

29

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

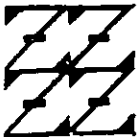
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"ZARAGOZA"

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
HIDROXIAPATITA A PARTIR DE *MELLITA*
EDUARDOBARROSOI SP. NOV. Y BRUSHITA
MEDIANTE UN PROCESO HIDROTÉRMAL

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A:
JAIME SÁNCHEZ HERNÁNDEZ

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



DIRECTOR: VENTURA RODRÍGUEZ LUGO

MÉXICO

300096

2001.



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/531/01

ASUNTO: Asignación de Jurado

ALUMNO: SANCHEZ HERNANDEZ JAIME

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:	M. en C. Ventura Rodríguez Lugo
Secretario:	M. en C. Roberto Mendoza Serna
Suplente:	M. en Q. Eloisa Anleu Avila
Suplente:	M. en C. Esteban Minor Pérez

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., 25 de Septiembre del 2001.

EL JEFE DE LA CARRERA



I.Q. ARTURO E. MENDEZ GUTIERREZ

AGRADECIMIENTOS

A mis padres:

Benita Hernández y Enrique Sánchez

Porque siempre me brindaron su apoyo, confianza y cariño, y supieron guiarme en el transcurso de mi etapa estudiantil para que el día de hoy pueda llegar al término de este trabajo.

A mi familia:

Por su indudable colaboración y el apoyo que me brindaron durante toda mi vida.

A Josefina Arellano :

Por su gran apoyo para la culminación de este trabajo, y más aun, por compartir mis anhelos e ilusiones.

Al Dr. Ventura Rodríguez Lugo:

Por depositar su confianza en mi desde un principio, y por enseñarme tantas cosas como persona y como profesionista, brindándome siempre su amistad.

A mis amigos:

Por su sincera amistad, y a todas aquellas personas que de alguna manera colaboraron en mi formación profesional y en la realización de este trabajo.

Al proyecto 32605-U de CONACYT.

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó la síntesis y caracterización de hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) obtenida a partir de estrella de mar de la especie *mellita eduardobarrosi* *sp. nov.* que esta constituida por la fase cristalina correspondiente a calcita magnesiana ($(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$), la cual se sometió a diferentes tratamientos para obtener carbonato de calcio (CaCO_3) y óxido de calcio (CaO) que actuarán como proveedores del calcio necesario para la reacción, y como segundo precursor brushita ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como fuente de fosfato. La síntesis se realizó en todos los casos bajo condiciones hidrotermales a 200°C y 5.8 MPa de presión.

El CaCO_3 obtenido de la estrella de mar se hizo reaccionar en dos series con brushita para obtener hidroxiapatita. En la primera se utilizaron cantidades estequiométricas de ambos reactivos y se varió el tiempo de reacción en 2, 4, 6, 8, 10 y 20 horas manteniendo constante la presión y temperatura, para la segunda serie se varió la concentración de CaCO_3 en un 40, 80, 120, 160 y 200%, manteniendo constante la concentración de brushita, un tiempo de reacción de 20 horas, temperatura y presión. Para un segundo caso se obtuvo CaO a partir de la estrella de mar sometida a un tratamiento térmico a 900°C durante 3 horas, el óxido se hizo reaccionar con brushita en dos series. Para la primera se usaron cantidades estequiométricas de ambos precursores variando el tiempo de reacción en 2, 4, 6, 8, 10 y 20 horas, manteniendo constante presión y temperatura; en la segunda se genero un exceso de óxido de calcio manteniendo constante la concentración de brushita, presión y temperatura.

Los productos obtenidos se caracterizaron por microscopia electrónica de barrido de bajo vacío, difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja. En todos los casos se obtuvieron fibras de hidroxiapatita que varían de $6\mu\text{m}$ a $370\mu\text{m}$ de longitud y de $0.5\mu\text{m}$ a $10\mu\text{m}$ de diámetro además se observaron fibras de menos de $5\mu\text{m}$ de longitud, se observó que el crecimiento de los cristales donde se usó CaCO_3 fue mas homogéneo que usando CaO y que el exceso del precursor fuente de calcio no favorece la síntesis de hidroxiapatita, también se observaron aglomerados constituidos por partículas laminares de $1\mu\text{m}$ a $20\mu\text{m}$, y residuos de los precursores. Además por difracción de rayos X se identificaron las fases cristalinas correspondientes a hidroxiapatita, whitlockita ($\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$), calcita, monetita (CaHPO_4) y portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) estas corroboradas por espectroscopia infrarroja.

**SINTESIS Y CARACTERIZACION DE HIDROXIAPATITA A PARTIR DE
MELLITA EDUARDO BARROSIO SP. NOV. Y BRUSHITA MEDIANTE UN PROCESO
HIDROTHERMAL**

CONTENIDO

	Página
INTRODUCCION	1
CAPITULO 1. ANTECEDENTES	3
1.1. Cerámicas	5
1.2. Composites	10
1.3. Carbonato de calcio	13
1.4. Características de la estrella de mar	15
1.5. Importancia de los fosfatos	17
1.6. Brushita	21
1.7. Hidroxiapatita	22
1.7.1. Características microestructurales	23
1.7.2. Métodos de síntesis	24
1.7.3. Perspectivas de uso de la hidroxiapatita en la generación de materiales composites	27
CAPITULO 2. TECNICAS DE CARACTERIZACION	29
2.1. Microscopía electrónica	29
2.1.1. Microscopía electrónica de barrido de bajo vacío (SEM-LV)	35
2.1.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	38
2.2. Espectroscopía	42
2.2.1. Difracción de rayos X (DRX)	44
2.2.2. Espectroscopía infrarroja (FTIR)	54

CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	59
3.1. Síntesis de hidroxiapatita a partir de carbonato de calcio y brushita en proceso hidrotermal	59
3.1.1. Síntesis bajo condiciones estequiométricas con diferentes intervalos de tiempo	59
3.1.2. Efecto del exceso de carbonato de calcio	61
3.2. Síntesis de hidroxiapatita a partir de óxido de calcio y brushita en proceso hidrotermal	61
3.2.1. Síntesis bajo condiciones estequiométricas con diferentes intervalos de tiempo	62
3.2.2. Efecto del exceso de óxido de calcio	62
3.3. Caracterización de hidroxiapatita obtenida de carbonato de calcio y brushita bajo condiciones estequiométricas en diferentes intervalos de tiempo	63
3.3.1. Microrscopía electrónica de barrido de bajo vacio (SEM-LV).	63
3.3.2. Difracción de rayos-X (DRX).	74
3.3.3. Espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR).	77
3.3.4. Discusión preliminar	79
3.4. Caracterización de hidroxiapatita obtenida bajo condiciones de exceso de carbonato de calcio	80
3.4.1. Microrscopía electrónica de barrido de bajo vacio (SEM-LV).	80
3.4.2. Difracción de rayos-X (DRX).	88
3.4.3. Espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR).	90
3.4.4. Discusión preliminar	92
3.5. Caracterización de hidroxiapatita obtenida de óxido de calcio bajo condiciones estequiométricas en diferentes intervalos de tiempo	93
3.5.1. Microrscopía electrónica de barrido de bajo vacio (SEM-LV).	93
3.5.2. Difracción de rayos-X (DRX).	103
3.5.3. Espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR).	106
3.5.4. Discusión preliminar	109

3.6. Caracterización de hidroxiapatita obtenida bajo condiciones de exceso de óxido de calcio	109
3.6.1. Microscopía electrónica de barrido de bajo vacío (SEM-LV).	109
3.6.2. Difracción de rayos-X (DRX).	116
3.6.3. Espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR).	119
3.6.4. Discusión preliminar	122
3.7. Caracterización de hidroxiapatita por microscopía electrónica de transmisión (TEM).	123
CONCLUSIONES	125
REFERENCIAS	128

INTRODUCCION

El cuerpo humano esta expuesto a diversos factores que pueden llegar a ocasionar problemas como restringir funciones, desfiguración, perdida parcial o total de órganos y tejidos. Para el tratamiento de estas patologías, durante cientos de años el hombre a utilizado diversos materiales a los que hoy se les denomina biomateriales y aunque es difícil precisar el origen del termino, a pesar que es un campo nuevo de investigación, son muchos los materiales que han sido introducidos a esta área; sin embargo los biomateriales requieren características específicas para llevar acabo su función y hace algunas décadas era difícil brindárselas por falta de tecnología. Con los avances que han ocurrido se desarrollan nuevas técnicas que aportan nuevos materiales y que mejoran las características y propiedades de los ya existentes.

Dentro de la extensa gama de los biomateriales existen del tipo metálico, polimérico, cerámico y composite, cada uno con características específicas que determinan su campo de aplicación. Entre los materiales cerámicos hay un interés especial por los de fosfatos de calcio, principalmente la hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) que es un mineral que por sus características físico-químicas y que por tener una estructura similar a la apatita del hueso humano, ha sido estudiada ampliamente y usada clínicamente con excelentes resultados en: cirugía maxilofacial, prótesis de cadera, ortodoncia, etc. Las bioceramicas hechas a partir de hidroxiapatita logran una coexistencia implante-medio fisiológico y promueve la formación del hueso, dicho de otra manera, tiene buenas propiedades de biocompatibilidad, bioactividad y osteoconductividad.

Otros fosfatos de calcio no menos importantes es la brushita ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), que es uno de los mejores precursores en la síntesis de la hidroxiapatita ya que se ha encontrado que participa en la formación de hidroxiapatita durante la mineralización del hueso, y la whitlockita que es un intermediario en la formación de hidroxiapatita, se sabe que el mineral que constituye el tejido duro generalmente muestra poros con una estructura bifásica de hidroxiapatita-whitlockita.

