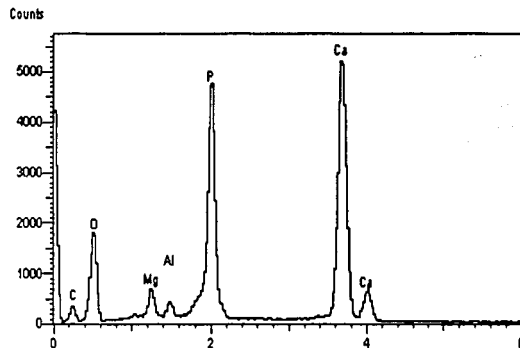


Figura 3.35 EDS que permite conocer la composición elemental de las diferentes muestras y estructuras.

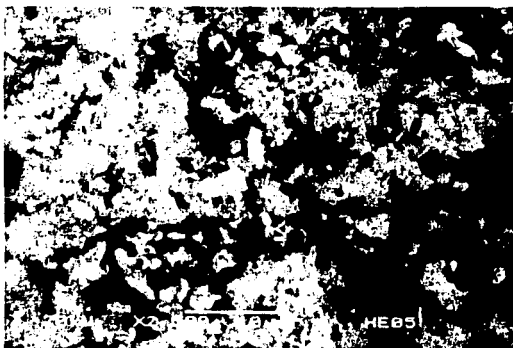


Fig. 3.36 Se observa una gran cantidad de estructuras poco definidas en conjuntos de aglomerados.

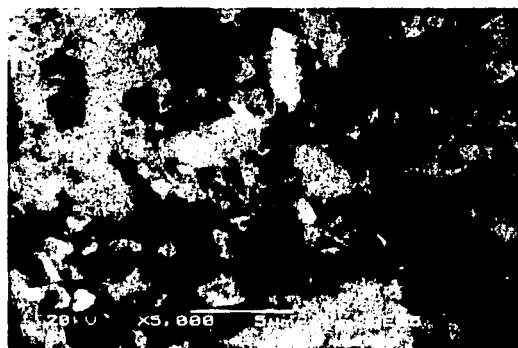


Fig. 3.37 Estructuras amorfas. Las más definidas de aproximadamente 1 μm a 3 μm .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En el último caso, donde el tiempo fue de 20 horas, se pudo observar la superficie casi totalmente cubierta por partículas más pequeñas (figura 3.38), no se observan muchos poros, pero aquellos que alcanzan a definirse varían en tamaño desde $7.5 \mu\text{m}$ hasta $20 \mu\text{m}$. Igualmente se observan aglomerados, pero ahora un poco más definidos (figura 3.39).

Como se puede ver en las figuras 3.40 y 3.41 las estructuras que componen los aglomerados se definen un poco más, se componen de C, O, Mg, P y Ca y tienen un tamaño promedio de $1 \mu\text{m}$ a $3 \mu\text{m}$.

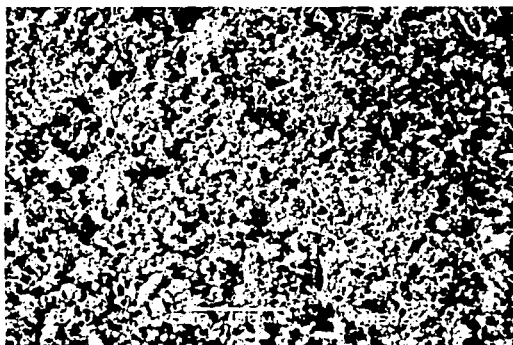


Fig. 3.38 Superficie de la muestra después de 20 horas de reacción. Los poros prácticamente han sido cubiertos en su totalidad.

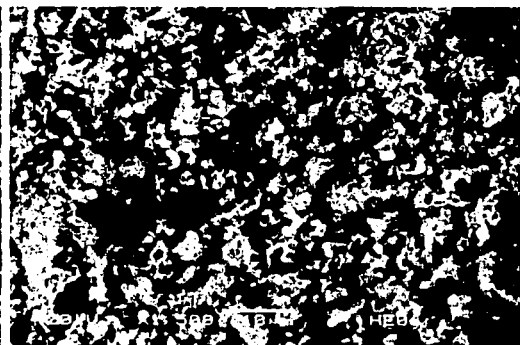


Fig. 3.39 Partículas que cubren la superficie de la muestra.

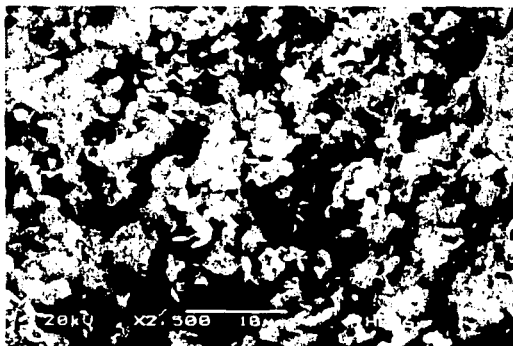


Fig. 3.40 Estructuras mejor definidas que forman los aglomerados, en este caso con tamaño promedio de $1 \mu\text{m}$ a $3 \mu\text{m}$.

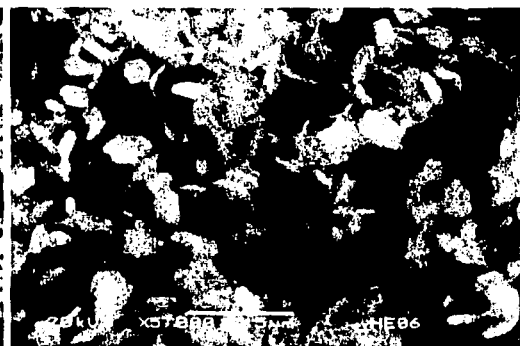


Fig. 3.41 Amplificación de la anterior.

En la tabla 3.3 se encuentran los porcentajes en peso de los elementos que constituyen las muestras, obtenidos por medio de la microsonda para análisis por EDS adaptada al microscopio.

Tabla 3.3
Porcentaje promedio en peso obtenido por EDS de los elementos presentes en las muestras a diferentes tiempos de reacción antes de sinterizar.

Elemento	% peso en la muestra					
	2 Hrs.	4 Hrs.	6 Hrs.	8 Hrs.	10 Hrs.	20 Hrs.
C	10.03	8.98	9.61	7.79	8.31	7.35
O	45.52	47.62	43.16	32.55	43.07	50.90
Mg	2.62	4.97	4.03	2.00	2.22	2.46
P	14.07	15.10	16.72	19.85	16.30	14.74
Ca	27.76	23.31	26.48	37.80	30.09	24.55
Razón Ca/P	1.50	1.19	1.22	1.47	1.43	1.29

Después del sinterizado. Se describen ahora los cambios observados en la apariencia de las muestras anteriores después de ser sometidas a un tratamiento térmico de sinterizado.

Se pudo observar una morfología característica y uniforme, con crecimientos irregulares que dan la apariencia de estructuras porosas, donde se sigue manteniendo el tamaño de partícula. En las figuras 3.42 y 3.43 se pueden ver estas características en el producto de 2 horas de reacción. Se pueden notar también algunas fracturas en la superficie de las partículas.

En esta muestra el tamaño de los poros varía entre 3 μm y 21 μm , como se ve en las

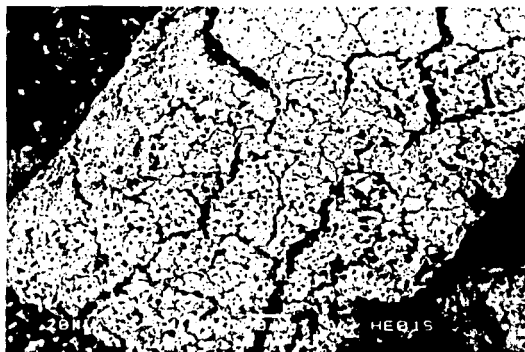


Fig. 3.42 Tamaño y estructura característicos de las partículas con 2 horas de reacción después de ser sinterizadas.

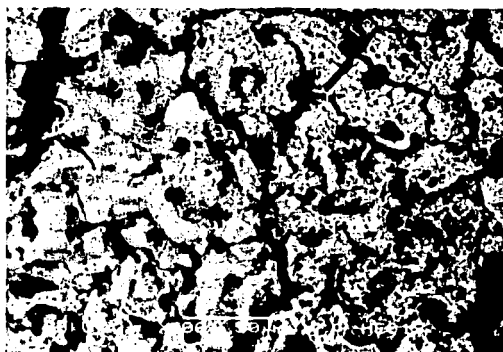


Fig. 3.43 Fracturas en la superficie de la muestra.

figuras 3.44 y 3.45. Las estructuras parecen estar formadas por otras más pequeñas y unidas entre sí como se aprecia en la figura 3.46. La composición elemental de las partículas, obtenida por EDS, sigue siendo C, O, Mg, P y Ca (figura 3.47).

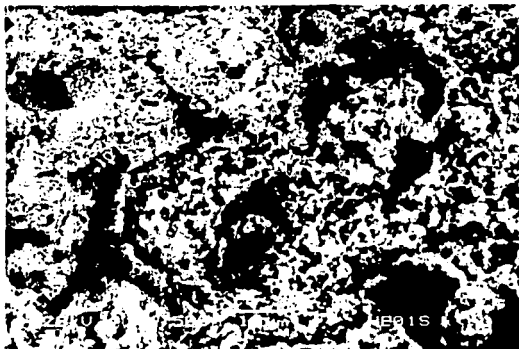


Fig. 3.44 Poros del orden de 5 μm a 25 μm obstruidos por partículas de menor tamaño.

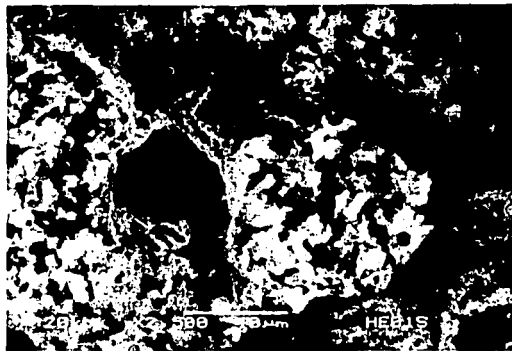


Fig. 3.45 Estructuras que componen y dan forma a la muestra.

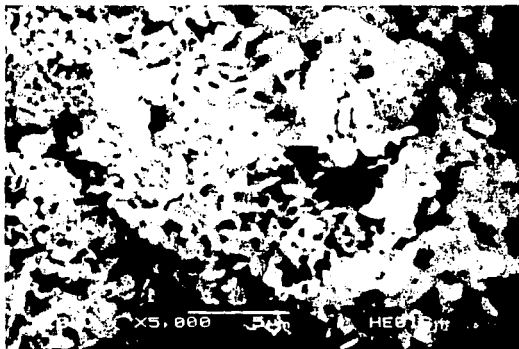


Fig. 3.46 Estructuras menores de 3 μm que parecen placas soldadas unas con otras de forma irregular.

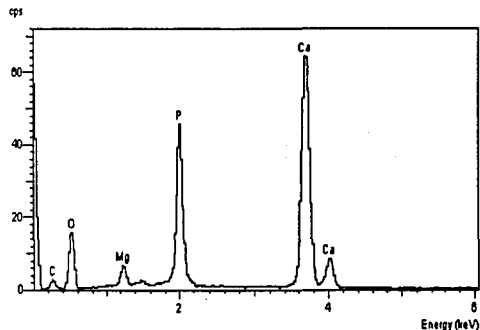


Fig. 3.47 Espectro obtenido por EDS donde se aprecia la composición elemental de la estructura.

En la muestra de 4 horas se observan más claramente los poros, que en este caso varían desde 3 μm hasta 27 μm como se observa en la figura 3.48, predominando aquellos con tamaño promedio de 15 μm (figura 3.49). Las estructuras que forman la parte sólida de la muestra no se observan claramente, pero dan la apariencia de ser pequeñas partículas adheridas unas con otras como se ve en las figuras 3.50 y 3.51, las cuales se agrupan sin tener un tamaño definido. La composición elemental de la muestra es C, O, Mg, P y Ca.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

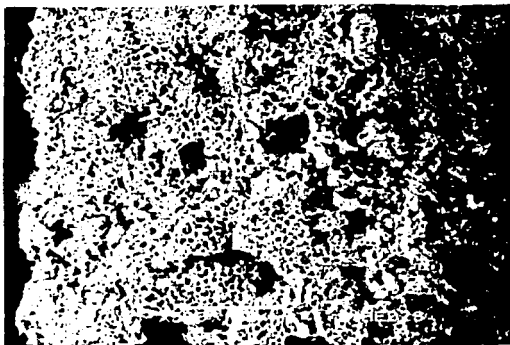


Fig. 3.48 Superficie de la muestra donde se observan poros pequeños de poco menos de 5 μm y otros mayores de alrededor de 25 μm .

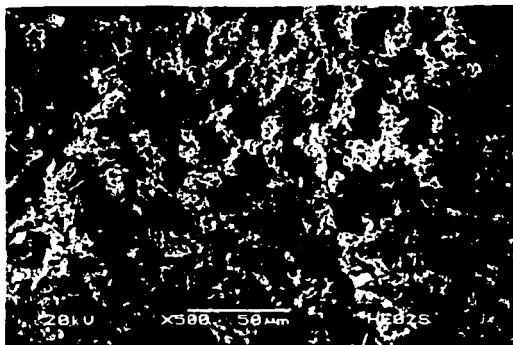


Fig. 3.49 Zona donde se observan poros con tamaño regular, aproximadamente de 15 μm .

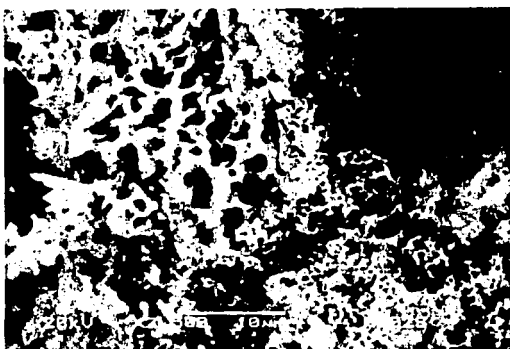


Fig. 3.50 Estructuras que dan forma a la muestra.

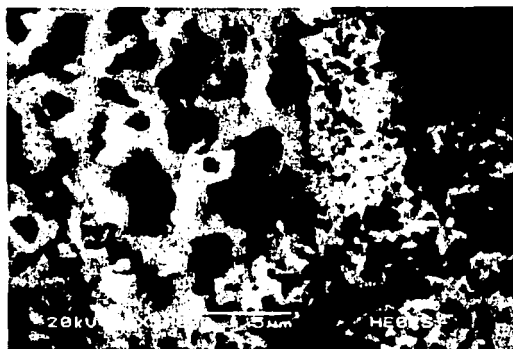


Fig. 3.51 Area donde se nota la apariencia de pequeñas secciones adheridas entre sí.

Estas estructuras se definen mejor en la muestra de 6 horas. En las figuras 3.52 y 3.53 se pueden observar las formas irregulares presentes en la muestra, más definida que la otra, y que mantienen la apariencia de estar compuestas por otras partículas menores, como las observadas en la muestra antes de sinterizar. La composición elemental es C, O Mg, P y Ca. El tamaño de los poros va de 5 μm a 20 μm en promedio y algunas secciones se ven obstruidas por partículas como en la figura 3.54, aunque hay otras que se definen muy bien como en la figura 3.55.