Tomando en cuenta las excelentes propiedades de los fosfatos de calcio, se ha tratado de encontrar biomateriales de hidroxiapatita con mejores características físico-químicas, estructurales y morfológicas utilizando varios métodos de síntesis y precursores, una prueba

de esto es la utilización de procesos hidrotermales que proveen una buena cristalización y homogeneidad de los productos, y la utilización de recursos naturales con una estructura y propiedades bien definidas como materia prima, como lo es el caso de la utilización del coral para la síntesis de la hidroxiapatita coralina. Este trabajo propone como precursor para la síntesis de hidroxiapatita la estrella de mar de la especie *mellita eduardobarrosoi sp. nov.* que se encuentra como desecho del mar tirada a las orillas de la playa, por lo que su utilización como materia prima no ocasiona problemas ecológicos, y por sus características es posible utilizarla para la síntesis y generar un biomaterial con las características necesarias para reemplazar los viejos materiales y ser utilizada en la sustitución de huesos humanos promoviendo su regeneración y así poder brindar un biomaterial que proporcione mejores condiciones de vida a una gran parte de la población.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

Los materiales han jugado un papel muy importante en el desarrollo y evolución del hombre ya que estos son sustancias de las que cualquier objeto o producto esta formado y que a lo largo del tiempo han servido para cubrir todo tipo de necesidades, dando como resultado que las diferentes eras de la humanidad hayan recibido su nombre con relación al material de mayor importancia utilizado en la época para la fabricación de diferentes utensilios, tal es el caso de la edad de piedra, la edad de madera, la edad de bronce, la edad de hierro, la edad del acero, y a partir de 1950 se puede hablar de que estamos en la edad de los materiales compuestos [1].

Lo anterior a generado la necesidad de desarrollar nuevas técnicas y metodologías que permitan comprender las características microestructurales y propiedades de los materiales así como métodos de síntesis para obtener productos en condiciones optimas a un menor costo, lo que implica la búsqueda de precursores mas adecuados y con mayor alcance para los diferentes sectores, tal es el caso del área de biomateriales, donde se requiere encontrar materiales adecuados para tratar las interrupciones en la continuidad del tejido óseo, prótesis y para restaurar funciones naturales de los órganos.

Los materiales usados en la medicina para tratar defectos de origen traumático, patológico o quirúrgico en el tejido óseo son llamados comúnmente biomateriales, los cuales podemos definir como materiales inertes diseñados para tener una biocompatibilidad y biofuncionalidad en la reparación y reemplazamiento de tejido duro u órganos internos, estos materiales deben cubrir características ideales para poder ser utilizados en cirugía y ortopedia, tales como tamaño, forma, consistencia, funcionalidad, dureza, baja reactividad química y propiedades físico - químicas específicas para dicho fin [2].

Desde el punto de vista de la ciencia de materiales, los materiales se clasifican en: materiales metálicos, poliméricos, cerámicos y materiales compuestos (composites).

Los materiales metálicos son sustancias inorgánicas que están formados de uno o más elementos metálicos, sin eliminar la posibilidad de contener en menor proporción componentes no metálicos. Los metales tienen una estructura cristalina en donde los átomos están dispuestos de una manera ordenada. Los metales en términos generales son buenos

conductores térmicos y eléctricos, la mayoría de los metales son relativamente resistentes y dúctiles a temperatura ambiente y otros mantienen alta resistencia, incluso a temperaturas elevadas. Los metales y aleaciones se dividen generalmente en dos clases: metales y aleaciones ferrosas y metales y aleaciones no ferrosas.

Dentro de los materiales metálicos existen aleaciones de titanio, cobalto, aceros inoxidable y plata los cuales por sus propiedades son usados en la elaboración de equipo médico, prótesis, en ortodoncia y se busca como aplicarlos en sistemas de crecimiento óseo y malformaciones congénitas del esqueleto. Las aleaciones de titanio tienen las ventajas de mostrar propiedades mecánicas superiores a las del hueso, tener buena resistencia a la fatiga, resistencia a la corrosión, ligeros en peso y una buena adhesión al hueso, pero cuentan con las desventajas de no ser totalmente biocompatibles a largo plazo y que liberan átomos y moléculas que se adentran en las células que rodean al implante. Por otro lado las aleaciones de cobalto tienen gran resistencia a la corrosión y compatibilidad con el tejido biológico, teniendo la desventaja de ser muy costoso al igual que la plata. Los aceros inoxidable tienen un bajo costo, mostrando problemas en la manufactura a nivel metalúrgico, corrosión y sus propiedades de biocompatibilidad son inferiores a las aleaciones de titanio [1,3].

Los materiales poliméricos en su mayoría están formados por redes o largas cadenas de moléculas orgánicas. Estructuralmente la mayoría de los materiales poliméricos no son cristalinos, pero algunos constan de regiones cristalinas y no cristalinas. La rigidez y ductilidad de los materiales poliméricos varía ostensiblemente debido a la naturaleza de su estructura interna, la mayoría son malos conductores de la electricidad, tienen baja densidad y temperatura de fluencia (ablandamiento) o descomposición relativamente bajas.

Los materiales poliméricos por sus propiedades físicas y químicas también figuran dentro de los biomateriales, los polímeros más ampliamente usados son: las poliamidas, polipropileno, silicón, polietileno y nylon. Algunos presentan las ventajas de ser químicamente inertes, favorecer la adhesión de las plaquetas, son de sencilla preparación, con una facilidad en su moldeo y absorben lípidos y colesterol, pero la gran mayoría presentan las desventajas de no soportar cargas por su bajo módulo de elasticidad y su naturaleza visco-elástica, es imposible obtener un grado médico de pureza y la liberación de componentes en un medio fisiológico puede llevar a procesos alérgicos y carcinogénicos.

Los materiales cerámicos son compuestos inorgánicos no metálicos constituidos por elementos metálicos y no metálicos enlazados principalmente mediante enlaces iónicos, covalentes o una mezcla de ambos. Los materiales cerámicos pueden ser cristalinos, no cristalinos o una mezcla de ambos.

Los cerámicos de uso médico (óxidos de aluminio, óxidos de titanio, carbón, fosfatos de calcio, etc.) son de los mejores biomateriales y podemos destacar las ventajas de que tienen buena biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, inertes y alta resistencia a la compresión, pero tiene las desventajas de alta densidad, su dificultad para fabricarlas y baja fuerza mecánica.

Los materiales compuestos son la mezcla de dos o más materiales, la mayoría de ellos consta de un material reforzante y una resina compatible aglomerante con objeto de obtener las características específicas y propiedades deseadas. Existen combinaciones diferentes de refuerzos y matrices que pueden ser usadas para producirles [1].

Los composites (metales recubiertos de cerámicas, material recubierto de carbón) tienen las ventajas de mostrar buena biocompatibilidad, ser inerte y resistente a la corrosión y su desventaja es una falta de consistencia en la fabricación de materiales.

1.1. CERAMICAS

Las cerámicas las podemos definir como: La ciencia y el arte de fabricar artículos sólidos que tienen como componente fundamental materiales inorgánicos no metálicos [4].

Los primeros materiales cerámicos fueron objetos rudimentarios hechos con barro de la localidad estos instrumentos se fueron estetizando con la aplicación de nuevas técnicas en su elaboración como es la obtención de un barro más fino mediante la suspensión de una capa de polvos de una solución de barro y agua. Durante los primeros siglos de las cerámicas los desarrollos más importantes se dieron en la cultura china, esto fueron los primeros en transformar la arcilla en porcelana y trabajar las cerámicas a altas temperaturas usando hornos continuos. En Europa preocupados por encontrar los secretos de las cerámicas chinas no tuvieron gran desarrollo durante el siglo dieciocho y solo lograron producir un tipo de porcelana como vidrio hecho de una mezcla de caolín-feldespató-cuarzo.

Los cambios durante los otros periodos no fueron muy significativos como la elaboración de nuevos hornos para su funcionamiento con diferentes combustibles, como aceite y gas, pero en el transcurso del tiempo las cerámicas se volvieron materiales más versátiles y su campo de aplicación fue creciendo, esto llevó a la creación de sociedades cerámicas donde se discutían sus problemas y más tarde se crearon institutos especializados en cerámicas donde se interesaron en saber sus propiedades y le aplicaron conocimientos de fisico-química, termodinámica y diagramas de equilibrio. También se empezaron a usar técnicas de caracterización como la difracción de rayos X para determinar su estructura cristalina, análisis térmico diferencial y microscopía electrónica; estas técnicas también se fueron mejorando y ahora podemos saber su composición, fase, tamaño, forma, etc.[5].

Los materiales cerámicos tienen un comportamiento contrario a los metales siendo duros, con baja tenacidad y ductilidad, son buenos aislantes térmicos y eléctricos, teniendo una temperatura de fusión relativamente alta siendo materiales con una gran estabilidad química. También son relativamente frágiles, la resistencia a la tensión tiene rangos de 0.69 MPa hasta 7×10^3 MPa, y la resistencia a la compresión es alrededor de 5 a 10 veces más alta que a la tensión, las fallas mecánicas se deben principalmente a defectos estructurales, porosidad, inclusiones, granos de gran tamaño, composición química, microestructura y condiciones superficiales, teniendo baja resistencia al impacto debido a sus uniones iónico-covalente. La cantidad de enlaces iónico o covalente es muy importantes porque determinan sus propiedades físicas (tabla 1.1), químicas y de alguna manera el tipo de estructura cristalina que se forma en el compuesto cerámico, desde compuestos sencillos hasta mezclas de muchas fases complejas.

Tabla 1.1
Algunos compuestos cerámicos con su punto de fusión.

COMPUESTO CERAMICO.	PUNTO DE FUSIÓN. (° C)	% DE CARACTER IONICO.	% DE CARACTER COVALENTE.
Oxido de magnesio (MgO).	2798	73	27
Carburo de silicio (SiC).	2500	30	70
Carburo de boro (B ₄ C).	2450		
Oxido de aluminio (Al ₂ O ₃).	1715	63	37
Nitruro de silicio (Si ₃ N ₄).	1900	30	70
Dióxido de titanio (TiO ₂).	1605		

Los productos cerámicos mas tradicionales a base de arcillas, sílice, barro, vidrio, piedra y feldespato, hasta los técnicos muy puros a base de grafito, cementos, vidrios

compuestos, combinados óxidos, carburos y nitruros, siendo estos tres últimos una nueva familia de cerámicas, los podemos dividir de acuerdo a su uso en: [6].

- ✓ Cerámicas eléctricas.
- ✓ Biocerámicas.
- ✓ Cerámicas estructurales.

Las cerámicas eléctricas tienen una aplicación magnética y eléctrica de las cuales podemos mencionar al $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{14}$ y el óxido de zirconio (ZrO_2)

Las biocerámicas tienen su campo de aplicación en el área médica por su alto grado de biocompatibilidad, es decir, que existe un grado de coexistencia mutua entre el biomaterial y el ambiente fisiológico de tal manera que ninguno tenga un efecto indeseado por la interacción con el otro, biodegradabilidad y otras propiedades que las hacen ideales para esta disciplina. Entre ellas podemos citar: Al_2O_3 , las basadas en carbón, fosfato tricálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) e hidroxiapatita (HAp), siendo ésta la más importante por ser un material osteoconductor, biocompatible y bioactivo [3].

Las biocerámicas de acuerdo a su comportamiento biológico las podemos dividir en bioinertes y bioactivas.

Se considera una biocerámica inerte a aquella que no sufre ningún cambio químico medible después de un tiempo de contacto prolongado con el medio biológico.

Las cerámicas bioactivas a su vez pueden clasificarse en reabsorbibles y de superficie reactiva. Se considera reabsorbible la biocerámica que al ser implantada se disuelve gradualmente en los fluidos y tejidos corporales. Las de superficie reactiva al ser implantadas sufren una reacción superficial que induce a la formación de enlaces químicos en la interfase implante-tejido.

En las biocerámicas la mayoría de los óxidos constituyentes se encuentran en su máximo estado de oxidación y no pueden sufrir oxidación adicional cuando son implantadas y son además prácticamente insolubles en los fluidos corporales aunque algunas pueden enlazarse íntimamente en el tejido óseo teniendo una alta inercia química. Las biocerámicas al igual que las cerámicas comunes son frágiles y carecen de ductilidad, generalmente tienen altos módulos de elasticidad y baja resistencia a la fricción y a la flexión, siendo difíciles de trabajar [6].

Las cerámicas estructurales tienen aplicación como material refractario a altas temperaturas, dentro de éstas podemos mencionar el Si_3N_4 , SiAlON , Al_2O_3 y el ZrO_2 .

Además los materiales cerámicos también los podemos clasificar de acuerdo a la naturaleza de sus componentes en:

- ✓ Cerámicas de alúmina.
- ✓ De vidrio de silicato.
- ✓ De fosfatos de calcio.
- ✓ De carbonato de calcio.
- ✓ De zirconia.
- ✓ De feldespato.

La mayoría de los artículos cerámicos se fabrican siguiendo tres pasos básicos, aplicando una tecnología cerámica, aunque algunos materiales pueden utilizar métodos diferentes de manufactura. Los tres pasos básicos son: preparación batch, conformado en frío y tratamiento térmico (figura 1.1) [1].

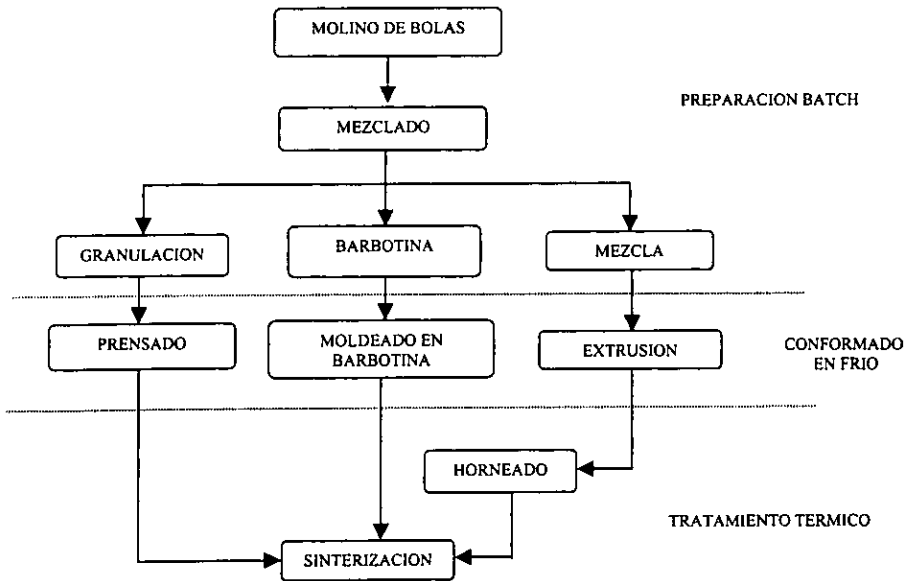


Figura 1.1. Pasos básicos para la producción de artículos cerámicos.

Preparación bach.

Se comienza la preparación bach en un molino de bolas. Moliendo la materia prima a polvos generalmente con granos semejantes a $100\mu\text{m}$.

Después de mezclados los polvos por diferentes operaciones de acuerdo al método de conformado, que es la etapa en la cual se produce un artículo intermedio, aún sin características de cerámica pero con forma y dimensiones finales. Los productos cerámicos fabricados por aglomeración de partículas pueden ser conformados por varios métodos:

Conformado.

- **Prensado.** Las partículas pueden ser prensadas en estado seco, plástico o húmedo dentro de un troquel con una distribución homogénea de densidad y transmisión uniforme de presión, un conformado preliminar por presión uniaxial automático es frecuentemente usado para casos simples. El prensado en seco se puede definir como la compactación uniaxial simultánea y la conformación de los polvos granulados con pequeñas cantidades de agua y/o pegamentos orgánicos. Problemas comunes con la presión relacionan la escasez de uniformidad en la densidad obtenida, desde efectos de fricción por las paredes del molde y partículas, muchos de estos problemas pueden ser remediados aplicando la técnica de presión isostática.

Compactación isostática. En este proceso el polvo cerámico se carga en un recipiente flexible hermético que está dentro de una cámara de fluido hidráulico a la que se le aplica presión que es la encargada de compactar el polvo uniformemente en todas las direcciones este método se usa para producir formas complejas.

Compresión en caliente. En este proceso se consiguen piezas de alta densidad y propiedades mecánicas óptimas esto se logra con una combinación de tratamientos térmicos y la presión.

- **Moldeado en barbotina.** Las figuras cerámicas se pueden realizar usando un proceso único llamado fundición por revestimiento. La preparación de un material cerámico en polvo y de un líquido en una mezcla estable llamada barbotina. La conducta de cerámicas en sistemas líquidos es debido a propiedades coloidales, un coloide corresponde a una dispersión muy fina de una fase dentro de otra, donde el tamaño de partícula es muy importante y oscila aproximadamente de 10 a 2000Å . La suspensión de partículas finas es considerada estable si las partículas remanentes en un estado de dispersión no tiende a asociarse en aglomerados.

- Extrusión. Las secciones transversales sencillas y las formas huecas de los materiales cerámicos se pueden producir por extrusión de estos materiales en estado plástico a través de un troquel.

Tratamientos térmicos

Los tratamientos térmicos son un paso esencial en la fabricación de la mayoría de los productos cerámicos, y se pueden subdividir en los siguientes tratamiento:

- Secado y eliminación del aglutinante. El propósito del secado de los materiales cerámicos es eliminar agua del cuerpo cerámico antes de ser sometido a altas temperaturas. La mayoría de los compuestos orgánicos pueden ser eliminados por calentamiento en un rango de 400 a 500° C.

- Sinterización. El proceso por el cual se consigue que pequeñas partículas de un material se mantengan unidas por difusión al estado sólido se le llama sinterización y es la transformación de un producto poroso en otro compacto y coherente, en el proceso de sinterización las partículas coalescen por difusión al estado sólido a muy altas temperaturas, pero por debajo del punto de fusión del compuesto que ese desea sinterizar.

- Vitrificación. Algunos productos cerámicos contienen una fase cristalina. Esta fase cristalina sirve como medio de reacción para que la difusión se tenga a menor temperatura que el resto de los materiales cerámicos. Durante el tratamiento a elevadas temperaturas de este tipo de materiales sólidos cerámicos, tiene lugar un proceso llamado vitrificación, por medio del cual la fase cristalina se licua y se llenan los poros del material [6].

1.2. COMPOSITES.

La creciente necesidad de nuevos y mejores materiales modificando las propiedades de los ya existentes para satisfacer los avances tecnológicos ha llevado a la ciencia de materiales y la química a crear otro tipo de materiales no convencionales como son los materiales compuestos (composites) que en los últimos años han tenido un gran avance en el desarrollo y aplicación dentro del automovilismo, química, aereoespacio, área doméstica, eléctrica, médica, electrónica y pueden ser utilizados como filamentos superconductores.

Un composite es un material que tiene dos o más constituyentes o fases distintas combinadas para formar un material compuesto con propiedades superiores y, de algún modo

más importantes que las de sus componentes considerados individualmente, pero esta definición general, donde se puede considerar composites a materiales poliméricos, aleaciones metálicas, materiales del tipo natural como la madera, huesos, conchas de moluscos y muchos mas materiales, puede ser limitada a compuestos dentro de una escala microestructural y cuya matriz es insoluble en el refuerzo.

La matriz es el constituyente de los composites que en la mayoría de los casos es continua y se presenta en gran cantidad pudiendo ser del tipo cerámico, metálico o polimérico, por otro lado el reforzamiento es el encargado de mejorar las propiedades de la matriz y sus dimensiones son pequeñas siendo del tipo de fibras, plaquetas, partículas o “whiskers”, teniendo una forma esférica, cúbica, de plato, regulares o irregulares. Las fibras pueden ser del tipo orgánicas sintéticas (aramida y polietileno) o inorgánicas que son establemente buenas, particularmente las fibras de vidrio y carbón. Los refuerzos de fibra los podemos dividir por el tipo de síntesis en: [7].