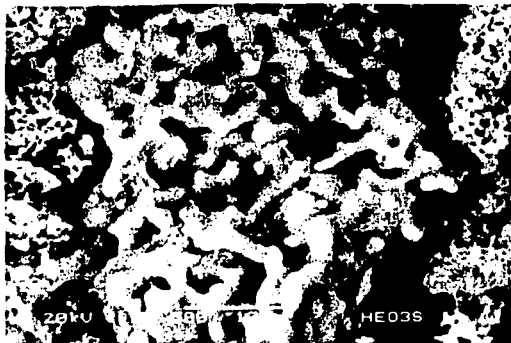


Fig. 3.52 Estructura compacta formada dentro de las partículas después del tratamiento de sinterizado

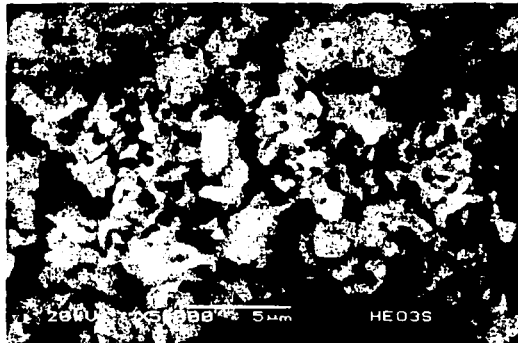


Fig. 3.53 Estructuras como la anterior que parecen estar formadas por las placas observadas antes de sinterizar.

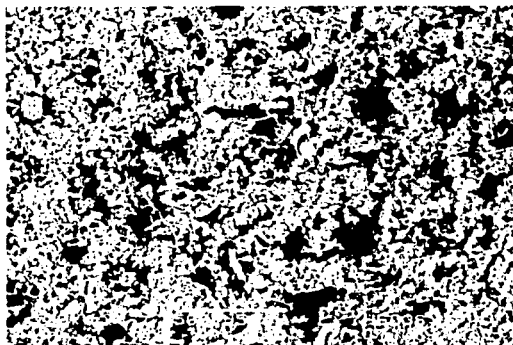


Fig. 3.54 Superficie de la muestra donde se observan poros de 5 μm a 20 μm , algunos de ellos obstruidos por otras partículas.

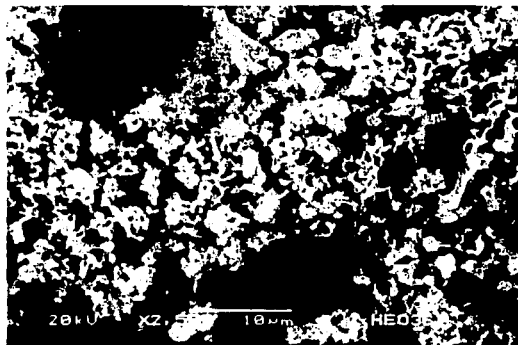


Fig. 3.55 Poros bien definidos del orden de 15 μm y sección sólida con estructura irregular.

La siguiente muestra, de 8 horas, tiene poros con un tamaño promedio de 15 μm y una gran cantidad de partículas que los obstruyen como se observa en la figura 3.56. También tiene una composición elemental de C, O, Mg, P y Ca y las estructuras que la componen son parecidas a las anteriores como se ve en la figura 3.57.

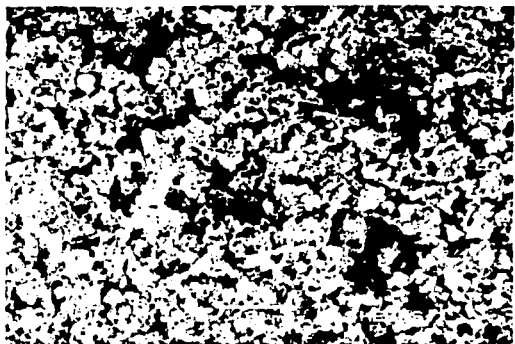


Fig. 3.56 Superficie del producto de 10 horas de reacción. Se observan poros del orden de 15 μm , obstruidos por algunas partículas.

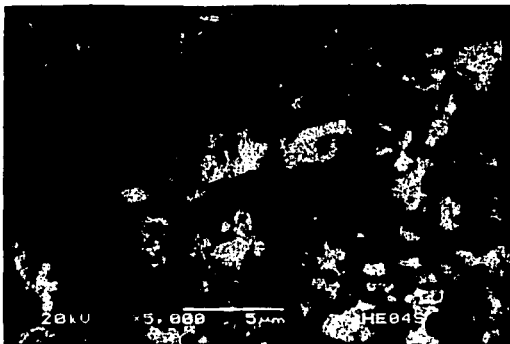


Fig. 3.57 Estructuras que parecen formarse por pequeñas partículas como en la muestra anterior.

Como se muestra en la figura 3.58, en la de 10 horas se siguen observando partículas como las que se encontraron antes de sinterizar, y algunas de ellas parecen unidas entre sí. La superficie se vuelve muy irregular como en la figura 3.59, con poros obstruidos de 10 μm a 20 μm y algunas fracturas. La composición de C, O, Mg, P y Ca, se mantiene en este caso.

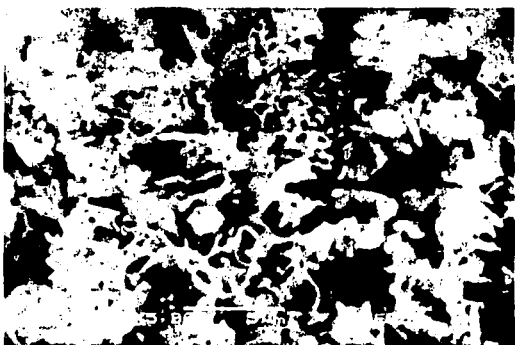


Fig. 3.58 Estructuras laminares del orden de 2 μm semejantes a las encontradas antes del proceso de sinterizado y unidas entre sí.

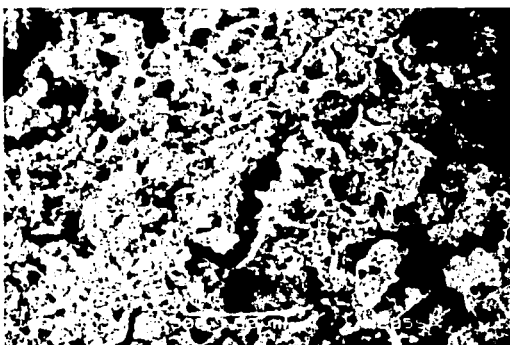


Fig. 3.59 Superficie de la muestra. Se notan poros de 10 μm a 20 μm , algunos obstruidos, y las fracturas presentes.

En la muestra de 20 horas se pueden ver poros del orden de 7 a 27 μm , en secciones obstruidas y limpias como en las figura 3.60 y 3.61, además se presenta una cantidad

considerable de partículas de aproximadamente $2\ \mu\text{m}$, como las observadas en las muestras a 8 y 10 horas y antes de sinterizar (figura 3.62), algunas de ellas parecen estar pegadas o fundidas entre sí (figura 3.63). C, O, Mg, P y Ca, son los elementos que constituyen la muestra.

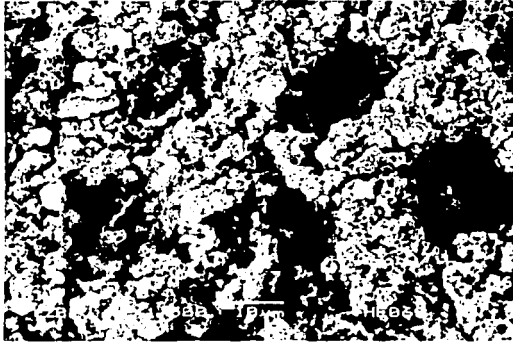


Fig. 3.60 Zona de la superficie donde se observan poros mas o menos definidos del orden de $10\ \mu\text{m}$ a $15\ \mu\text{m}$.

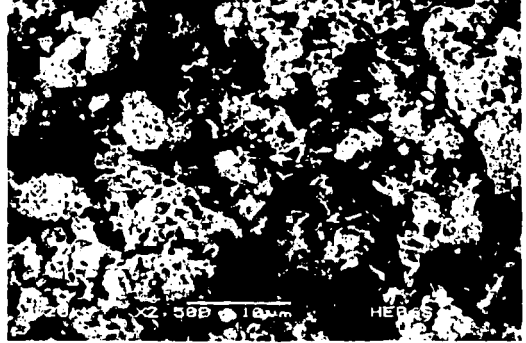


Fig. 3.61 Zona de la superficie donde se observan poros y algunas partículas del orden de $3\ \mu\text{m}$ que los obstruyen.

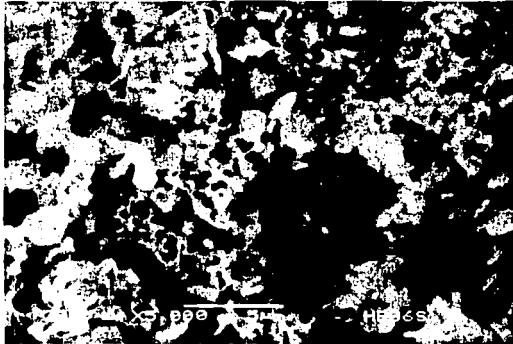


Fig. 3.62 Estructuras con tamaño menor a $3\ \mu\text{m}$ semejantes a las partículas encontradas anteriormente.

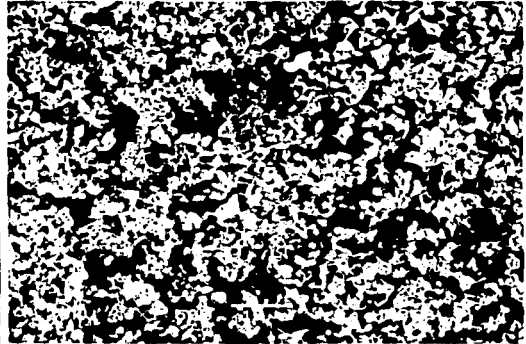


Fig. 3.63 Superficie donde se observan estructuras de aproximadamente $2.5\ \mu\text{m}$ adheridas entre sí.

Por último, en la tabla 3.4 se encuentran los porcentajes en peso de los elementos encontrados en las muestras después del proceso de sinterizado, obtenidos por EDS.

Tabla 3.4

Porcentaje promedio en peso obtenido por EDS de los elementos presentes en las muestras a diferentes tiempos de reacción después de sinterizar.

Elemento	%peso en la muestra					
	2 hrs	4 hrs	6 hrs	8 hrs	10 hrs	20 hrs
C	5.79	9.49	8.13	8.56	10.59	10.01
O	42.27	43.17	40.75	43.05	40.73	44.07
Mg	1.63	2.44	2.42	1.79	1.78	2.16
P	15.40	13.19	15.97	13.81	15.40	14.31
Ca	34.90	31.71	32.72	32.79	31.49	29.45
Razón Ca/P	1.75	1.85	1.58	1.83	1.58	1.59

3.2.2.4 DISCUSION PRELIMINAR

En los espectros obtenidos por difracción de rayos X se pudo apreciar que el sinterizado tiene un efecto positivo sobre la cristalización de las diferentes fases, notándose que las muestras con 6 y 20 horas de reacción tuvieron los mejores comportamientos, con un máximo de difracción de hidroxiapatita bien definido en el valor de 32 en ángulos 2θ , sin embargo, la muestra de 6 horas tenía una menor proporción de whitlockita que la de 20 horas y una cantidad más o menos equivalente de óxido de calcio.

En los espectros de infrarrojo se observaron algunos cambios en las intensidades de ciertas bandas, así como la aparición de otras, pero las relacionadas con la hidroxiapatita, localizadas en 587, 970, 1100, 1993, 2076 y 3350 cm^{-1} , se mantuvieron e incluso se definieron mejor después de sinterizar.

Las partículas del orden de 1-3 μm , observadas por microscopía de barrido, fueron características de las muestras antes de sinterizar y las estructuras producidas por el sinterizado se definieron mejor a partir de 6 horas. Es importante resaltar el hecho de que la morfología en general de las muestras es porosa, lo cual favorece su aplicación.

La mejor muestra en condiciones estequiométricas se obtuvo con 6 horas de reacción y después del sinterizado. Esta presentó características similares a la de 20 horas de reacción y sinterizada, con la ventaja de que la primera involucra un menor gasto de tiempo y energía.

Los resultados anteriores permitieron establecer el tiempo de reacción que se daría a las siguientes pruebas, el cual se fijó en 6 horas.

3.2.3 CARACTERIZACION DE HIDROXIAPATITA OBTENIDA EN CONDICIONES DE EXCESO DE FOSFATO DE DIAMONIO (DAP)

3.2.3.1 CARACTERIZACION POR DRX

Antes de sinterizar. El análisis de las muestras por DRX permitió hacer un seguimiento de las fases encontradas a diferentes concentraciones de fosfato de diamonio, antes de tratarlas térmicamente. En todos los casos existieron cuatro fases cristalinas: hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), whitlockita (Ca_3PO_4), portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y dittmarita ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4\text{H}_2\text{O}$) como se aprecia en la figura 3.64. Se puede observar que la intensidad del máximo de difracción de la hidroxiapatita disminuye al aumentar el exceso de DAP, además se observa poco definido y muy ancho, por lo que se dice que tiene baja cristalinidad, mientras que la intensidad de la señal de whitlockita no se ve afectada por el incremento de DAP. La portlandita presenta un comportamiento semejante a la whitlockita, aunque el máximo de la primera es ligeramente más intenso. El pico de dittmarita presenta su menor intensidad al 10% de exceso de DAP, al 20% de exceso de DAP se observa que el máximo de difracción aumenta de forma considerable, acercándose a la portlandita y a la whitlockita e incluso es mayor que el de hidroxiapatita; disminuye nuevamente al 30% de exceso, pero sin llegar a la cantidad inicial.

Después del sinterizado. Este análisis permitió conocer el efecto del proceso de sinterizado sobre las muestras con diferentes excesos de DAP. En todos los casos existen las fases de hidroxiapatita y whitlockita. En vez de la portlandita y la dittmarita que aparecían en las muestras previas aparecieron las fases de óxido de calcio (CaO) y magnesita (MgCO_3), como se puede ver en la figura 3.65. Todas las fases encontradas se observan con buena cristalinidad pues los picos de difracción de cada una de ellas están bien definidos. La intensidad del máximo de hidroxiapatita disminuye considerablemente desde el 10% de exceso de DAP, siendo mínima en 30% de exceso de DAP. De forma contraria, el máximo de difracción de la whitlockita aumenta en intensidad conforme aumenta el exceso de DAP, siendo máxima en 30% de DAP y sobresaliendo del resto de fases. El efecto en la disminución y aumento de las fases es tan importante que la proporción entre los máximos de whitlockita e hidroxiapatita es de 2:1, 8:1 y 16:1 al 10%, 20% y 30% de exceso de DAP respectivamente.