- ✓ Disociación química de vapor (CVD) en un sustrato. Con esta técnica se pueden producir materiales de alta densidad y alta fuerza, es usado para formar fibras y recubrimientos, el proceso de CVD tiene una ventaja sobre otras técnicas de formación de composites donde se requieren presiones que tienden a romper las fibras durante el proceso, pero tiene la desventaja de ser costoso.

- ✓ Conversión de un precursor de fibra. Este método de conversión de precursor cerámica- polímero a fibras va seguido de un proceso de pirólisis que acompaña la conversión a cerámica.

- ✓ Filamentos de monocristales con diámetros menores de $1\mu\text{m}$ y de longitud que van de 0.1 mm hasta algunos mm. Los refuerzos cristalinos son de gran interés para las matrices cerámicas por presentar una resistencia mecánica extremadamente alta [6].

Las propiedades de los composites no son un promedio de las características de sus componentes individuales sino una compleja función de un número de parámetros como son:

- ✓ Las propiedades de la matriz y el refuerzo que tienen una gran influencia en las propiedades y fabricación del composite.

- ✓ La forma, tamaño, orientación y distribución del reforzamiento.

- ✓ Las características y fuerza de la interfase entre el refuerzo y la matriz.

- ✓ La cantidad del refuerzo en una matriz que es limitado.

En los composites el refuerzo esta fuertemente unido a la matriz por una unión interfacial debido a la adhesión entre el refuerzo y la matriz, esta adhesión ocurre durante la manufactura, además se forman otros tipos diferentes de uniones como es una unión mecánica, unión eléctrica, unión química, etc. La interfase es sumamente importante en las propiedades del composite, una débil interfase resulta en una baja dureza y fuerza pero alta resistencia a la fractura por otro lado una fuerte interfase resulta en una alta dureza y fuerza pero baja resistencia a la fractura, también por las características de la interfase se ven afectadas otras propiedades de los composites tales como la resistencia a la fatiga y degradación ambiental. Esta interfase se define por el tipo de refuerzo y puede crearse una capa interfacial que reaccione químicamente con la matriz y el refuerzo que degrade las propiedades del composite [8].

Los composites de matriz metálica (CMM) comparados con los de matriz polimérica y matriz cerámica tienen propiedades mecánicas superiores, otros atributos físicos de los CMM son la alta resistencia transversal y dureza, mayor resistencia a la compresión y mejores aislantes térmicos, pero este tipo de composites puede crear una capa interfacial donde hay reacción entre la matriz y el refuerzo que degrada las propiedades.

Los métodos de fabricación de los CMM pueden ser clasificados en:

- ✓ Estado líquido.
- ✓ Estado sólido.
- ✓ Deposición in situ.

Y los tres tipos principales de composites de matriz metálica son:

- ✓ Reforzados con fibras continuas
- ✓ Reforzados con fibras discontinuas
- ✓ Reforzados con partículas

Entre las aplicaciones de los CMM podemos mencionar los de aplicación en la tecnología aeroespacial, la tabla 1.2 muestra las matrices y refuerzos utilizados en éste campo.

Tabla 1.2
Matrices y fibras comunes para CMM.

MATRIZ	FIBRA
Cu	C
Ni	Al ₂ O ₃
Ti	SiC
Mg	Al ₂ O ₃

Los composites con matriz polimérica (CMP) son los mas comunes y pueden ser fabricados y manufacturados por:

a) PROCESOS DE MOLDE ABIERTO.

- ✓ Proceso de unión manual.
- ✓ Proceso de pulverizado.
- ✓ Proceso de embolsado a vacío.
- ✓ Proceso de embobinado de filamentos.

b) PROCESOS DE MOLDE CERRADO.

- ✓ Moldeado por compresión e inyección.
- ✓ Moldeado laminar de compuestos.
- ✓ Proceso continuo de pultrusión.

Entre los CMP más comunes están las resinas epoxi y de poliéster insaturado. Este tipo de composites son inadecuados para propósitos estructurales por su baja fuerza y dureza comparados con los de matriz metálica y cerámica, por otra parte la degradación del refuerzo durante la manufactura son menos significativos que con composites de matriz metálica y cerámica además el equipo requerido puede ser simple. Los CMP los podemos clasificar en tres tipos que son: [9].

- ✓ Termosets.
- ✓ Termoplásticos.
- ✓ Gomas (rubbers).

Siendo los Termosets los mas comunes con las tres cuartas partes de los CMP [2,9].

1.3. CARBONATO DE CALCIO

En su estado natural, el carbono se une con el oxígeno para formar el ion carbonato. La relación de radios del carbono y el oxígeno, exige que haya tres oxígenos unidos a cada carbono y como el oxígeno tiene una valencia (2^-) y el carbono (4^+), la fuerza del enlace carbono-oxígeno es de $1 \frac{1}{3}$ unidades de carga, que es superior a la mitad de la carga total del ion oxígeno. Los grupos carbonatos planos y triangulares, son las unidades constructivas básicas de todos los carbonatos minerales y responsables de una gran medida de las propiedades del grupo.

Aunque en el ion carbonato es fuerte el enlace entre el carbón central y sus oxígenos coordinados, no es tan fuerte como el enlace covalente en el dióxido de carbono. En presencia de protones, el ion carbonato se vuelve ácido carbónico que se descompone en dióxido de carbono y agua.

Se pueden describir las especies minerales de acuerdo a una clasificación química en los tres grupos que se muestran en la tabla 1.3.

Con la excepción del carbonato de cobre; malaquita y la azurita todos los carbonatos caen dentro de estos tres grupos. Los minerales de cada grupo son llamados isoestructurales y muestran una estrecha relación.

Tabla 1.3
Principales grupos de carbonatos

GRUPO DE LA CALCITA.	GRUPO DE LA DOLOMITA.	GRUPO DEL ARAGONITA.
Calcita (CaCO_3).	Dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$).	Aragonita (CaCO_3).
Magnesita (MgCO_3).	Ankerita ($\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$).	Witherita (BaCO_3).
Siderita ($\text{Fe}^{2+}\text{CO}_3$).		Estroncianita (SrCO_3).
Rodocrosita (MnCO_3).		Cerusita (PbCO_3).
Smithsonita (ZnCO_3).		

Cuando los grupos carbonatos divalentes combinados con cationes divalentes tales que la relación de radios dicten la coordinación 6, resultan estructuras geométricas sencillas. Y se les da el nombre de calcita a este grupo de carbonatos con sus formas mas comunes como la del romboédro fundamental, romboedro plano y el escalenoédro, que tienen formas cristalinas similares y una estructura perfecta que alterna las capas de cationes metálicos con los aniones carbonato y que las caras formen entre sí ángulos entre 72° y 75° en lugar de los 90° del cubo, pero en su forma de prisma hexagonal la característica sobresaliente de la calcita es la perfecta hendidura romboédral con un ángulo de 75° entre sus caras. Sin embargo, la determinación de estructuras nos ha mostrado que la unidad de celda es un romboedro conteniendo $2(\text{CaCO}_3)$ mientras que la celda hexagonal contiene $6(\text{CaCO}_3)$. Por tanto, la relación axial estructural difiere de la morfología.

La calcita se cristaliza en una gran variedad de formas, lo que hace que tenga mas variedad que ningún otra excepto por el cuarzo. El brillo es usualmente vítreo pero en algunas variedades es opaco, por lo regular son blancas o incoloras pero muchas son grises, rojas,

amarillas, verdes o azules, también ciertas impurezas las pueden hacer café o negras, donde el color no puede ser utilizado como criterio de identificación. Una de las mejores pruebas de identificación para la calcita es agregarle una gota de ácido clorhídrico, otros criterios para diagnosticar a la calcita es por su dureza, su exfoliación perfecta, por su peso específico y, un fragmento de mineral humedecido con ácido clorhídrico y calentado da una llama color rojo anaranjado [10].

La composición de la calcita es un 56% de óxido de calcio y un 44% de dióxido de carbono, el manganeso y el hierro ferroso pueden sustituir al calcio. Algunas de sus propiedades físicas son:

- ✓ Gravedad específica 2.72.
- ✓ En la mayoría de las caras cristalinas y en las hendiduras tiene una dureza de 3, pero en el pinacoide basal es de 2.
- ✓ Las calcitas incoloras limpias son usadas en prismas ópticos por su poder de doble refracción.
- ✓ Con un golpe amartillado se rompe fácilmente en fragmentos.

Cristalografía.

- ✓ Hexagonal-R; 32/m.
- ✓ Cristales de hábitos extremadamente variados, generalmente muy complicados. Han sido descritas más de 300 formas simples distintas.
- ✓ Tres hábitos importantes:
 1. prismático en prismas cortos o largos.
 2. romboédrico, en el que predominan las formas romboédricas, tanto las obtusas como las agudas.
 3. escalenoédrico, en el cual predominan los escalenoédros.

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.

1.4. CARACTERÍSTICAS DE LA ESTRELLA DE MAR.

Las características estructurales, así como las propiedades físicas y químicas de los materiales dependen de los precursores usados en la síntesis y de las técnicas de

procesamiento, por lo cual se hace imperativo conocer la composición química, propiedades físicas, origen, composición biológica y hoy en día el impacto que tiene dentro del medio ambiente el material utilizado como materia prima.

La necesidad de obtener materiales para implante óseo con mejores características a llevado a tratar de desarrollar biomateriales teniendo en cuenta las características microestructurales del hueso humano, con esta idea se observó que la estructura esquelética de ciertos invertebrados marinos tienen poros interconectados que le brindan características estructurales que pueden ser utilizadas para este propósito, además estos organismos tienen como parte fundamental de su desarrollo la síntesis de carbonato de calcio para construir su esqueleto.

Dentro de estos invertebrados marinos se encontró que la estrella de mar conocida como dólar de mar (sand dollar) tiene las características requeridas para ser utilizada en la síntesis de biomateriales. El dólar de mar taxonómicamente es de la especie *mellita eduardobarrosoi sp. nov.* que pertenece al género *Mellita*, de la familia *mellitidae*, del orden *clypeasteroidea*, clase *equinoidea*, del phylum *Echinodermata*, la estrella tiene forma de disco con 5 perforaciones largas como se muestra en la figura 1.2, con una coloración que va del amarillo-café al oro ocre con verde y puede llegar a tener un diámetro hasta de 115mm en su etapa adulta.