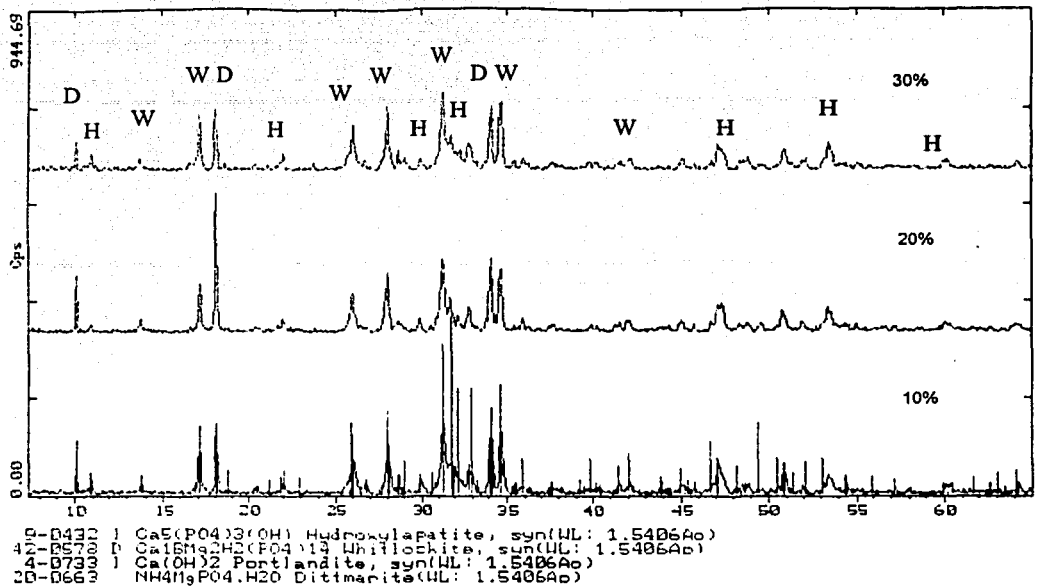


Figura 3.64 Difractogramas que muestra el efecto del exceso de DAP en las fases encontradas en las muestras antes de sinterizar.

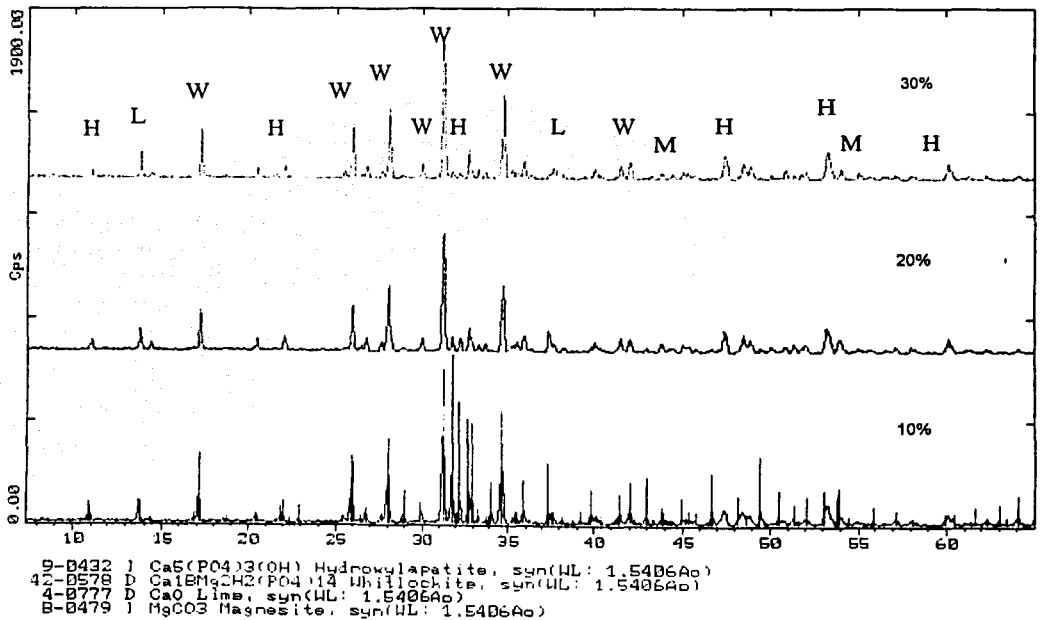


Figura 3.65 Difractogramas que muestra el efecto del sinterizado en las fases encontradas en las muestras con exceso de DAP.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La intensidad del máximo para la fase de óxido de calcio es muy pequeña y llega a su mínimo al 30% de exceso de DAP. Así también la magnesita no varía en forma apreciable aunque su intensidad llega a ser mayor que la de hidroxiapatita al 20% y 30% de exceso de DAP.

La figura 3.66 corresponde a la muestra con 10% de exceso de DAP, que fue donde se obtuvo la mayor intensidad para el máximo de hidroxiapatita, sin embargo, se puede observar que la fase de whitlockita tiene una intensidad mayor.

3.2.3.2 CARACTERIZACION POR FTIR

Antes de sinterizar. Los resultados obtenidos a través de espectroscopía infrarroja permitieron obtener más información acerca de los materiales que conforman las muestras al variar la concentración de DAP en la reacción. En la figura 3.67 se aprecian las bandas generadas por los diferentes modos de vibración de los enlaces, y en la tabla 3.5 se encuentran las posiciones de las principales bandas encontradas. Se observan a 580 cm^{-1} y $1185\text{-}1186\text{ cm}^{-1}$ las bandas relacionadas con la presencia del ion PO_4^{3-} , características de la hidroxiapatita [33,47,48], los enlaces de OH se aprecian en las bandas a $3642\text{-}3643\text{ cm}^{-1}$, (asociadas a la presencia de portlandita en la muestra), $3878\text{-}3879\text{ cm}^{-1}$ y $3939\text{-}3941\text{ cm}^{-1}$. Las bandas localizadas a $1471\text{-}1477\text{ cm}^{-1}$ se deben al enlace N-H y las bandas en $3428\text{-}3458\text{ cm}^{-1}$ y $3569\text{-}3570$ pueden ser representativas tanto de los enlaces de OH como de NH.

Después del sinterizado. Los espectros de infrarrojo permitían saber si hubo cambios en los materiales que conforman las muestras con diferentes concentraciones de DAP y después del proceso térmico; en la figura 3.68 se aprecian las bandas generadas por los diferentes modos de vibración de los enlaces. La tabla 3.5 muestra las posiciones de las bandas encontradas. Se observan a 575 cm^{-1} , 990 cm^{-1} , $1100\text{-}1105\text{ cm}^{-1}$, $1992\text{-}1993\text{ cm}^{-1}$ y 2078 cm^{-1} las bandas relacionadas con la presencia del ion PO_4^{3-} , este conjunto es característico de la hidroxiapatita [33,47,48], en tanto que el OH se encuentra con las bandas a 3642 cm^{-1} (debido a la portlandita), $3789\text{-}3790\text{ cm}^{-1}$ y 3887 cm^{-1} . La banda a $3571\text{-}3572\text{ cm}^{-1}$ puede ser tanto del enlace OH como del NH, y las localizadas en 1666 cm^{-1} corresponden al enlace de tipo NH que se asocia con restos del fosfato de diamonio utilizado en la síntesis. Por último las bandas a $640\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ y 1228 cm^{-1} se deben a la presencia de magnesita.

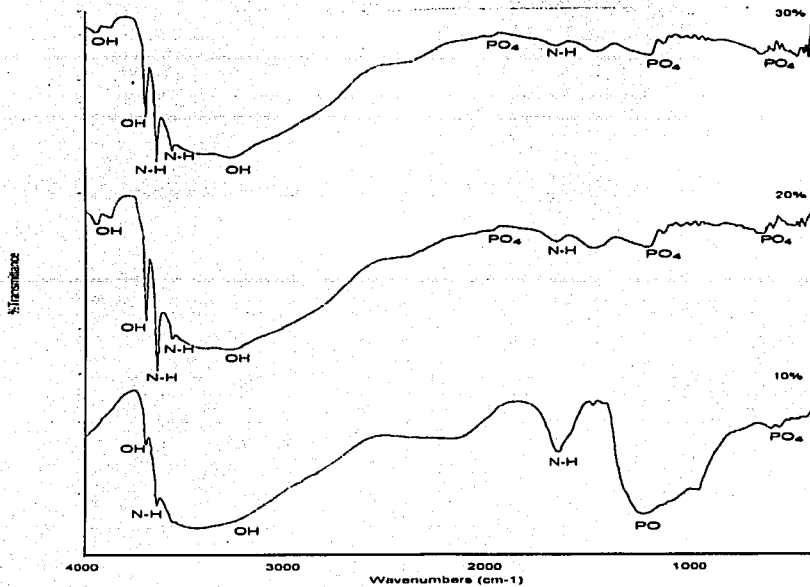


Figura 3.67 Bandas correspondientes a los modos de vibración característicos para las moléculas que constituyen las muestras con exceso de DAP, antes de sinterizar.

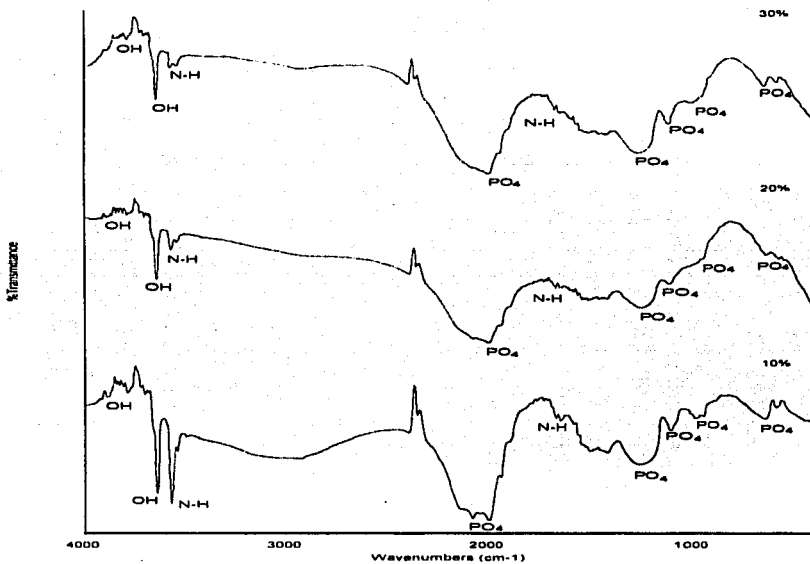


Figura 3.68 Bandas correspondientes a los modos de vibración característicos para las moléculas que constituyen las muestras con exceso de DAP, después de sinterizar.

Tabla 3.5

Números de onda (cm^{-1}) de las principales bandas encontradas en las muestras con diferentes excesos de DAP, (A) antes y (S) después de sinterizar.

Muestra						
HAp	10% exc A	20% exc A	30% exc A	10% exc S	20% exc S	30% exc S
2080		3937	3941			
1994		3878	3879	3883	3887	
1454				3788	3787	3787
1427	3696	3696	3696			
1120	3641	3643	3642	3641	3641	3641
1028		3569	3569	3571	3571	3572
999	3442	3274	3274	3541	3541	3540
964				3080	2995	3147
875				2345	2345	2345
633	2177			2076	2078	2078
614				1994	1994	1998
565	1641	1652	1665	1639	1666	1666
	1471	1454	1454			
				1410	1409	1408
	1220	1202	1200	1258	1229	1228
		1128	1129	1105	1105	1104
		964	960	990		993
	602	633	639	650	637	639
	559	590	580	586	580	575

3.2.3.3 CARACTERIZACION POR LV-SEM

Antes de sinterizar. Se observó la morfología de las muestras obtenidas a partir del método hidrotermal con diferentes concentraciones de fosfato de diamonio antes de tratarlas térmicamente para ver si existía algún cambio. Nuevamente presentaron un comportamiento uniforme, conservaron el tamaño de partícula inicial y mostraron una apariencia porosa.

Dichas características se pueden apreciar en la figura 3.69, que corresponde a la muestra con 10% de exceso de fosfato de diamonio. El tamaño de los poros varía entre $5\mu\text{m}$ y $25\mu\text{m}$, y gran parte de ellos se ven obstruidos por aglomerados y partículas del orden de $20\mu\text{m}$ como aparece en la figura 3.70. La composición elemental de las partículas es C, O, Mg, P y Ca. Se presentan aglomerados (figura 3.71) formados por partículas menores de $5\mu\text{m}$ y existen algunas de menores dimensiones, menos definidas (figura 3.72).

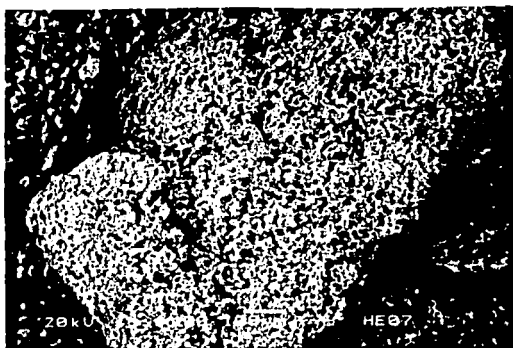


Fig. 3.69 Vista general de una partícula. El tamaño original se conserva y se pueden ver los poros en la superficie.

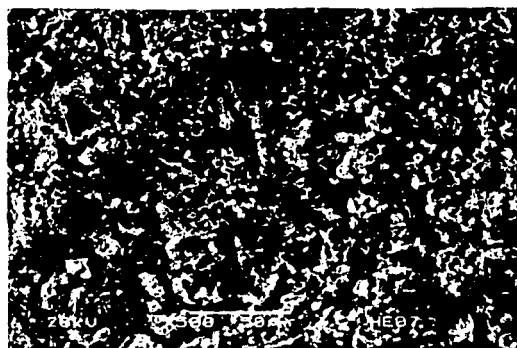


Fig. 3.70 Poros con tamaño promedio de 12 μm , partículas del orden de 20 μm y algunas menores de 10 μm .

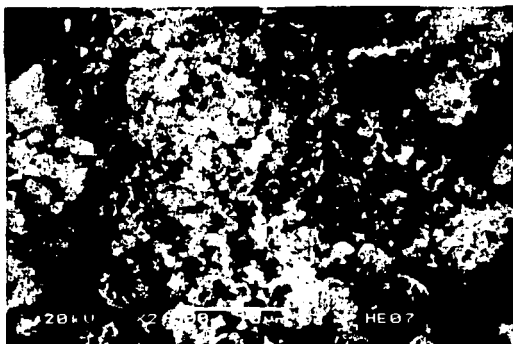


Fig. 3.71 Aglomerado del orden de 50 μm constituido por partículas que varían entre 1 μm y 2.5 μm .

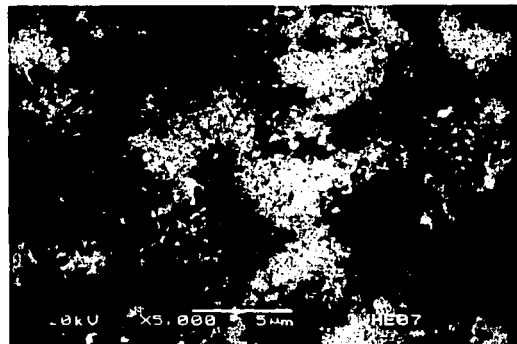


Fig. 3.72 Aglomerado formado por estructuras menores de 1 μm y poco definidas.

La figura 3.73 muestra el caso con 20% de exceso, tiene una morfología semejante al caso anterior y las estructuras encontradas con forma de esferas irregulares aparecen mas gruesas y menos definidas, tienen un tamaño que varía entre 1 μm y 3 μm y existen otras aún mas pequeñas que formas aglomerados como en la figura 3.74.

Los poros tienen un tamaño promedio de 4 μm a 22 μm (figura 3.75), y el análisis elemental por EDS permite saber que la composición de la muestra es C, O, Mg, P y Ca, como se ve en la figura 3.76.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

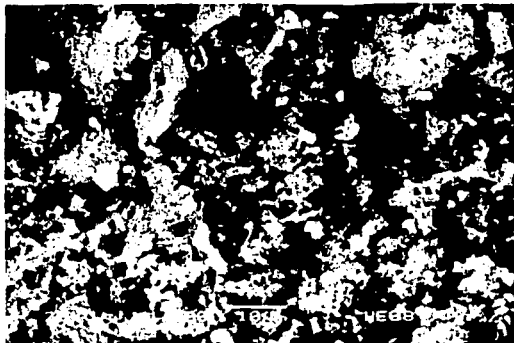


Fig. 3.73 Partículas características y aglomerados de la muestra con 20% de exceso de DAP.

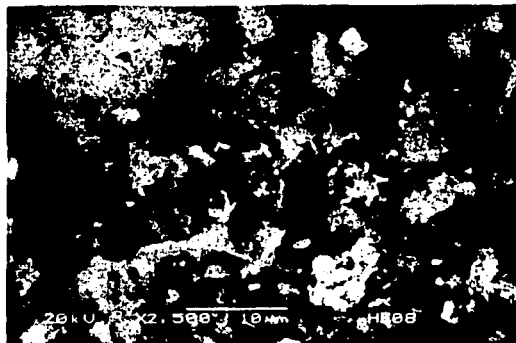


Fig. 3.74 Amplificación donde se observan los aglomerados constituidos por partículas menores de 2 μm .

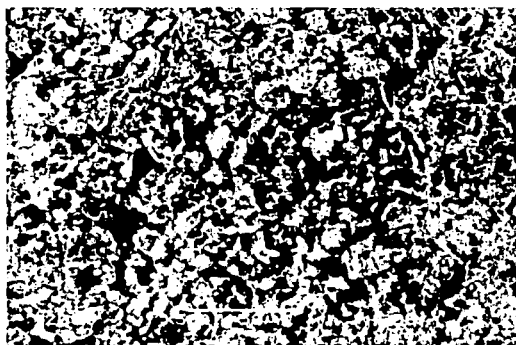


Fig. 3.75 Superficie de la muestra con poros de 4 μm a 22 μm y partículas de 5 μm a 20 μm depositadas sobre ella.

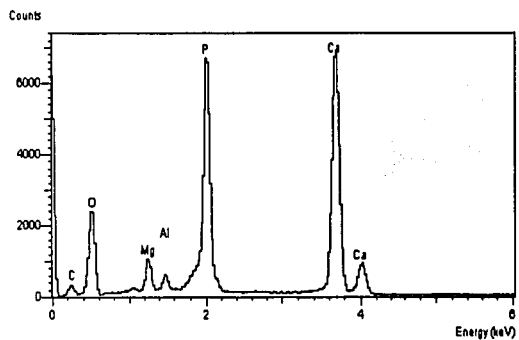


Fig. 3.76 Espectro donde se observan los elementos que componen la muestra.

La muestra con 30% de exceso tiene en general una morfología uniforme, presenta poros de 7.5 μm a 25 μm (figura 3.77), tiene una composición elemental de C, O, Mg, P y Ca, y en la parte sólida se observan aglomerados formados por partículas de aproximadamente 1 μm como las que aparecen en la figura 3.78.

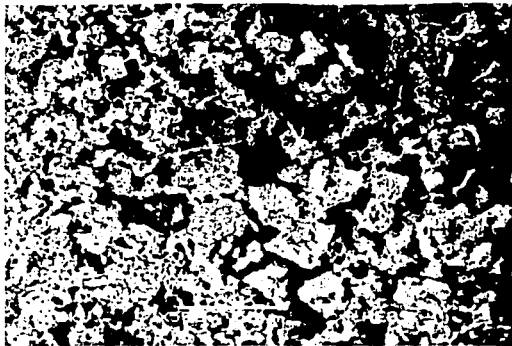


Fig. 3.77 Aspecto general de la superficie de la muestra. El tamaño de los poros varía entre 7.5 μm y 25 μm .

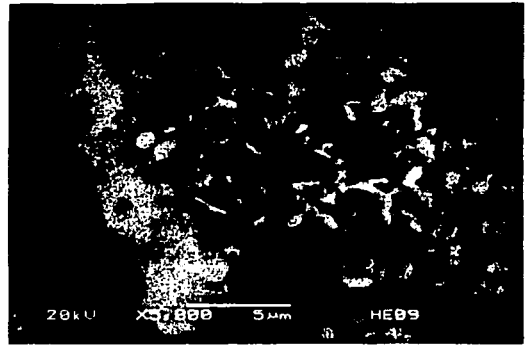


Fig. 3.78 Partículas de 0.8 μm a 1.5 μm que forman aglomerados en la estructura sólida de la muestra.

Después del sinterizado. Aunque se conservó el tamaño de partícula inicial y se mantuvo la apariencia porosa como en los casos anteriores, la morfología de las muestras con diferentes concentraciones de fosfato de diamonio sufrió cambios después del proceso de sinterizado, como se describe a continuación.

En la figura 3.79 se pueden ver poros de diferentes tamaños, que van de 8 μm a 15 μm los mayores y de menos de 1 μm los más pequeños, para la muestra con 10% de exceso de DAP, donde la estructura parece estar formada por la unión de partículas. Se presentan tres formas características (figura 3.80): la primera, de estructuras gruesas compuestas por muchas partículas compactas y de proporciones mayores a 10 μm como en la figura 3.81, la segunda está formada por partículas más pequeñas parecidas a pequeñas fibras, cortas y gruesas (1 μm por 1.5 μm), que se unen en diferentes secciones y es más delgada que la anterior, como en las figuras 3.82 y 3.83. Y por último la tercera, que está formada por partículas planas y pequeñas con diámetro menor a 1 μm como en la figura 3.84. La segunda forma predomina sobre las otras, y los constituyentes principales de todas ellas son C, O, Mg, P y Ca.

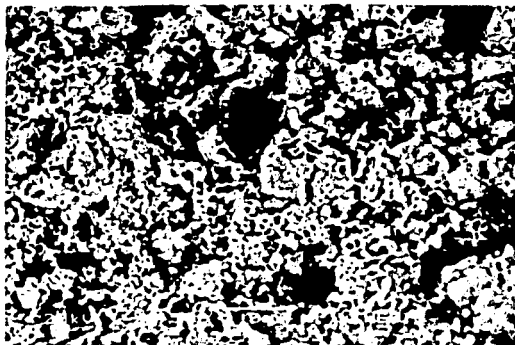


Fig. 3.79 Superficie de la muestra después de sinterizar donde se observan poros grandes de 7.5-15 μm y otros pequeños de menos de 1 μm .

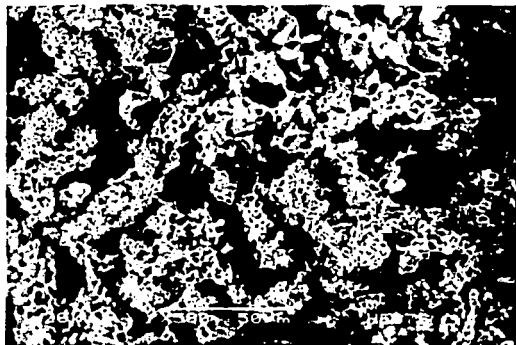


Fig. 3.80 Las diferentes estructuras observadas en el cuerpo de la muestra.

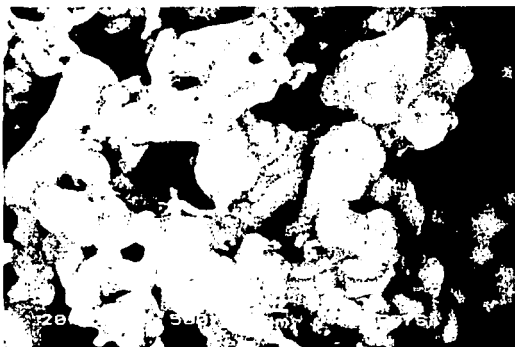


Fig. 3.81 Estructuras de mayor tamaño, del orden de 10 μm a 20 μm . Se nota la unión de las diferentes partículas que la conforman.

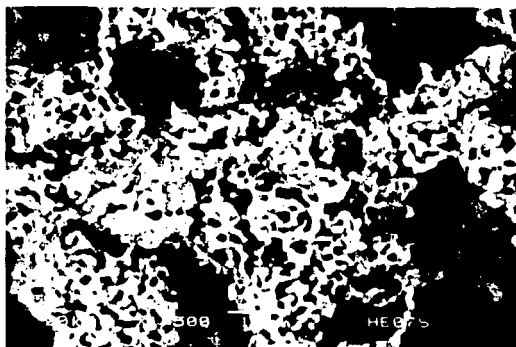


Fig. 3.82 Estructuras mas finas que se encuentran en mayor cantidad dentro de la muestra.

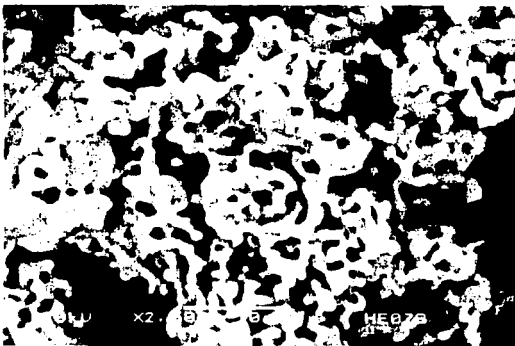


Fig. 3.83 Ampliación de las partículas donde se observa el parecido con fibras de 1 μm x 1.5 μm , interconectadas.

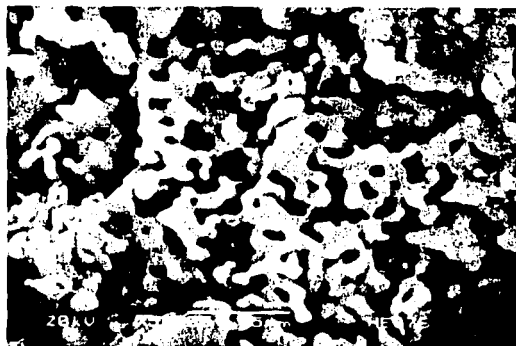


Fig. 3.84 Estructuras laminares formadas por la unión de partículas planas de menos de 1 μm de diámetro y que forman aglomerados.

En el caso con 20% de exceso la superficie de la muestra se ve cubierta por aglomerados (figura 3.85) y en general solo se observan los poros de mayor tamaño, del orden de 10 μm a 30 μm como se aprecia en la figura 3.86.

A mayores ampliificaciones puede verse que las estructuras que componen los aglomerados y la parte sólida del material son semejantes a las de la muestra anterior, como en las figuras 3.87 y 3.88, y que están formadas por partículas más pequeñas parecidas a fibras cortas y anchas de aproximadamente 2 μm por 3 μm (figura 3.89). La composición de las estructuras es C, O, Mg, P y Ca, como se puede ver en el espectro de la figura 3.90.



Fig. 3.85 Tamaño y morfología general de una partícula. Se observa una gran cantidad de aglomerados en la superficie.

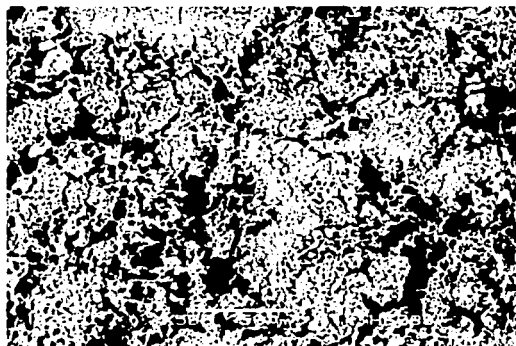


Fig. 3.86 Partículas que forman aglomerados en la superficie y poros de tamaño entre 15 μm y 25 μm .

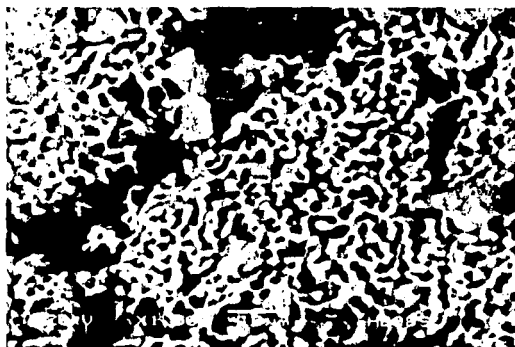


Fig. 3.87 Estructuras con tamaño 2 por 3 μm e interconectadas que generan una porosidad entre ellas del orden de 2 μm a 4 μm .

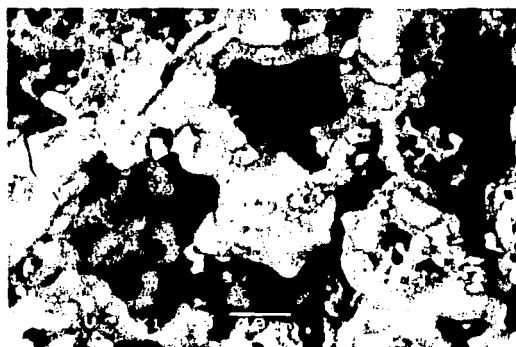


Fig. 3.88 Se observan las uniones entre las partículas de tamaños variables que forman este tipo de estructuras.

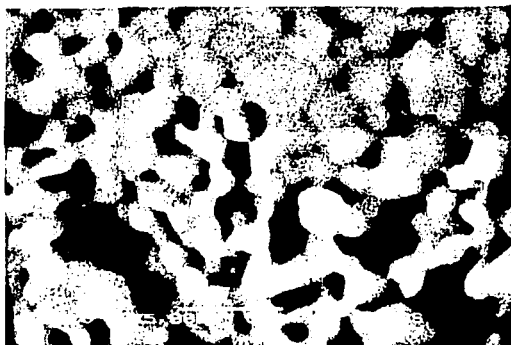


Fig. 3.89 Partículas de $1\mu\text{m}$ a $3\mu\text{m}$ que forman las estructuras encontradas.

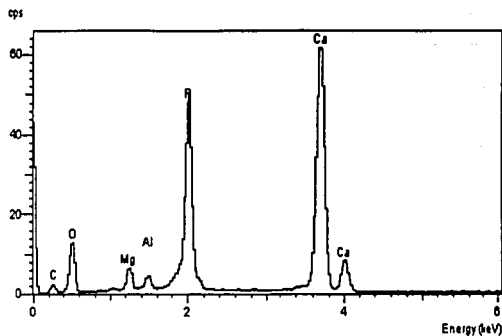


Figura 3.90 Espectro de EDS que muestra los elementos que componen la muestra.

En la tercera muestra la superficie tiene una apariencia más sólida como se ve en la figura 3.91, con poros grandes de $6\mu\text{m}$ a $20\mu\text{m}$ y otros pequeños de $1\mu\text{m}$ a $2.5\mu\text{m}$, formados por la unión de partículas, tal como se aprecia en la figura 3.92. Estas partículas tienen formas irregulares y tamaños que varían entre $2\mu\text{m}$ y $8\mu\text{m}$ (figura 3.93). Se observan zonas planas y menos porosas, y otras con crecimientos más finos, acompañados de estructuras grandes como en la figura 3.94. La composición de la muestra es C, O, Mg, P y Ca, de forma general.

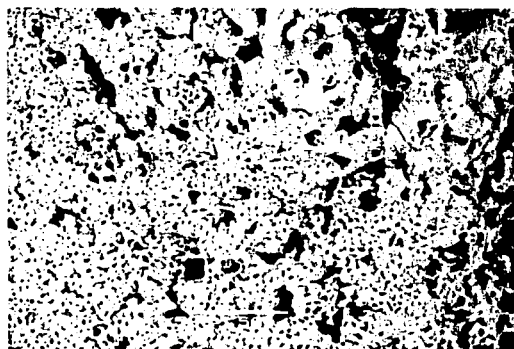


Fig. 3.91 Morfología porosa y sólida. Se observa una región con menor porosidad y superficie más lisa.