La *mellita eduardobarrosoi sp. nov.* tiene una superficie externa irregular con una estructura porosa, en su parte interna tiene poros grandes con formas ovaladas que miden en el sentido largo entre 200µm y 500µm y en el sentido ancho de 100µm a 200µm, también presenta poros de menor tamaño que van de 20 µm a 40 µm de ancho y 75 µm de largo, además poros de 5 µm. Todos estos poros están interconectados hacia todas direcciones donde la superficie de los poros grandes está fenestrada por orificios con un diámetro menor o igual, los poros son conductos que atraviesan el esqueleto con una trayectoria sinuosa. La composición química principal es carbonato de calcio en forma de calcita magnésiana ((Ca,Mg)CO₃).

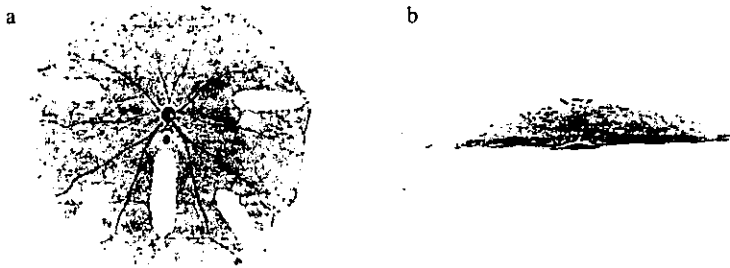


Figura 1.2 *mellita Eduardobarrosoi sp. nov.* a) vista dorsal b) vista lateral

Esta estrella crece en un ambiente poco profundo cercano a la playa y la podemos localizar en las playas de Guerrero (playa encantada y del revolcadero), Tapachula Chiapas (playa san Benito) y en la costa chica del estado de Veracruz. En la actualidad se emplea como definidor de comunidades en el medio marino, así como material alimenticio para algunos animales.

Por sus características de disposición espacial, estructura porosa, su composición de carbonato de calcio bien documentada, y además por su gran disponibilidad sin vitalidad fuera de su hábitat natural, donde no es útil para el entorno marino, se eligió como materia prima en la síntesis de hidroxipatita [11].

1.5. IMPORTANCIA DE LOS FOSFATOS

Los fosfatos están considerados los minerales mas importantes para la vida animal y vegetal que se encuentra en la corteza terrestre en una proporción de 1180 ppm, son la columna vertebral de la estructura del ADN (ácido desoxirribonucleico), ARN (ácido ribonucleico) y forma parte de la membrana celular, en la doble capa de fosfolipidos, que es una membrana semipermeable, además de regular el pH mediado por el sistema bicarbonato-ácido carbónico a nivel renal, también interviene en la formación del ATP (adenosin trifosfato) y ADP+P (adenosin difosfato) por la ATP sintetasa, que es la fuente de energía para el transporte de iones a través de la membrana para realizar un gradiente eléctrico, el cual tiene diferentes funciones (transmisión de impulsos nerviosos, activación de la contracción

muscular, reabsorción activa de glucosa, sodio, etc. a nivel de túbulos renales, etc.) y a nivel de sistema nervioso central actúa como neurotransmisor.

Las fuentes principales de fósforo durante muchos años fueron los huesos y el guano, los depósitos naturales de fosfato de calcio son los que contienen flúor y otras impurezas en concentraciones mas bajas, la estructura química básica de la roca corresponde a la apatita que ha resistido a la disolución durante miles y probablemente millones de años debido a su baja solubilidad y gran durabilidad, como se puede observar en las conchas fosilizadas que se han encontrado en diferentes partes de la corteza terrestre, también la estructura de la apatita se puede observar en los dientes y huesos humanos [12].

Las fuentes de fosfato eran explotadas a mano pero esto las hacia económicamente incosteables por la cantidad de mano de obra que se pagaba, la explotación de las minas fue evolucionando y fue adquiriendo nueva tecnología, el valor de una roca de fosfato se basa en su contenido de P_2O_5 , en la industria se usaba el termino fosfato cálcico de hueso (FCH), que significa que el contenido de fósforo se expresa como fosfato tricálcico, $Ca_3(PO_4)_2$. Para convertir P_2O_5 a FCH, se usa la relación de pesos moleculares de ambos materiales que es de 1.185, ahora en la actualidad el valor de la roca de fosfato se expresa en TPL (fosfato total de calcio). Estas rocas geológicamente tienen variedades casi infinitas de estructuras donde cada piedra tiene su propia conducta, y las minas de fosfato son de origen sedimentario e ígneo y metamórficas.

Los depósitos mas grandes se encuentran en Estados Unidos, Marruecos y la U.R.S.S. que son minas de alta calidad, el mineral varía en contenido de pentóxido de fósforo (P_2O_5) dependiendo del punto del lecho, que va desde 18% de P_2O_5 en uno de los extremos hasta el 35% en el otro, en algunos lugares existen tres tipos de fosfatos de matriz marrón, de roca blanca y el tercer tipo recibe el nombre de roca blanca.

Los fosfatos juegan un papel muy importante en muchos procesos industriales como se observa en la tabla 1.4, hoy en día en el desarrollo de una nueva generación de biomateriales que superan las expectativas actuales en los implantes a largo plazo, pero principalmente se usa para la producción de ácido fosfórico. Algunas veces, la concentración se incrementa calcinando la roca antes de usarla, para disminuir las cantidades de carbonato y sustancias orgánicas, los comerciales sin calcinar, pero beneficiados (concentrados) tienen un contenido

de P_2O_5 del 28 al 35%. Los grados inferiores que se separan durante la concentración, se usan localmente como carga de hornos eléctricos para producir fósforo elemental [13].

Tabla 1.4
Industria de los fosfatos.

USOS	%
Fertilizantes	90
Detergentes	4.5
Alimento animal	3.3
Comidas y bebidas	0.7
Tratamiento de la superficie	0.6
Tratamiento de aguas	0.25
Cirugía dental, pastas dentífricas	0.22
Extintos de incendios	0.11
Otros	0.3

Los fosfatos comerciales de sodio pueden clasificarse de una manera general como:

- ✓ Ortofosfatos.
- ✓ Fosfatos cristalinos condensados.
- ✓ Fosfatos condensados vítreos.

Los ortofosfatos mas representativos son el fosfato monosódico $2NaH_2PO_4$, el fosfato disódico Na_2HPO_4 , y el fosfato trisódico Na_3PO_4 , si a estos ortofosfatos les eliminamos algo de agua obtenemos los fosfatos condensados por ejemplo el tripolifosfato $Na_5P_3O_{10}$, otro tipo de fosfatos son los condensados vítreos de los cuales podemos mencionar el hexametafosfato de sodio, los cristalinos condensados son otra forma como es el pirofosfato sódico $Na_4P_2O_7$. [12]

La mayor parte de los fosfatos de sodio se usan como secuestrantes de iones metálicos del agua tal es el caso de los fosfatos condensados que se usan como secuestrantes de la dureza del agua.

Otros tipos de fosfatos son los fosfatos de calcio para los cuales son desarrollados varios usos en el área de las cerámicas, los materiales de fosfato de calcio son conocidos por ser los materiales mas compatibles para su uso en biomateriales por tener un mejor control de la morfología y se tiene un entendimiento adicional de su estabilidad, reacciones y fenómenos de superficie. Seis principales sales de calcio del ácido ortofosforico son de interés biológico (tabla 1.5), pero solo dos son realmente usados, la hidroxiapatita y β -fosfato tricálcico.

Tabla 1.5
Los fosfatos de calcio más importantes

NOMBRE.		FORMULA.	GRUPO ESPACIAL.	APLICACIÓN BIOLÓGICA
Fosfato dicálcico dihidratado.	DCPD	$\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<i>1a</i>	Ortopedia.
Fosfato dicálcico anhidro.	DCPA	$\text{Ca}(\text{HPO}_4)$	<i>pl</i>	Ortopedia.
Fosfato octacálcico.	OCP	$\text{Ca}_8\text{H}(\text{PO}_4)_6 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	<i>pl</i>	Reemplazar y reparar tejido duro, reemplazar tejido blando.
β -fosfato tricálcico.	β -TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{R}3_c$	Reemplazar y reparar tejido duro, reemplazar tejido blando.
Hidroxiapatita.	HAp	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{P}6_3/m$	Reemplazar y reparar tejido duro, reemplazar tejido blando, ortodoncia, oftalmología, cirugía craneofacial y maxilofacial.
Fosfato tetracálcico.	TetCP	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	$\text{P}2_f$	ortopedia.

El fosfato octacálcico es un intermediario inestable durante la precipitación de fosfatos de calcio, pero es de interés biológico por ser bien conocido, los iones CO_3^{2-} y F^- son constituyentes significativos de éste y tienen una influencia interesante en su formación. La concentración de iones CO_3^{2-} afecta la relación de producción OCP/apatita y en una manera depende de la relación Ca/P en la solución.

El DCPD y el DCPA son fuentes convenientes de fosfatos de calcio para propósitos de síntesis de apatitas por tener una composición bien definida y pueden ser obtenidas comercialmente con facilidad con un alto grado de pureza.

El fosfato tetracálcico esta adquiriendo un reciente interés por ser el fosfato de calcio mas básico y haciéndolo reaccionar con fosfatos ácidos se logra la síntesis de apatitas, esta reacción depende sobretodo en la relación Ca/P y el pH del sistema. Este fosfato también es muy versátil y puede reaccionar con muchos otros fosfatos para producir HAp [14].

1.6. BRUSHITA

La brushita ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) también la podemos identificar con los nombres de fosfato cálcico dibásico, fosfato bicálcico y fosfato cálcico secundario, es una isoforma de la farmacolita. Una de las formas para su obtención es por la interacción del ácido fosfórico libre de flúor con lechada de cal, en los yacimientos se forma por la descomposición de minerales fosfatados o también por la acción de soluciones orgánicas que contienen fosfatos siendo el mineral de los guanos, fosforitas y acumulación de esqueletos de animales.

Los usos que comúnmente se le dan a la brushita son como un suplemento en pienso para animales, suplemento de alimentos, dentrífico, medicina, vidrio, fertilizantes, estabilizante de plásticos, acondicionador de masa y como levadura para alimentos. Actualmente se le usa como un precursor en la síntesis de biomateriales con muy buenos resultados [14].

A nivel comercial la podemos encontrar con las calidades F.E.U; F.C.C; calidad dentrífica y calidad de alimento 18 o 21 P

Propiedades:

- ✓ Polvo cristalino blanco.
- ✓ Insípido.
- ✓ Inodoro.
- ✓ Soluble en ácidos clorhídrico diluido, nítrico y acético.
- ✓ Insoluble en alcohol y ligeramente soluble en agua.
- ✓ p.e. 2306°C .
- ✓ No tóxico.
- ✓ No inflamable.
- ✓ Pierde agua a 109°C .

Otras característica de la brushita son: sobre el carbón se hincha coloreando la llama de verde, puede encontrarse en forma hojosa, terrosa y farinacea. También se encuentra en cristales monoclinicos alargados o tabulares [15].

Su composición es 32.55% de CaO , 41.28% de P_2O_5 y 26.16% de H_2O , su grupo espacial es p1 y sus parámetros de celda son:

$$a=5.812\pm 0.002, b=15.180\pm 0.003, c=6.239\pm 0.002 \text{ \AA} \text{ y } \beta=116^\circ 25\pm 2'.$$

1.7. HIDROXIAPATITA

El nombre de apatita describe una familia de componentes que tiene una estructura similar (sistema hexagonal, grupo espacial $P6_3/m$) en un rango ancho de composición y tiene la fórmula química general $A_{10}(BO_4)_6X_2$ donde A, (BO_4) y X pueden tener las formas que indica la tabla 1.6. Las apatitas las podemos clasificar en: Apatitas biológicas y apatitas sintéticas.[16]

Apatitas biológicas

La apatita o apatita de fosfato de calcio es el constituyente principal inorgánico de dientes, del tejido duro, dentina de peces, algunas escamas de pescado y algunas especies de conchas y es un mineral común en rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias. Ellas también se encuentran como el mayor componente cristalino en calcificaciones patológicas como en cálculos y piedras renales, alguna calcificación de algún tejido blando y en fosforita marina. Las apatitas biológicas a su vez las podemos subdividir en:

Apatitas carbonatadas (CO_3 -AP).

Apatitas flúor carbonatadas (F,CO_3)-AP.

El carbonato en las apatitas biológicas es el componente principal menor, cuando se presenta con flúor es semejante al esmalte de algunas especies de peces, en algunas calcificaciones de escamas y algunas especies de conchas, la relación de F y CO_3 son inversas, por ejemplo alto el flúor y bajo el CO_3 .

Tabla 1.6
Familias de apatitas

A	(BO_4)	X
Ca	PO_4	OH
Sr	VO_4	Cl
Ba	SiO_4	F
Pb	AsO_4	CO_3
Cd	CO_3	

Apatitas sintéticas

Las apatitas sintéticas son investigadas y preparadas para entender la formación de las apatitas biológicas y algunas de sus propiedades. La mayoría de éstas son preparadas por precipitación en soluciones que contienen diferentes especies y concentraciones de elementos

CO_3^{2-} , F, Mg, Si y Cl, las propiedades de estas disoluciones son de interés en relación al par de procesos asociados de desmineralización y remineralización en caries dental.

Dentro de la familia de las apatitas, la hidroxiapatita con fórmula química $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, es el principal constituyente cristalino del hueso natural y el compuesto más representativo ya que muestra una gran similitud con la apatita de huesos, dentina y esmalte, lo que lo hace un efectivo material para la producción de huesos artificiales humanos, además de su alta biocompatibilidad, bioactividad y osteoconductividad [16].

1.7.1. CARACTERISTICAS MICROESTRUCTURALES

Su estructura cristalina pertenece al sistema hexagonal con grupo espacial P63/m. La HAp tiene dos tipos de sitios para el calcio: Ca I, que forma nanoedros CaO_9 que se encadenan en dirección del eje del prisma hexagonal; y Ca II, que va coordinado a seis átomos de oxígeno y a un ion OH^- , formando poliedros bastante irregulares. El átomo de fósforo forma tetraedros PO_4 aislados entre sí con sus oxígenos compartidos con los CaO_9 . El calcio puede ser sustituido por cationes divalentes M^{2+} , mientras que los grupos fosfato o bien, un par de grupos OH^- , pueden ser sustituidos por el grupo CO_3^{2-} . En general se obtienen estructuras tipo apatita con simetría hexagonal habiendo casos excepcionales con simetría monoclinica. La sustitución de PO_4^{3-} por CO_3^{2-} origina la apatita carbonatada tipo B, (presente en huesos arqueológicos), cuya estructura y microestructura han sido examinadas mediante el refinamiento de los espectros de difracción por el método de Rietveld [17].

Por las características de la hidroxiapatita que se aprecian en la tabla 1.7, desde hace algunos años apareció como un material implantológico de fosfato de calcio constituyendo una de las alternativas más importantes en la reconstrucción del tejido óseo dañado o perdido, además ha alcanzado un éxito notable en especialidades como odontología, cirugía maxilofacial y ortopedia y traumatología.

Tabla 1.7
Propiedades de la hidroxiapatita

PROPIEDADES.	VALORES
Formula teórica.	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Grupo espacial.	$\text{P6}_3/\text{m}(\text{hexagonal})$
Parámetros celda.	$a=9.41-9.44\text{Å}$, $c=6.84-6.94\text{Å}$
Densidad teórica.	3.16 g/cm^3
Capacidad calorífica.	184.07 cal/Kmol a 298.16K , 180.16 cal/Kmol a 298.15K
Coefficiente de expansión termal.	$11-14 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$
Punto de fusión energía superficial.	1614°C
Coefficiente de dureza a R.T. (Mbars).	$S(001)=95 \pm 25 \text{Mpa}$ $S(100)=480 \pm 30 \text{Mpa}$
Constante dieléctrica.	$7.40-10.47$
Indíces de refracción.	$n_w=1.649-1.651$ $n_c=1.642-1.644$
Frecuencia óptica.	$2.71(\text{//c})$ $2.69(\perp c)$

Entre las diversas aplicaciones de la hidroxiapatita podemos mencionar que ha sido usada como implante orbitario que se coloca en los tejidos blandos en caso de pérdida del ojo, relleno para la reparación de defectos o pérdidas óseas periodontales, reparación de defectos remodelaciones maxilofaciales, reparación de la bóveda palatina, además presenta una alternativa para usarla como recubrimiento de implantes metálico para mejorar las propiedades de biocompatibilidad de los metales y la resistencia mecánica de las cerámicas para ser usada en el reemplazamiento total de articulaciones como lo es el caso de la cadera y rodilla. Otra de las alternativas es la hidroxiapatita porosa que es bastante interesante ya que permite que el tejido conectivo y el hueso crezcan hacia adentro de la estructura porosa consiguiendo una unión tisular ya que la hidroxiapatita puede degradarse toda o parcialmente dependiendo de sus propiedades específicas [18].

1.7.2. METODOS DE SINTESIS.

Los métodos de preparación de la hidroxiapatita los podemos dividir en tres tipos:

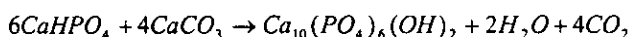
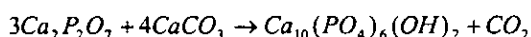
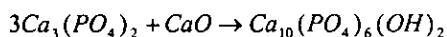
- ✓ Métodos de reacción en estado sólido.
- ✓ Método químico húmedo.
- ✓ Método hidrotermal.

También se conocen otros métodos tales como:

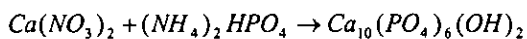
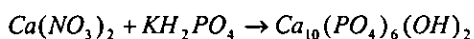
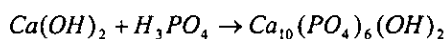
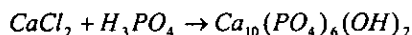
- ✓ Método de crecimiento sobre gel. Es usado para la preparación de fosfato de calcio.
- ✓ Método de crecimiento en una solución de gel. Es usado para la producción de cristales puros de apatita desde una solución estequiométrica, estos cristales crecen desde la solución a altas temperaturas.
- ✓ Método de crecimiento en flujo. Es excelente con flujos de una mezcla de CaF_2 , CaCl_2 y Ca(OH)_2 .

Además, se pueden utilizar en la producción de hidroxiapatita los métodos sol-gel y el método de polimerización.

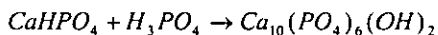
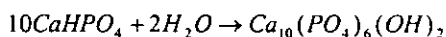
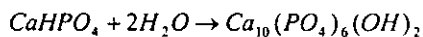
El método en estado sólido es generalmente usado para polvos cerámicos y para estudios de fase de estabilidad, usualmente los cristales tienen formas irregulares con un largo tamaño, las condiciones de síntesis usadas son de 900°C a 1300°C con un flujo de vapor de agua. Algunas reacciones representativas del método en estado sólido son:



El método húmedo es fácil de conducir, las hidroxiapatitas son frecuentemente sintetizadas por este método pero no tiene la fuerza apropiada para materiales cerámicos, tiene una pobre cristalización, es inhomogénea en composición y tiene formas irregulares, las condiciones de síntesis usadas son 100°C y un pH entre 7 y 12. Algunas reacciones representativas del método húmedo son:[19]



El método hidrotermal es el mejor de todos porque se obtiene una composición homogénea, uniformidad, buena cristalización y polvos fácilmente sintetizables debido a los efectos de las altas temperaturas, altas presiones y soluciones acuosas. Algunas reacciones representativas del proceso hidrotermal son:



Son reacciones hidrotermales cuando ocurren bajo condiciones de alta temperatura y altas presiones (>100° C, >1atm.) en soluciones acuosas y en sistemas cerrados. Las soluciones acuosas bajo condiciones hidrotermales juegan un importante rol en la ocurrencia y formación de muchos minerales en la naturaleza, estas soluciones y el vapor de agua son continuos bajo condiciones de altas temperaturas-altas presiones y son considerados fluidos supercríticos. Las soluciones, el vapor de agua y los fluidos supercríticos son llamados fluidos hidrotermales, la acción de estos en sólidos son categorizados en las siguientes clases correspondiendo al grado de interacciones físicas y químicas (tabla 1.8) [20].