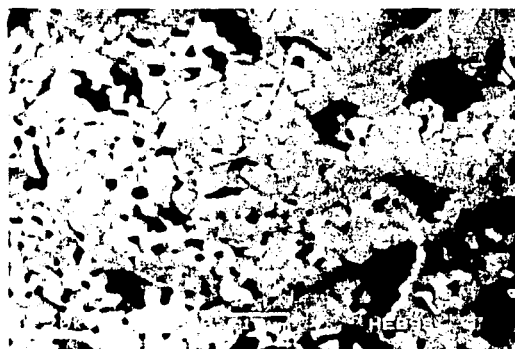


Fig. 3.92 Poros de $6\mu\text{m}$ a $20\mu\text{m}$. Las uniones entre partículas forman poros de menos de $3\mu\text{m}$.

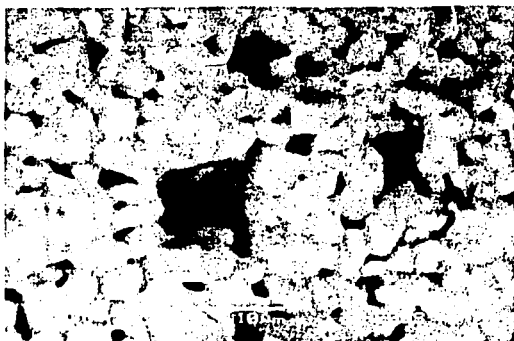


Fig. 3.93 Partículas de tamaño variable entre 2 μm y 8 μm que se unen para dar forma a la muestra.

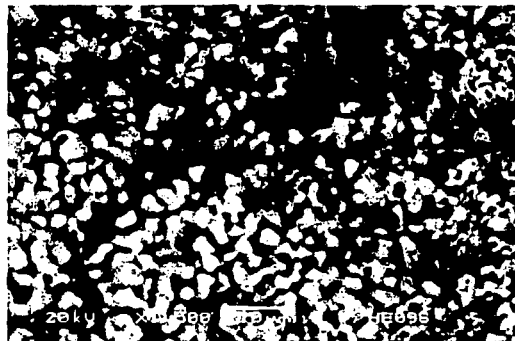


Fig. 3.94 Zona donde se observa la formación de partículas del orden de 4 μm y menores.

En la tabla 3.6 se encuentran los porcentajes en peso de los elementos que constituyen todas las muestras.

Tabla 3.6
Porcentaje promedio en peso obtenido por EDS de los elementos presentes en las muestras con diferentes excesos de DAP, (A) antes y (S) después de sinterizar.

Elemento	% peso en la muestra					
	10% exc A	20% exc A	30% exc A	10% exc S	20% exc S	30% exc S
C	5.46	6.68	6.42	8.43	11.15	9.50
O	44.76	44.91	38.23	43.77	41.56	39.45
Mg	2.52	2.83	1.92	2.38	2.25	1.84
P	16.50	19.37	17.84	15.97	15.29	15.87
Ca	30.76	26.22	35.58	29.45	29.76	33.33
Razón Ca/P	1.44	1.05	1.55	1.42	1.50	1.62

3.2.3.4. DISCUSION PRELIMINAR

El exceso de fosfato de diamonio en la síntesis de hidroxiapatita tiene efectos contrarios a los deseados, pues como se observó en los difractogramas de rayos X la intensidad de los picos correspondientes a esa fase disminuye aún por debajo de los restos de precursor y se nota un importante incremento de la fase de whitlockita. Esto se observa con

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

mayor claridad en los difractogramas de las muestras ya sinterizadas, donde la intensidad de los picos corresponde a fases con buena cristalización.

Los espectros de infrarrojo señalan claramente los enlaces de iones PO_4^{3-} en las bandas a 575, 990, 1105, 1994 y 2078 cm^{-1} , que se favorecen por el exceso de fosfato de diamonio, y la presencia de whitlockita e hidroxiapatita en la muestra. Al igual que en el caso de DRX se definen mucho mejor las bandas del producto después de ser sinterizado, y de acuerdo con el espectro se reduce la cantidad de agua en el producto.

El cambio en la morfología de las muestras es muy significativo, pues los aglomerados que se observaron antes del sinterizado cambian notablemente y se presentan después como estructuras porosas constituidas por partículas semejantes a fibras muy cortas e irregulares que al unirse crean los poros. La evolución de esas estructuras cobra gran importancia porque la formación que se obtuvo en el último caso tiene características que son de gran interés para la aplicación del producto.

Sin embargo, tomando en cuenta principalmente el análisis por DRX se podría pensar que las estructuras encontradas en la última muestra después de sinterizar corresponden principalmente a whitlockita con una menor proporción de hidroxiapatita.

3.2.4 CARACTERIZACION DE HIDROXIAPATITA OBTENIDA EN CONDICIONES DE EXCESO DE OXIDO DE CALCIO (CaO)

3.2.4.1 CARACTERIZACION POR DRX

Antes de sinterizar. El análisis por DRX permitió hacer un seguimiento de los cambios que se presentaron en las fases por las diferentes concentraciones de óxido de calcio, antes de tratarlas térmicamente. Como se aprecia en la figura 3.95, en todos los casos hay cuatro fases cristalinas: hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), whitlockita (Ca_3PO_4), portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y dittmarita ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4\text{H}_2\text{O}$). Se puede observar que la hidroxiapatita tiene muy baja cristalinidad, pues sus picos de difracción son de baja intensidad y poco definidos, y la mayor intensidad de éstos se encuentra al 10% de exceso de CaO. La fase de whitlockita,

aunque se ve con mejor cristalinidad, tiene máximos de intensidades comparables con los de hidroxiapatita. La portlandita presenta un comportamiento ascendente ya que además de verse mejor cristalizada que las otras fases (máximos más delgados), aumenta la proporción de su máximo de difracción hasta el 20% de exceso de CaO. La dittmarita en general está bien cristalizada, al 10% y 20% de exceso de CaO tiene una mayor intensidad que las fases de hidroxiapatita y whitlockita, pero en 30% de exceso de CaO el máximo de la dittmarita se reduce aún por debajo del de hidroxiapatita.

Después del sinterizado. Este análisis permitió conocer el efecto del proceso de sinterizado sobre las muestras con diferentes excesos de CaO. En la figura 3.96 se puede ver que en todos los casos existen las fases de hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$) y witlockita (Ca_3PO_4), y que las fases de portlandita y la dittmarita fueron sustituidas por las fases de óxido de calcio (CaO) y magnesita (MgCO_3). Todas las fases encontradas se observan con buena cristalinidad pues los picos de difracción de cada una de ellas están bien definidos. La intensidad del máximo de hidroxiapatita aumenta conforme aumenta la cantidad de CaO, siendo máxima en 30% de exceso y en general presenta buena cristalinidad. De forma contraria, el máximo de difracción de la whitlockita disminuye en intensidad conforme aumenta el exceso, siendo mínimo en 30%. El efecto en la disminución y aumento de las fases no es tan importante como en el caso de excesos de DAP, pero representa una proporción de 1:1, 2.5:1 y 7:1, al 10%, 20% y 30% de exceso de CaO respectivamente entre los máximos de whitlockita e hidroxiapatita.

Para la fase de óxido de calcio, la intensidad del máximo al 10% de exceso de CaO tiene casi la misma proporción que el de whitlockita y no tiene cambios significativos al 20%, sin embargo, al 30% aumenta de tal forma que es el doble del de whitlockita. Así también, la magnesita no varía en forma apreciable respecto a la hidroxiapatita al incrementarse los excesos, aunque su intensidad llega a ser máxima al 30%.

Los mejores resultados se obtuvieron en la muestra con 30% de exceso y sinterizada, que se observa en la figura 3.97, donde puede notarse la intensidad de los picos de hidroxiapatita que sobresalen del resto de las fases.

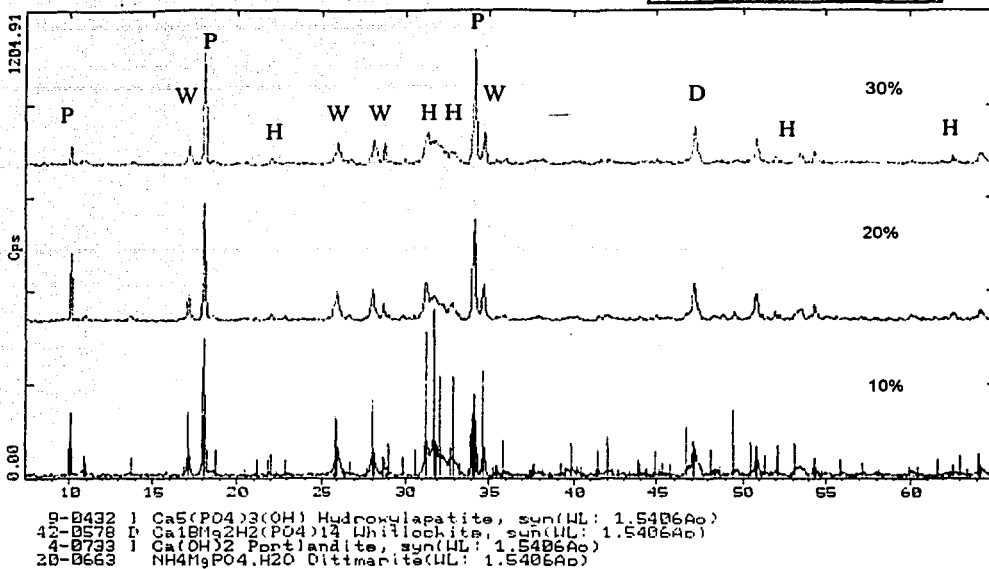


Figura 3.95 Difractogramas que muestran el efecto del exceso de CaO en las fases encontradas en las muestras antes de sinterizar.

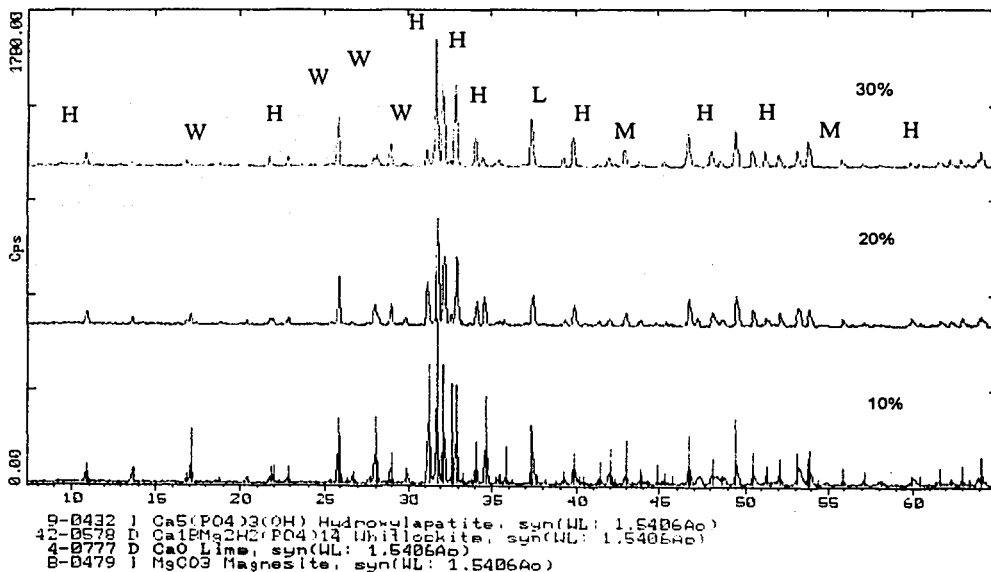


Figura 3.96 Difractogramas que muestran el efecto del sinterizado en las fases encontradas en las muestras con exceso de CaO.

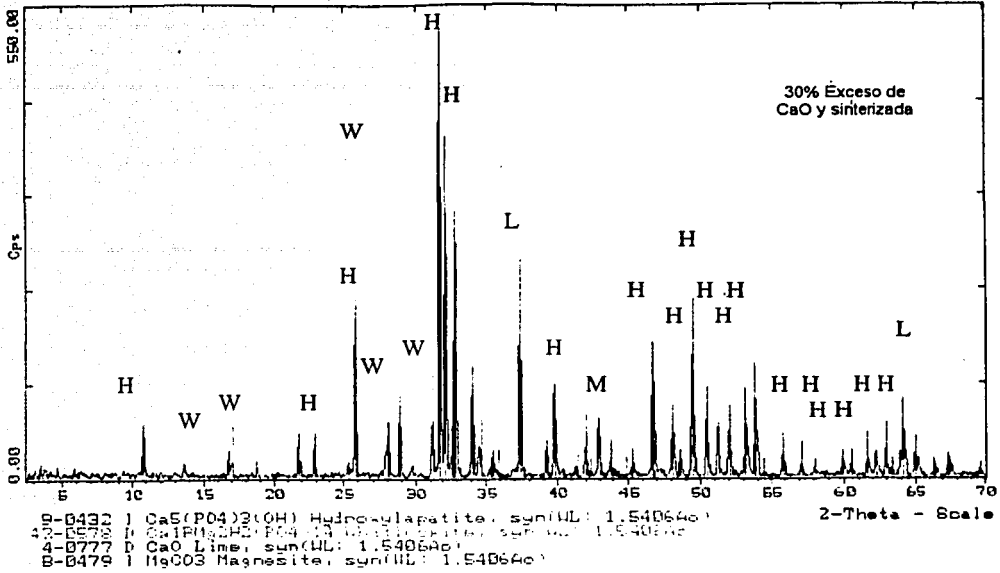


Figura 3.97 Difractograma de la muestra con 30% de exceso de CaO y sinterizada donde se observan fases bien cristalizadas y la mayor intensidad en el máximo de hidroxapatita.

3.2.4.2 CARACTERIZACION POR FTIR

Antes de sinterizar. El análisis por espectroscopía infrarroja permite obtener información acerca de los materiales que conforman las muestras al variar la concentración de CaO en la reacción. En la figura 3.98 se aprecian las bandas generadas por los diferentes modos de vibración de los enlaces, y en la tabla 3.7 se encuentran las posiciones de las principales bandas encontradas.

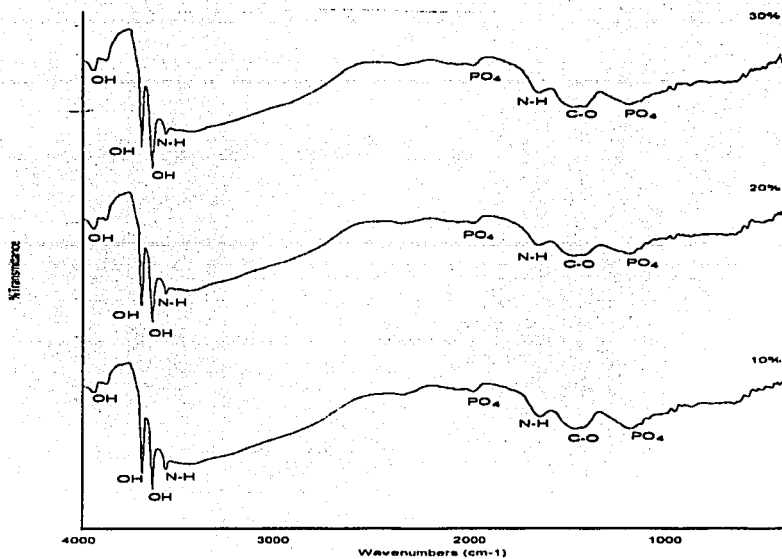
Se observan a 584-591 cm⁻¹ y 1183-1197 cm⁻¹ las bandas relacionadas con la presencia del ion PO₄³⁻, características de la hidroxapatita [33,47,48], los enlaces de OH se aprecian en las bandas a 3642 cm⁻¹, (asociada a la presencia de portlandita en la muestra), 3878-3879 cm⁻¹ y 3940-3941 cm⁻¹. Las bandas localizadas a 1473-1477 cm⁻¹ se deben al enlace N-H y las bandas en 3429-3431 cm⁻¹ y 3569-3570 pueden ser representativas tanto de los enlaces de OH como de NH.

Después del sinterizado. Los espectros de infrarrojo fueron útiles para saber si hubo cambios en los materiales al modificar las concentraciones de CaO y después de someterlas al proceso térmico; en la figura 3.99 se aprecian las bandas generadas por los diferentes modos de vibración de los enlaces. La tabla 3.7 muestra las posiciones de las bandas encontradas.

Se observan a $588\text{-}590\text{ cm}^{-1}$, $967\text{-}985\text{ cm}^{-1}$, $1085\text{-}1105\text{ cm}^{-1}$, $1992\text{-}1933\text{ cm}^{-1}$ y 2076 cm^{-1} las bandas relacionadas con la presencia del ion PO_4^{3-} , este conjunto es característico de la hidroxiapatita [33,47,48], en tanto que el OH se encuentra con las bandas a 3641 cm^{-1} (debido a la portlandita), 3788 cm^{-1} y $3883\text{-}3884\text{ cm}^{-1}$. La banda a $3571\text{-}3572\text{ cm}^{-1}$ puede ser tanto del enlace OH como del NH, y las localizadas en 1639 cm^{-1} corresponden al enlace de tipo NH que se asocia con restos del fosfato de diamonio utilizado en la síntesis. Por último las bandas a $692\text{-}697\text{ cm}^{-1}$ y $1207\text{-}1218\text{ cm}^{-1}$ se deben a la presencia de magnesita.

Tabla 3.7
Números de onda (cm^{-1}) de las principales bandas encontradas
en las muestras con diferentes excesos de CaO, (A) antes y (S) después de sinterizar.

Muestra						
HAp	10% exc A	20% exc A	30% exc A	10% exc S	20% exc S	30% exc S
2080	3940	3941	3940			
1994	3879	3878	3878	3884	3883	3883
1454				3788	3788	3788
1427	3696	3697	3698			3700
1120	3642	3642	3642	3641	3641	3641
1028	3570	3569	3570	3571	3572	3572
999	3431	3430	3429	3184	3139	3136
964				2345	2345	2345
875				2076	2076	2076
633	1991	1989	1989	1993	1992	1992
614	1646	1652	1645	1639	1639	1639
565	1473	1477	1477			1485
				1409	1409	1410
	1183	1197	1191	1218	1207	1207
				1105	1085	1085
	962	964	964	985	967	968
				697	692	693
		584	591	588	588	590



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura 3.98 Bandas correspondientes a los modos de vibración característicos para las moléculas que constituyen las muestras con exceso de CaO, antes de sinterizar.

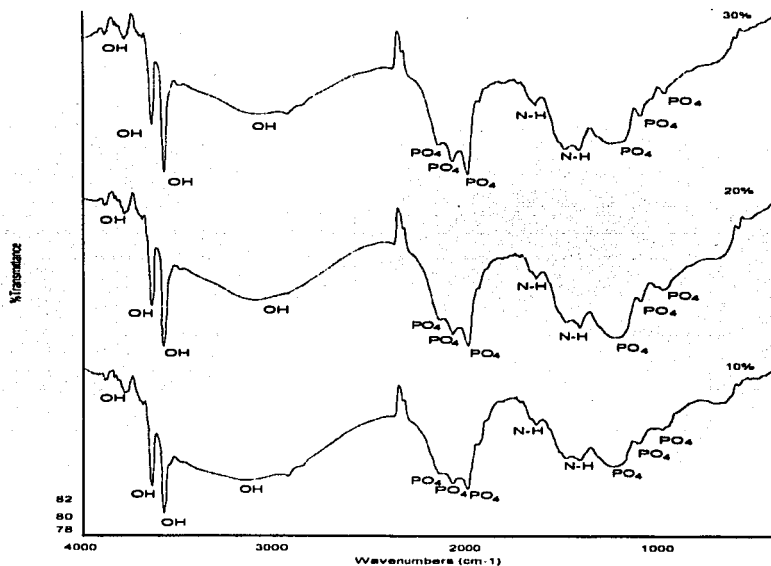


Figura 3.99 Bandas correspondientes a los modos de vibración característicos para las moléculas que constituyen las muestras con exceso de CaO, después de sinterizar.

3.2.4.3 CARACTERIZACION POR LV-SEM

Antes de sinterizar. Se observó la morfología del producto obtenido a partir del método hidrotermal con diferentes concentraciones de óxido de calcio antes de tratarlo térmicamente. Esta serie presentó un comportamiento uniforme, conservando el tamaño de partícula inicial y mostrando una apariencia porosa. En la figura 3.100 se puede ver el tamaño y la forma característicos de las partículas con 10% de exceso de CaO, así como la porosidad que presentan. El tamaño de los poros varía entre $7\ \mu\text{m}$ y $25\ \mu\text{m}$, como se observa en esa y en la figura 3.101. Las estructuras que componen la parte sólida (figura 3.102) son parecidas a las encontradas en el resto de las muestras antes de sinterizar, está compuesta por una serie de aglomerados menores de $20\ \mu\text{m}$ constituidos por cristales de tamaño entre $0.5\ \mu\text{m}$ y $1.7\ \mu\text{m}$, con forma de pequeñas fibras. En la figura 3.103 se aprecian a mayor amplificación. La composición elemental de la muestra es C, O, Mg, P y Ca.

La muestra con 20% de exceso sigue el mismo comportamiento. Como se puede ver en la figura 3.104, se encuentran poros con tamaños variables entre $7\ \mu\text{m}$ y $27\ \mu\text{m}$ y partículas depositadas sobre ellos. La estructura está compuesta también de aglomerados formados por una serie de partículas semejantes a fibras pequeñas (con tamaño entre $0.75\ \mu\text{m}$ y $2\ \mu\text{m}$), como las de la figura 3.105. Las partículas tienen una composición elemental de C, O, Mg, P y Ca.

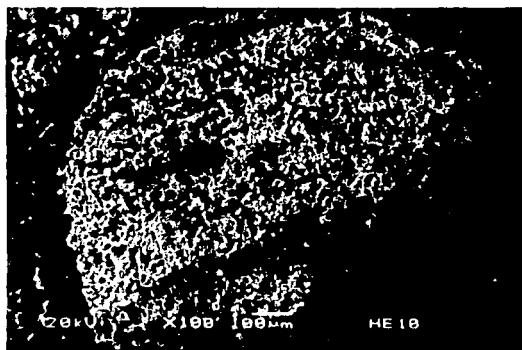


Fig. 3.100 Morfología característica de las partículas obtenidas con 10% de exceso de CaO.

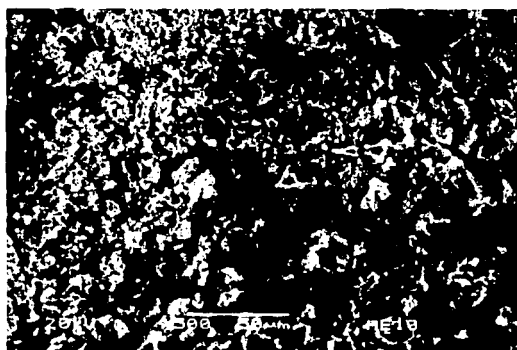


Fig. 3.101 Superficie de la muestra donde se observan poros de $10\ \mu\text{m}$ a $20\ \mu\text{m}$, algunos de ellos obstruidos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

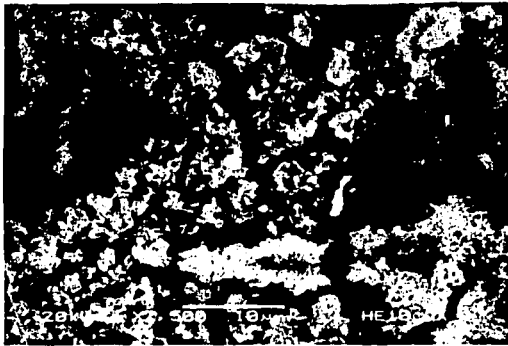


Fig. 3.102 Zona donde se observan los aglomerados que componen la muestra.

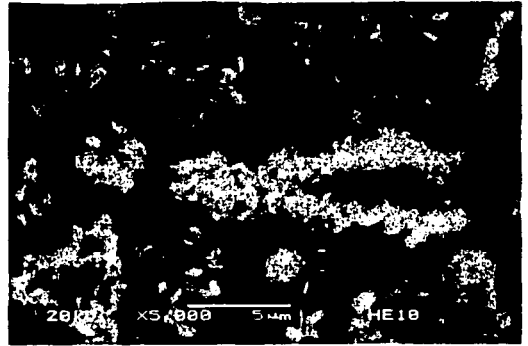


Fig. 3.103 Ampliación donde se observan las estructuras con forma de fibras pequeñas con tamaño promedio de 1.25 μm .



Fig. 3.104 Superficie de la muestra con 20% de exceso de CaO, donde se observan poros del orden de 7 μm a 27 μm .

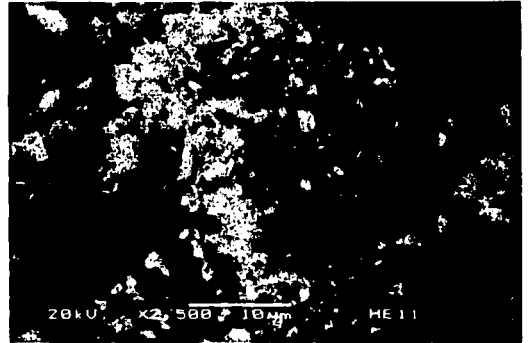


Fig. 3.105 Partículas de tamaño entre 0.75 μm y 2 μm que pertenecen a los aglomerados de la muestra.

El caso con 30% de exceso fue muy semejante, pues su estructura siguió siendo porosa y en general definida (figura 3.106). Algunas partículas cubrían zonas de la superficie e impedían ver claramente los poros, el tamaño de éstos varió entre 6 μm y 25 μm como se presentan en la figura 3.107. La estructura esta compuesta por el mismo tipo de partículas con forma de fibras, de aproximadamente 2 μm de largo, pero en este caso se definen un poco menos, como se ve en la figura 3.108. En el espectro de la figura 3.109 se aprecia el resultado

del análisis elemental por EDS, donde se nota que la muestra está constituida por C, O, Mg, P y Ca.

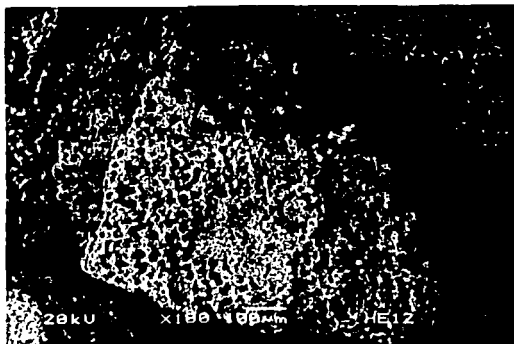


Fig. 3.106 El tamaño de partícula y la estructura porosa se conserva en el caso con 30% de exceso de CaO. Poros de 25 μm a 30 μm.

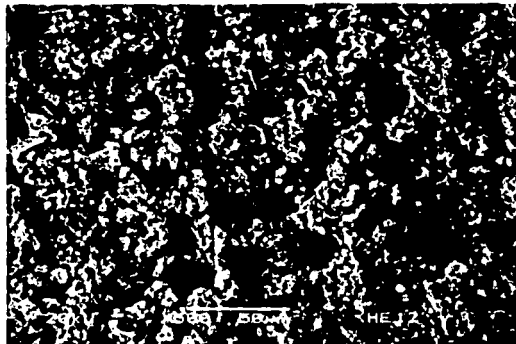


Fig. 3.107 Superficie irregular donde se observan poros de diferentes tamaños entre 7 μm y 25 μm.



Fig. 3.108 Aglomerados constituidos en su mayoría por partículas de morfología no definida.

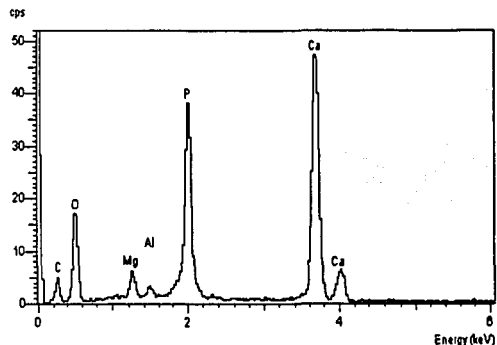


Fig. 3.109 Espectro de EDS que permite conocer los elementos que componen la muestra con 30% de exceso de CaO.

Después del sinterizado. Las muestras con diferentes excesos de CaO presentan cambios después del proceso de sinterizado, aunque como el resto de ellas mantuvieron el tamaño de partícula y una cierta porosidad.

Para el caso con 10% de exceso se puede ver en la figura 3.110 el tamaño de poro que corresponde al intervalo de 5 μm a 19 μm y en la figura 3.111 se aprecian las estructuras

formadas por la unión de partículas más pequeñas, parecidas a fibras cortas y gruesas, de forma semejante a las que se encontraron en el caso de fosfato de di-amonio, y algunos poros de los más grandes, con tamaño entre $15\ \mu\text{m}$ y $30\ \mu\text{m}$. Tales partículas tienen una longitud promedio entre $0.5\ \mu\text{m}$ y $1\ \mu\text{m}$, además de que los espacios entre ellas dan origen a otro tamaño de poro que va desde $0.25\ \mu\text{m}$ a $0.75\ \mu\text{m}$, como se observa en la figura 3.112. La unión de esas partículas forman las estructuras con tamaño de $2.5\ \mu\text{m}$ a $5\ \mu\text{m}$ (figura 3.113), y la composición elemental es C, O, Mg, P y Ca.

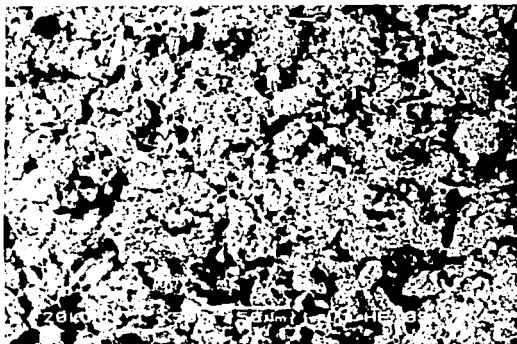


Fig. 3.110 Superficie con poros del orden de $5\ \mu\text{m}$ a $19\ \mu\text{m}$, presente en la muestra con 10% de exceso de CaO.