Tabla 1.8
Tipos de interacciones de los fluidos con el sólido.

CLASIFICACIÓN	ACCIÓN
Medio de transferencia	Transferencia de calor presión y energía cinética
Adsorbente	Adsorbe y desorbe a la superficie
Solvente	Disolución y precipitación
Reactante	Formación de materiales

Como un medio de transferencia el fluido hidrotermal físicamente transfiere calor, presión y energía mecánica al material sólido, como adsorbente el fluido hidrotermal o uno de sus componentes es adsorbido y/o desorbido en la superficie de los sólidos. 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. El fluido hidrotermal puede reaccionar con sólidos para formar otros productos sólidos como hidratos, hidróxidos, óxidos, hidruros, etc.

Considerando los puntos de la tabla 8 se puede afirmar que los procesos hidrotermales son una extensión de los procesos en solución a altas presiones y altas temperaturas, envolviendo altas energías, aceleración del proceso y proveen una accesibilidad al equilibrio.

Estos factores facilitan la fabricación de cristales finos con tamaño, forma y composición homogénea, siendo características importantes para los polvos de las cerámicas.

Así el método hidrotermal muestra ventajas sobre otros métodos porque muestra un control en la composición y morfología, además elimina la calcinación y otros pasos intermedios.

1.7.3. PERSPECTIVAS DE USO DE LA HIDROXIAPATITA EN LA GENERACION DE MATERIALES COMPOSITES.

Los tejidos duros del cuerpo humano, huesos y dientes están constituidos por un material composite basado en fosfato básico de calcio de estructura y composición muy similar al mineral de hidroxiapatita y una matriz orgánica de diversos colágenos. Este mineral de fosfato es la base inorgánica biológica cálcica más estable. Los huesos humanos están formados de un 80-60% de microcristales de HAp en forma de fibras hexagonales de dimensiones variables y una matriz proteica de colágenos embebida en agua.

Uno de los retos a los que se enfrenta la ciencia de materiales, es la creación de nuevos materiales para la satisfactoria reconstrucción del cuerpo humano, que supere las propiedades de los biomateriales ya existentes. Las características de los biomateriales dependen de la función que deban cumplir en el organismo, esto implica una gran problemática por la gran diversidad de tejidos duros y órganos que pueden ser sustituidos y regenerados en el cuerpo humano. Esto puede ser posible con el uso de determinados biomateriales para la generación de nuevos materiales composites.

Durante la década pasada se observó una gran inquietud dentro de la investigación, el desarrollo y la caracterización de composites basados en hidroxiapatita como posible constituyente para formar un material compuesto, pero su uso medico en el futuro es todavía incierto, aunque estudios clínicos indican que los composites basándose en HAp tienen características semejantes a las del hueso que los hace mejor que otros biomateriales y composites. En la actualidad estos hechos han favorecido la posibilidad de utilizar materiales inorgánicos similares a la matriz ósea, especialmente la HAp que goza de un gran prestigio en cirugía restaurativa y odontoestomatológica, ya que es una fase inorgánica biotolerada, bioactiva y bioinductora del crecimiento óseo.

Las restauraciones óseas y dentales están siendo asumidas casi en su totalidad por los composites formados por una matriz polimérica, cerámica, ionómeros de vidrio o colágenos, principalmente, mas la HAp como material reforzante para que tenga un comportamiento

biomecánico y bioreactivo lo mas parecido al tejido natural, constituyéndose así un creciente avance en su desarrollo, que representa solo una pequeña parte del impacto que puede tener en este tipo de composites, evidenciándose un gran crecimiento y futuro de estos biomateriales en aplicaciones médicas.

CAPITULO 2

TECNICAS DE CARACTERIZACION

La necesidad de entender y conocer las características microestructurales de los materiales y buscar la relación existente entre éstas y su comportamiento macroestructural ha generado el uso de modernas técnicas analíticas como lo es la microscopia electrónica.

2.1. MICROSCOPIA ELECTRONICA.

Un microscopio es un instrumento que sirve para observar detalles de objetos pequeños cuyos límites de resolución están fuera del alcance del ojo humano, el microscopio óptico fue inventado en 1590 por el Holandés Zacarías Jassen, este instrumento se compone por varios sistemas ópticos, formado cada uno por dos interfases refractoras donde al menos una de ellas es curva, y utiliza longitudes de onda igual a la de la luz visible para la formación de imágenes [21].

Louis de Broglie fue el primer teórico que dedujo una ecuación que permitió calcular la longitud de onda esperada para una partícula de cierta masa, y observo que el electrón presenta características de onda con una longitud sustancialmente menor que la luz visible. La dualidad onda-partícula es el fundamento teórico que dio principio a la microscopia electrónica.

Un microscopio electrónico esta íntimamente ligado al óptico, ya que se basan en principios similares con respecto a la óptica como se ilustra en la figura 2.1, el microscopio electrónico se fundamenta en que los electrones son partículas cargadas y que haciéndolas viajar con cierta velocidad dentro de un campo electromagnético experimentan una fuerza de aceleración, esto permite sustituir la fuente luminosa del microscopio óptico por un haz de electrones, y las lentes de vidrio por bobinas que crean campos magnéticos o mejor dicho lentes magnéticas, denominadas así por que estos dispositivos diseñados para dirigir y enfocar haces de partículas cargadas obedecen las leyes de la óptica desarrollada para lentes de vidrio.

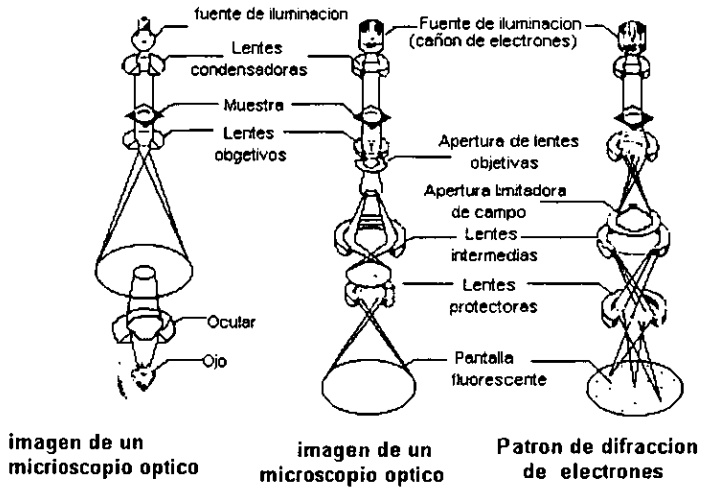


Figura 2.1. Formación de imágenes de un microscopio óptico y electrónico.

Las lentes magnéticas las podemos clasificar en dos tipos:

- ✓ Lentes electrostáticas.
- ✓ Lentes electromagnéticas.

Las lentes electrostáticas funcionan por una diferencia de potenciales que aceleran cualquier partícula cargada, y la curvatura del campo eléctrico provoca una acción de enfoque.

En las lentes electromagnéticas se aprovecha el hecho de que una partícula viajando dentro de un campo magnético experimenta una fuerza perpendicular al plano formado por la dirección del movimiento y la dirección del campo magnético. Así, cuando el electrón alcanza la región del campo siente un impulso hacia el eje óptico mas una rotación alrededor del mismo [22].

Por otra parte la resolución, de gran importancia para la microscopia, es la distancia que hay entre dos puntos a la cual se pueden discernir, de tal forma que dos puntos se sigan viendo como dos puntos, en el caso del ojo humano y dependiendo de diversos factores el poder de resolución es alrededor de 0.1-0.2 mm, y en un microscopio electrónico es del rango de $1\mu\text{m}$ - 1Å , como se observa en la tabla 2.1, pudiéndose ver detalles por debajo de niveles atómicos, pero al igual que el ojo humano la resolución depende de diversos factores, viéndose

limitada por la difracción, el ruido y aberraciones como la esférica, cromática, coma, curvatura de campo y astigmatismo. Otro factor que es fundamental es la aceleración del voltaje, por que solo se puede aumentar el poder de resolución si disminuimos la longitud de onda. Eliminar al máximo todos estos factores es el mayor reto de la microscopia electrónica para dar paso a mejores equipos de más alta resolución [23].

Otros factores que limitan la resolución son:

- A) Tamaño de haz.
- B) Efecto de desparrame de haz.
- C) Cociente señal / ruido.
- D) Vibraciones mecánicas y campos espurios.

Tabla 2.1
Resoluciones características.

Modo	Resolución típica	Factor que la limita
Emisión de secundarios.	100-300Å	A y C
Retrodispersados.	100-2000Å	B
Rayos-X.	0.3-1.0μ	B y C
Absorción.	0.1-1.0μ	C
Cátodo luminiscencia.	0.3-1.0μ	B y C
Transmisión.	50-100Å	A y C
BIC.	0.3-1.0μ	B y C

Otro de los fenómenos importantes en microscopia es la difracción, que consiste en la desviación de la luz o la onda de su propagación rectilínea y ocurre cuando una parte del frente de la onda es obstruida. Cuando Davisson y Germer mostraron que los electrones, al hacerlos pasar a través de un cristal de níquel se difractaban, vieron la posibilidad de combinar la difracción de electrones con la microscopia. La difracción es una parte indispensable en la ciencia de materiales, habiendo brindado una enorme cantidad de información acerca de la estructura de los materiales como es la forma de la muestra, simetría, cristalográfica, grupo espacial, etc. y por lo tanto, es un poderoso método de caracterización microestructural.