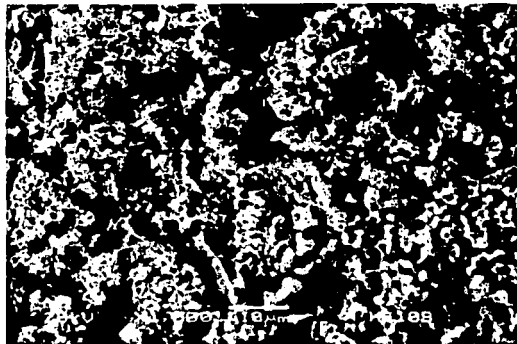


Fig. 3.111 Estructuras formadas por la unión de pequeñas fibras y poros de $15\ \mu\text{m}$ a $30\ \mu\text{m}$ de diámetro.

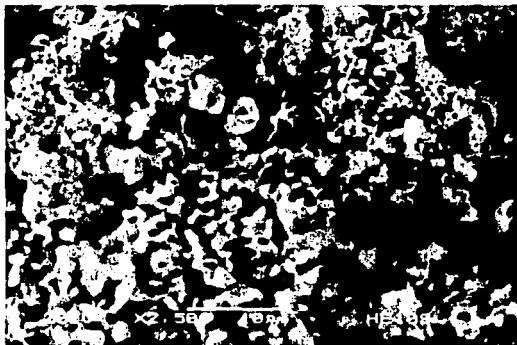


Fig. 3.112 Partículas de $0.5\ \mu\text{m}$ a $1\ \mu\text{m}$ de longitud que al unirse dejan espacios parecidos a poros de menos de $1\ \mu\text{m}$ de diámetro.

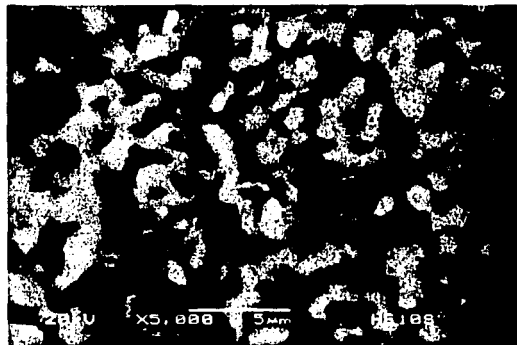


Fig. 3.113 Amplificación donde se observa la unión de las pequeñas partículas hasta un tamaño de $2.5\ \mu\text{m}$ y $5\ \mu\text{m}$.

La muestra con 20% de exceso de CaO también presentó poros del orden de 6 μm a 19 μm , como se puede ver en la figura 3.114, y partículas que al unirse forman espacios semejantes a poros de menos de 0.5 μm de diámetro como los que se observan en la figura 3.115.

Como se ve en las figuras 3.116 y 3.117, esas partículas también tienen un tamaño menor a 0.5 μm y se agrupan de forma irregular. Se componen básicamente de C, O, Mg, P y Ca como el resto de las muestras.

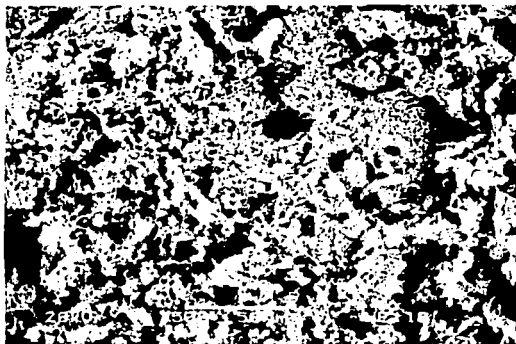


Fig. 3.114 Superficie de la muestra donde se observan algunos poros de 4 μm a 19 μm y partículas de diferentes tamaños.

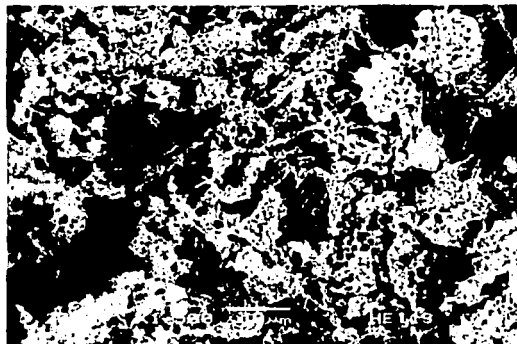


Fig. 3.115 Se observa la formación de poros pequeños de menos de 1 μm , debidos a la unión de las partículas en la muestra.

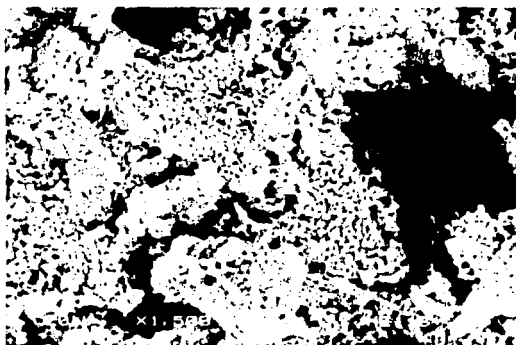


Fig. 3.116 Zona donde se aprecia la unión de pequeñas partículas con forma de fibras cortas y algunos poros de 25 μm de diámetro.

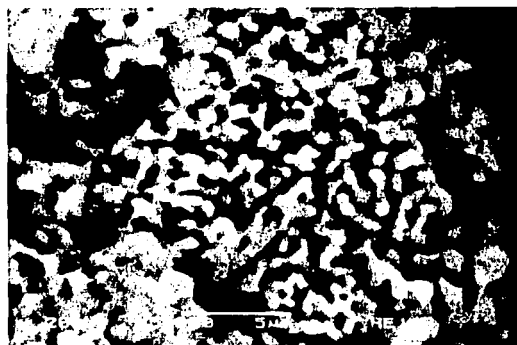


Fig. 3.117 Cristales (fibras) de 3 μm de largo por 1 μm de diámetro que componen las estructuras de las figuras 3.104 y 3.105.

En el último caso, con 30% de exceso, las características descritas al principio de la sección se mantuvieron, como se ve en la figura 3.118, donde se observan los poros mas grandes de la muestra del orden de 25 μm a 30 μm . Mientras que en la figura 3.119 se aprecian las estructuras que componen la parte sólida de la muestra y se definen claramente algunos poros de dimensiones variables que van desde 1 μm hasta 15 μm . Sobresale el hecho de que las partículas pequeñas aparecen ahora como fibras de hasta 5 μm de largo por 1 μm de diámetro, conformando una sola estructura, más sólida, como se muestra en las figuras 3.120 y 3.121.

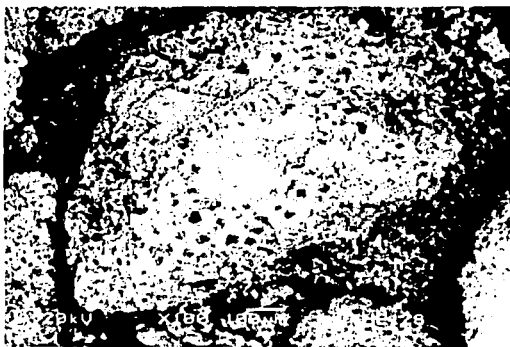


Fig. 3.118 Tamaño y morfología porosa característicos de las partículas con 30% de exceso de CaO.

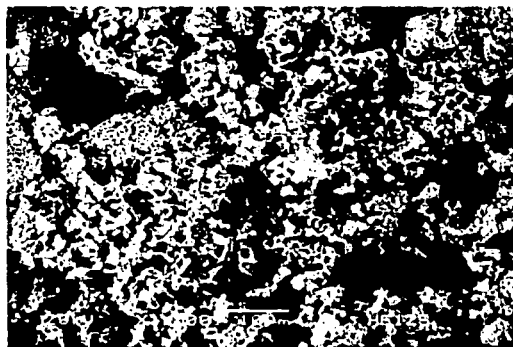


Fig. 3.119 Poros pequeños de menos de 1 μm formados por los espacios entre partículas.

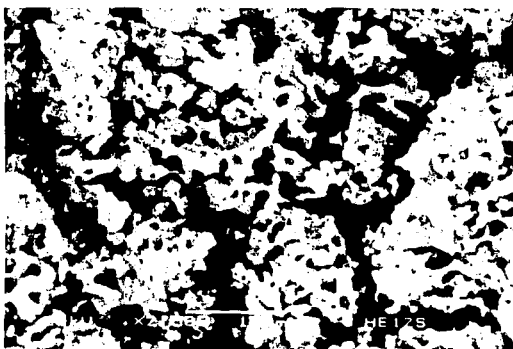


Fig. 3.120 La parte sólida de la muestra aparece más uniforme y compacta que en los casos anteriores.

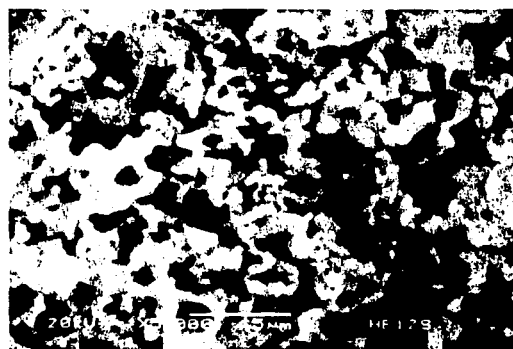


Fig. 3.121 Amplificación de la anterior. Las partículas que forman la estructura son fibras de 1 μm por 5 μm .

Los constituyentes principales de las estructuras son C, O, Mg, P y Ca. Por último, en la tabla 3.8 se encuentran los porcentajes en peso de los elementos encontrados en las muestras, antes y después del proceso de sinterizado.

Tabla 3.8
Porcentaje promedio en peso obtenido por EDS de los elementos presentes en las muestras con diferentes excesos de CaO, (A) antes y (S) después de sinterizar.

Elemento	% peso en la muestra					
	10% exc A	20% exc A	30% exc A	10% exc S	20% exc S	30% exc S
C	6.76	8.79	8.13	6.82	15.75	11.81
O	46.54	46.93	45.09	44.75	41.77	41.14
Mg	2.42	2.32	1.95	2.82	1.58	2.04
P	14.76	14.30	12.69	15.48	13.82	14.91
Ca	29.52	27.65	32.14	30.14	27.08	30.10
Razón Ca/P	1.54	1.49	1.95	1.50	1.51	1.56

3.2.4.4 DISCUSION PRELIMINAR

El exceso de óxido de calcio tiene efectos favorables en la síntesis de hidroxiapatita, pues como se pudo observar en los difractogramas de rayos X la intensidad de los picos correspondientes a esa fase (con máximo en el ángulo 2θ de 32) aumenta al mismo tiempo que aumenta la cantidad de óxido en exceso, mientras que la fase de whitlockita disminuye. Esto se observa con mayor claridad en los difractogramas de las muestras ya sinterizadas, donde la esbeltez de los picos corresponde a fases con buena cristalización.

En los espectros de infrarrojo se observaron principalmente cambios en las intensidades de ciertas bandas, así como la aparición de otras. El conjunto de las bandas de hidroxiapatita a 588, 967, 1105, 1933 y 2076 cm^{-1} se mantuvo y se definió mejor con el proceso de sinterizado y de acuerdo con el espectro se reduce la cantidad de agua en el producto.

El cambio en la morfología de las muestras con respecto a las obtenidas en condiciones estequiométricas no es significativo. Los aglomerados formados por partículas del orden de 1 μm , observadas por microscopía de barrido, fueron característicos de las muestras antes de sinterizar y en todos los casos las partículas producidas por el sinterizado tuvieron la forma de

fibras muy cortas e irregulares que al unirse crean poros menores a 1 μm . El hecho de que la morfología de las muestras sea porosa puede ser favorable para su aplicación en biomateriales.

3.2.5 CARACTERIZACION POR TEM DE LA HIDROXIAPATITA OBTENIDA A PARTIR DE OXIDO DE CALCIO Y FOSFATO DE DIAMONIO

Se evaluaron los resultados de la caracterización por DRX, FTIR y LV-SEM y se determinó que la muestra obtenida a partir de óxido de calcio y fosfato de diamonio en condiciones estequiométricas, con 6 horas de reacción y sinterizada, se analizaría por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Una pequeña porción de la muestra se molió perfectamente hasta obtener un tamaño de partícula muy fino y se mezcló con alcohol isopropílico, colocándola en un baño ultrasónico por espacio de 10 minutos para homogeneizar. Se tomó una gota de la mezcla, se colocó en una rejilla de cobre previamente preparada y se montó en un portamuestras de doble inclinación. Se examinó utilizando un voltaje de 200 kV, una longitud de cámara de 120 cm y una longitud de onda de 0.0251 Å

Se estudiaron 2 morfologías, la primera se presenta en la figura 3.122a. Consiste en partículas del orden de 200 nm de longitud y 170 nm de ancho que tienen forma ligeramente alargada y corresponden a whitlockita de acuerdo con el patrón de difracción que se muestra en la figura 3.122b, indexado en la dirección $[3\bar{3}2]$.

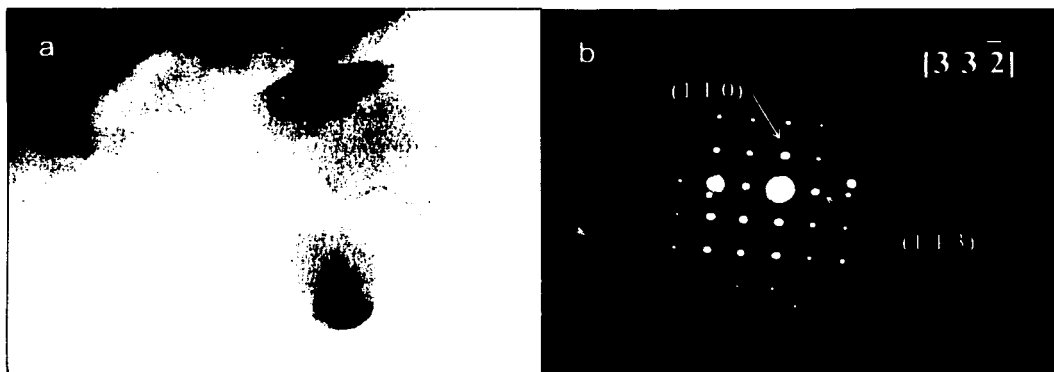


Figura 3.122 Micrografías obtenidas por TEM. a) Micrografía de campo claro de un cristal de whitlockita de 200 nm por 170 nm. b) Patrón de difracción en la dirección $[3\bar{3}2]$.

La segunda estructura analizada fueron partículas con forma semiesférica del orden de 400 nm de diámetro (figura 3.123a) identificadas como hidroxiapatita a partir de los patrones de difracción (figura 3.123b y 3.123c) en las direcciones $[\bar{1}2\bar{1}0]$ y $[\bar{1}101]$.

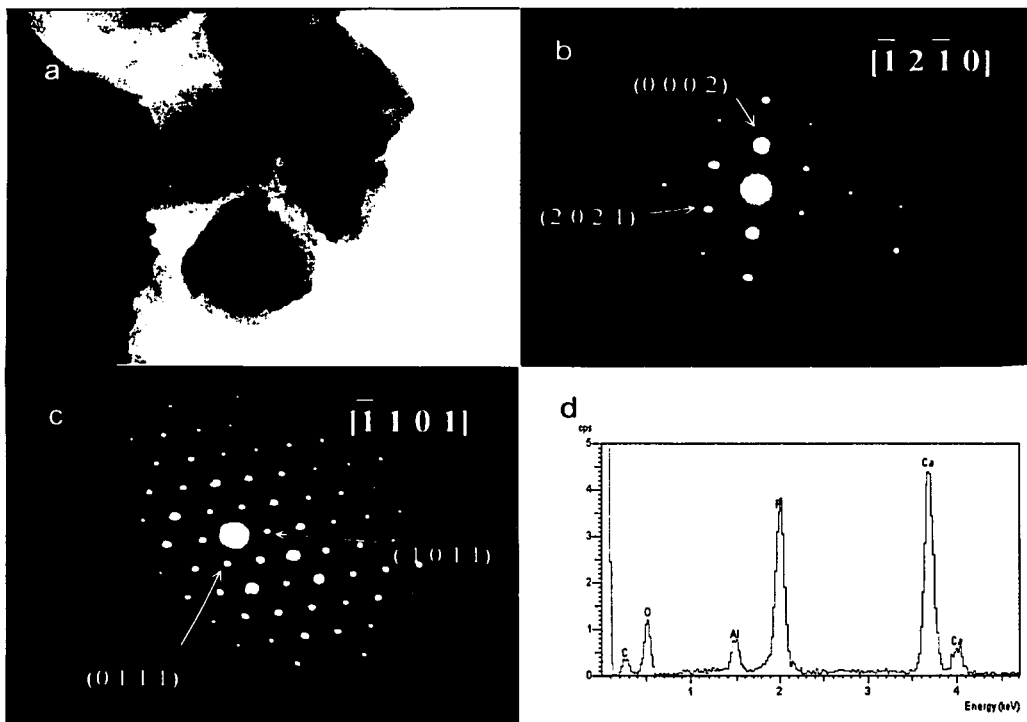


Figura 3.123 Micrografías obtenidas por TEM. a)Micrografía de campo claro de partículas de hidroxiapatita con forma semiesférica del orden de 400nm. b) y c)Patrones de difracción en las direcciones $[\bar{1}2\bar{1}0]$ y $[\bar{1}101]$. d)Análisis elemental por EDS.

Estos patrones de difracción pueden compararse con las huellas digitales de un material, por lo que la caracterización en TEM asegura la existencia de hidroxiapatita, y esto tiene un claro efecto sobre las aplicaciones del producto como biomaterial en el área de la reconstrucción ósea.

4. CONCLUSIONES

Dos aspectos importantes para obtener un producto con propiedades adecuadas son las características de los precursores empleados y las condiciones bajo las que transcurre el proceso de síntesis.

Previo a los resultados que se describen en este trabajo se realizaron pruebas para observar el comportamiento del sistema, el límite de presión y de temperatura que permitía la autoclave. Un importante resultado de esas pruebas fue colocar un recubrimiento de teflón en la autoclave, pues el ambiente del proceso resultó ser altamente corrosivo para el acero con que estaba construida y con esta medida se evitó una posible contaminación del producto.

En todos los casos se logró sintetizar hidroxiapatita.

En el análisis por DRX del caso de síntesis en condiciones estequiométricas antes de sinterizar se observaron picos muy anchos y de poca intensidad que hablan de la baja cristalinidad de la fase de hidroxiapatita.

Se observó la existencia de las fases de whitlockita, portlandita y dittmarita que acompañan a la hidroxiapatita.

Después del proceso de sinterizado los difractogramas aparecieron con picos de mucho mayor intensidad y menos anchos, lo cual significa que el material es más cristalino.

La intensidad de las fases de óxido de calcio, magnesita y en especial de whitlockita, disminuyó después de sinterizar, mientras que la hidroxiapatita aumentó.

El efecto del tiempo de reacción sobre la cantidad de hidroxiapatita obtenida se aprecia en la evolución de los máximos de difracción para las fases presentes. Desde 2 hasta 6 horas la intensidad de hidroxiapatita aumenta, retardándose entre 8 y 10 horas, y volviendo a incrementarse en 20 horas de reacción.

Se decidió emplear el intervalo de tiempo de 6 horas para los casos con excesos de precursor porque no se presentó una diferencia significativa respecto al intervalo de 20 horas.

El exceso de fosfato de diamonio en la síntesis de hidroxiapatita no tiene un efecto favorable. En los difractogramas de rayos X se observó que la intensidad de los picos correspondientes a hidroxiapatita disminuye, mientras que la intensidad para los de whitlockita aumenta.

El exceso de óxido de calcio tiene efectos favorables en la síntesis. La intensidad de los picos que corresponden a hidroxiapatita en los difractogramas de rayos X aumenta al mismo tiempo que aumenta la cantidad de óxido en exceso, mientras que la fase de whitlockita disminuye.

En los espectros de infrarrojo se observaron algunos cambios en las intensidades de ciertas bandas, así como la aparición de otras. Este comportamiento fue constante en los tres casos de estudio: condiciones estequiométricas, exceso de fosfato de diamonio y exceso de óxido de calcio.

El proceso de sinterizado mejora la definición de las bandas de infrarrojo y es posible ubicarlas mejor.

Las bandas relacionadas con la hidroxiapatita, localizadas en 587 cm^{-1} , 970 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 1993 cm^{-1} , 2076 cm^{-1} y 3350 cm^{-1} , se mantuvieron y se definieron mejor después de sinterizar.

Los espectros de infrarrojo señalan claramente los enlaces de iones PO_4^{3-} en las bandas a 575 cm^{-1} , 990 cm^{-1} , 1105 cm^{-1} , 1994 cm^{-1} y 2078 cm^{-1} , que se favorecen por el exceso de fosfato de diamonio y la presencia de whitlockita e hidroxiapatita en la muestra.

Por microscopía electrónica de barrido se observó el cambio en la morfología de las muestras. Los aglomerados que se presentaron antes del sinterizado cambian notablemente y después aparecen como estructuras porosas constituidas por partículas semejantes a fibras muy cortas e irregulares que al unirse crean los poros.

Las partículas que componen los aglomerados de las muestras antes de sinterizar son del orden de $1\text{ }\mu\text{m}$ a $3\text{ }\mu\text{m}$.

Las estructuras producidas por el sinterizado se definieron mejor a partir de 6 horas y las partículas que las forman son del orden de $1\text{ }\mu\text{m}$ a $5\text{ }\mu\text{m}$.

La evolución de las estructuras cobra gran importancia porque la formación que se obtuvo en el caso con 30% de exceso de fosfato de diamonio tiene características que son de gran interés para la aplicación del producto en el área de la regeneración y reconstrucción ósea.

El cambio en la morfología de las muestras con exceso de óxido de calcio es parecido al caso en condiciones estequiométricas. Los aglomerados formados por partículas del orden de $1\text{ }\mu\text{m}$, fueron característicos de las muestras antes de sinterizar y en todos los casos las

partículas producidas por el sinterizado tuvieron la forma de fibras muy cortas e irregulares que al unirse crean poros menores a 1 μm .

Es importante resaltar el hecho de que la morfología encontrada en las muestras, tanto en condiciones estequiométricas como de exceso de óxido de calcio y exceso de fosfato de diamonio, es porosa. Como ya se mencionó, esto beneficia su aplicación como biomaterial.

Con los resultados obtenidos se determinó que las mejores condiciones de reacción fueron a 6 horas y en cantidades estequiométricas de óxido de calcio y fosfato de diamonio. Esto se confirmó por difracción de rayos X, ya que fue la muestra donde se observó que el máximo de difracción de la hidroxiapatita tiene el menor ensanchamiento y la mayor intensidad, lo que se manifiesta en la cristalinidad y cantidad del producto.

La relación Ca/P es un factor importante en las características del producto y en la muestra seleccionada alcanzó un valor de 1.58.

Con el objeto de obtener una mayor conversión de los reactivos y buenas propiedades del producto final se propone estudiar el comportamiento de la síntesis al manipular variables como la cantidad de agua en el sistema y el pH. También se sugiere mejorar el diseño del equipo (autoclave) de tal forma que permita trabajar en condiciones más altas de presión y temperatura.

REFERENCIAS

1. Scholes Samuel R., Ph. D. Oportunities in Ceramic Engineering. Vocational Guidance Manuals. 1995.
2. Schuartz Mel M.. Handbook of Structural Ceramics. McGraw-Hill Inc. USA. 1992.
3. García Carrodeguas R. Biocerámicas Sintéticas. Centro de biomateriales. Universidad de la Habana. 1992.
4. Bernache-Assolant D. Improvements in Bioceramic Technology. Biomaterials Hard Tissue Repair and Replacement. Elsevier Science Publishers B. V. 1992.
5. Bu Park J. Biomaterials Science and Engineering. Plenum Press. N.Y. 1984.
6. Piña Barba Ma. C. Biocompatibilidad de Materiales. Revista mexicana de fisica. 1999, 45: 105-111.
7. Muster D. (principal editor). Biomaterials Hard Tissue Repair and Replacement.. Elsevier Science Publishers B. V. 1992.
8. Hernández T. R. (et,al). Hidroxiapatita y sus Aplicaciones. Revista mexicana de fisica. 1999. 45: 144-147.
9. Smith D. K. Calcium Phosphates Apatites in Nature. Hydroxiapatite and related materials. Paul W. Brown and Brent Constant Editors. C. R. C. Press. 1994.
10. Becker Pierre. Phosphates and Phosphoric Acid. Raw Materials, Technolgy and economics. 2nd. Edition. Edit Marcel Dekker Inc. N.Y. 1989.
11. Kents James A. Manual de Riegel de Química Industrial. Cía. Editorial Continental. México. 1984.
12. Lacout J. L. Calcium Phosphates as Bioceramics. Biomaterials Hard Tissue Repair and Replacement. Elsevier Science Publishers B. V. 1992.
13. Bres E., Hardouin P. Calcium Phosphate materials. Fundamentals. Sauramps Médical. Montpellier. France. 1998.
14. Planell J. A. (et,al). Nuevas Tendencias en dos Familias de Cementos Óseos: Acrílicos y Basados en Fosfatos de Calcio. Revista mexicana de fisica. 1999, 45: 49-533.
15. Sax N. Irving, Lewis J. Richard. Hawley Diccionario de Química y Productos Químicos. Ediciones Omega S. A. Barcelona. 1993.
16. Mineralogía Descriptiva.

17. Araiza Téllez Miguel Angel, Tesis para obtener el grado de Doctor en Odontología, Caracterización ultraestructural de la Mellita Eduardobarrosoi Sp. Nov y la valoración in vivo de su capacidad como biomaterial, UNAM, 1994.
18. LeGeros Zapanta R. Biological and Synthetic apatites. Hydroxylapatite and related materials. Paul W. Brown and Brent Constant Editors. C. R. C. Press. 1994.
19. Oonishi H. Development and Application of Bioceramics in orthopaedic surgery. Biomaterials Hard Tissue Repair and Replacement. Elsevier Science Publishers B. V. 1992.
20. Ewers R., Simons B. The Phycogene Hydroxylapatite – a New Interconnecting Porous Biomaterial. Biomaterials Hard Tissue Repair and Replacement. Elsevier Science Publishers B. V. 1992.
21. Yoshimura M. and Suda H. Hydrothermal Processing of Hydroxylapatite: Past, Present and Future. Hydroxiapatite and related materials. Paul W. Brown and Brent Constant Editors. C. R. C. Press. 1994.
22. Lin C. H. (et,al). Hydroxyapatite Ceramics from Hydrothermally Prepared Powers. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1994, 346.
23. Liu H. S. (et,al) Hydroxyapatite Synthesized by a Simplified Hydrothermal Method. Ceramics international. 1997, 23: 19-25.
24. Nancollas G. H. and Zhang J. Formation and Dissolutions Mechanisms of Calcium Phosphates in Aqueous Systems. Hydroxiapatite and related materials. Paul W. Brown and Brent Constant Editors. C. R. C. Press. 1994.
25. Kirk – Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. 2nd edition.. Interscience Publishers. J. W. & Sons, Inc. N. Y. 12
26. Yacamán M. J. y Reyes J. Microscopía Electrónica. Una Visión del Microcosmos. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. Fondo de cultura económica. México. 1995.
27. Kessel Richard. La Microscopía Electrónica de Barrido en Biología. Edit. Dossat S.A. Madrid España. 1976.
28. Goldstein Joseph I. (et,al). Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. Plenum Press. N. Y. 1984.
29. www.geocities.com/CapeCanaveral/Lab/1987/main.html
30. Notas del Curso de Microscopía Electrónica.

31. Williams D. B. and Carter C. B. Transmission Electron Microscopy. A Text Book for Materials Science. Plenum Press. N. Y. 1996.
32. Castillo Granada Lourdes. Notas de Apoyo y Cartas de Correlación para el Curso de Espectroscopía en el Infrarrojo. UNAM. FES Zaragoza. México. 1998.
33. Vander Marel H. W. and Beutelspacher H. Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures. Elsevier Scientific Publishing Co. Netherlans. 1976.
34. www.icp.csic.es/cyted/Espania.html
35. Martin D. H. Spectroscopic Techniques. North Holland Publishing Co. Amsterdan. John Wiley and Sons, Inc. N. Y. 1967.
36. Cullity B. D. Elements of X-ray Diffraction. Addison-Wesley Publishing Co. Inc. USA. 1967.
37. Hukins David W L. X-ray Diffraction by Disorderer and Orderer Systems. Pergamon Press, Great Britain. 1981.
38. Millan Malo Beatriz M. Difracción de rayos X por el método de Debije-Scherrer para detectar cambios dimensionales pequeños en la celda unidad de los cristales. Tesis para obtener el grado de Licenciado en Física. UNAM. 1991.
39. Smith William F. Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales. 2ª. Edición. McGraw-Hill. México, D.F. 1993.
40. Castellanos Román Ma. Asunción. Difracción de Rayos-X: Método de Polvos.
41. Sivakumar M., Sampath T. S., (et,al). Development of hydroxyapatite derived from Indian coral. Biomaterials. 1996, 17: 1709-1714.
42. Ioku K., Somiya S., Yoshimura M. Dense/porous layered apatite ceramics prepared by HIP post-sintering. Chapman and Hall. 1989, 81: 203-1204.
43. Kivrak N. and Tas C. Synthesis of Calcium Hydroxyapatite-Tricalcium Phosphate (HA-TCP) Composite Bioceramic Powders and Their sintering Behavior. Journal of American Ceramic Society. 1998, 81: 2245-2252.
44. Catherine H. and Skinner W. Phase relations in the CaO-P₂O₅-H₂O system from 300° to 600° C at 2 kb H₂O pressure. American Journal of Science. 1973, 273: 545-560.
45. Biggar G. M. Mineral Magazine. 1966, 35 (276) 1111-1120.
46. Wencil Brown Paul. Phase relationships in the ternary system CaO-P₂O₅-H₂O at 25° C. Journal of American Ceramic Society. 1992, 75: 17-22.

47. Vaidya S. N., Karunakaran C., (et,al). Pressure induced crystalline to amorphous transition in hydroxylapatite. *Journal of materials Science*. 1997, 32: 3213-3217.
48. Santos R. V. and Clayton R. N. The carbonate content in high-temperature apatite: an analytical method applied to apatite from the Jacuripanga alkaline complex. *American Mineralogist*. 1995, 80: 336-344.
49. Rodriguez Lugo V., Camacho Bragado G. A., Angeles Chavez C. Síntesis of Hidroxiapatite by Hidrotermal Process, V. Interamerican Electrón Microscopy Congress, Materials. 1999.
50. Ascencio J. A., Rodríguez Lugo V. Theoretical Analysis of Hidroxiapatite and its Main Precursors by Quatum Mechanics and HREM Image Simulation. *Computational Materials Science* (in press 2001).