Interacción del haz con la materia. Existe una longitud de onda asociada a cada electrón en movimiento y con la suficiente energía para interactuar con la materia, lo que da origen a distintos tipos de señales que son utilizadas en un microscopio electrónico para obtener información química y detalles estructurales acerca de la muestra.

La técnica consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones, este bombardeo de electrones provoca diferentes señales como se muestra en la figura 2.2.

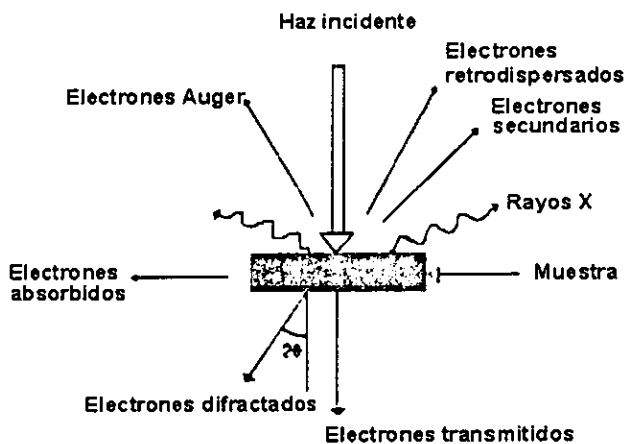


Figura 2.2. Interacción del haz con la materia.

En la figura 2.2 podemos observar las diferentes señales que se utilizan en la caracterización de materiales. Cabe aclarar que no es común que un microscopio esté equipado con los detectores necesarios para utilizar todas estas señales.

1) La señal de electrones secundarios proviene de aquellos electrones que salen de la misma muestra y que emergen de su superficie con una energía inferior a 50 electronvoltios debido a que en las interacciones electrón-electrón las transferencias de energía son pequeñas, por esta baja energía y las diferentes interacciones que tiene con la muestra sólo las que están muy cerca de la superficie tienen alguna probabilidad de salir del material, entonces la señal proviene de la superficie y de una pequeña zona por debajo de ella en torno a unos pocos nanómetros como se muestra en la figura 2.3, siendo ésta la que llega al detector y nos proporciona una imagen muy parecida a la que produce el ojo humano de la morfología y topografía superficial de la muestra.

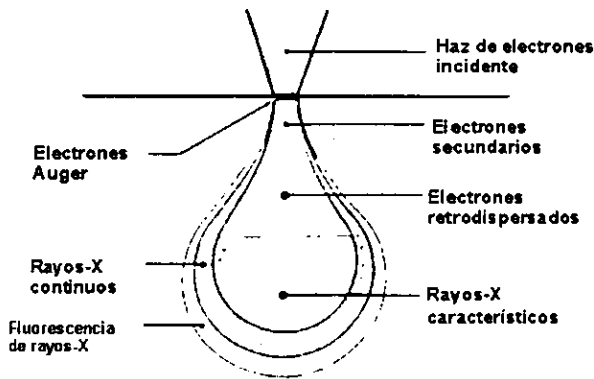


Figura 2.3. Profundidad del haz electrónico.

II) Los electrones retrodispersados son aquellos que en su mayoría provienen del haz incidente que choca con la muestra y son rebotados después de diversas interacciones. A diferencia de los electrones secundarios estos salen de la muestra con una energía superior a 50 electronvoltios, aunque es imposible saber la procedencia de los electrones, ya sea de la muestra o del haz, podemos utilizar esta cantidad de energía como un criterio de identificación. La profundidad a la que interaccionan es sensiblemente mayor que la de los electrones secundarios proviniendo la señal no sólo de las inmediaciones de la superficie sino también de bastantes capas atómicas por debajo de ellas. Dependiendo de la energía del haz y del número atómico medio de la zona nos proporciona una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio [24].

III) Los electrones absorbidos chocan e interaccionan en el interior de la muestra sin llegar a salir y con el detector adecuado nos dan información sobre su conductividad eléctrica.

IV) La señal de electrones difractados proviene de los electrones que atraviesan la muestra y son desviados de su dirección incidente. Existen dos tipos:

- ✓ Electrones dispersados elásticamente. Que no pierden energía en su interacción con la muestra.

- ✓ Electrones dispersados inelásticamente. Que pierden parte de su energía en su interacción con la muestra.

V) Los electrones no-dispersados pasan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente. Los haces difractados y electrones no-dispersados en algunos equipos son los que usan las lentes objetivas para formar imágenes de la muestra y al pasar a través de ella portan información de carácter estructural.

VI) Los electrones Auger y los rayos-X característicos proporcionan información química elemental de la zona de la muestra de la que proceden. Con esta señal se obtienen los análisis químicos cualitativos y cuantitativos de la composición de la muestra. Los rayos-X también se pueden utilizar para hacer mapeos químicos que sirven para ver gráficamente como están distribuidos los elementos en la zona seleccionada asignando un color diferente a cada una.

Es bien sabido el hecho de que la investigación de la microestructura de los materiales es fundamental para el desarrollo de la ciencia actual, por ello la necesidad de crear técnicas de caracterización como es la microscopia, que en nuestros días es un método de análisis completamente establecido que nació hace solo unas cuantas décadas, y puede ser del tipo convencional, de barrido, analítico y de alta resolución [21].

Los materiales que han sido caracterizados por estas técnicas son:

- ✓ Cerámicas superconductoras.
- ✓ Cerámicas semiconductoras.
- ✓ Pequeñas partículas.
- ✓ Aleaciones metálicas.
- ✓ Vidrios metálicos.
- ✓ Óxidos no estequiométricos.
- ✓ Minerales.
- ✓ Cristales moleculares.
- ✓ Tejido o moléculas orgánicas.
- ✓ Entre otros muchos más.

Además de la caracterización es posible someter la muestra a procesos físicos y químicos como son:

- ✓ Tensión de esfuerzos de corte o de compresión.
- ✓ Calentarla.
- ✓ Enfriarla.

- ✓ Procesos epitaxiales.
- ✓ Crecimiento cristalino.
- ✓ Transformaciones de fase.
- ✓ Corrosión y/o oxidación.
- ✓ Precipitación.
- ✓ Implantación iónica.

Para el buen funcionamiento del microscopio en el microanálisis se cuenta con cuatro técnicas como es la microsonda electrónica, espectroscopio de electrones Auger, espectroscopia de emisión iónica y la microsonda láser, cuenta también con técnicas de apoyo como son:

- ✓ La computación.
- ✓ Refrigeración.
- ✓ Técnicas de vacío.

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

Durante los años 70's aparecieron diversas técnicas de caracterización entre ellas el microscopio electrónico de barrido (SEM), que fue diseñado para estudiar en alta resolución la superficie de los materiales, además con los detectores adecuados nos da información de la orientación cristalina, composición química, potencial eléctrico de material y es extraordinariamente útil para estudiar características morfológicas y topográficas.

A la técnica del SEM se le hicieron algunas modificaciones como fue el implementarle un sistema de bajo vacío dando origen al microscopio electrónico de barrido de bajo vacío (SEM-LV) que presenta grandes ventajas en comparación con otros microscopios electrónicos, algunas de ellas son:

- ✓ La mayoría de las muestras pueden examinarse sin preparación.
- ✓ El tamaño de la muestra no es un inconveniente.
- ✓ La brillantez de la imagen no disminuye con la amplificación.
- ✓ No hay rotación de la imagen al incrementar la amplificación.
- ✓ Permite una gran profundidad focal.
- ✓ Se le pueden conectar varios sistemas de análisis o de detección fácilmente.

✓ Brinda la posibilidad de un rango de amplificación desde 15X hasta 200000X aproximadamente.

- ✓ Las muestras pueden no ser conductoras de la corriente eléctrica.
- ✓ Se pueden observar muestras biológicas.
- ✓ Las muestras no tienen que estar secas forzosamente.

Estas características lo hacen indispensable en la ciencia de materiales para estudiar el relieve superficial de la muestra, composición química y para experimentos dinámicos. Pero también tiene limitaciones como:

- ✓ En el modo de bajo vacío solo se puede usar las señales de electrones secundarios.
- ✓ No se pueden usar presiones muy altas por que el aire puede interactuar con el haz de electrones [25].

Un LV-SEM consiste en un cañón de electrones, el cual se compone por un filamento (tungsteno, LB_6 o de emisión de campo), un sistema de dos lentes electromagnéticas condensadoras, una lente objetiva, un sistema de barrido, uno o varios sistemas de detección, una salida conectada a un sistema productor de vacío y un compartimiento con un sistema de alto y bajo vacío donde se aloja la muestra (figura 3.4).

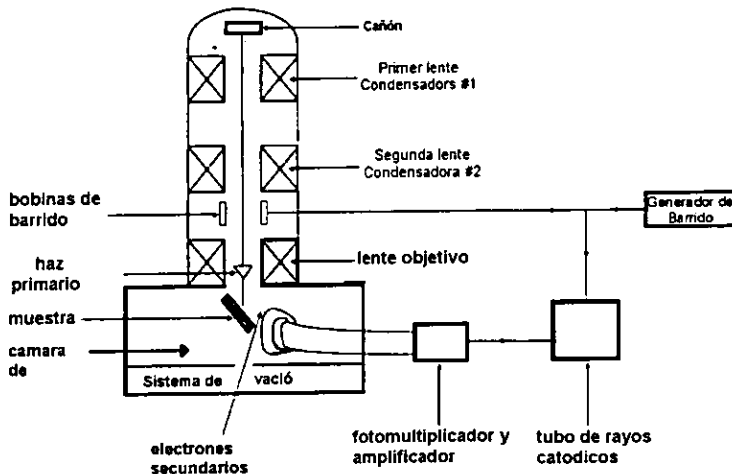


Figura 3.4. Esquema del microscopio electrónico de barrido de bajo vacío (LV-SEM).

El cañón de electrones se encuentra a vacío, en él está albergado, en la parte superior, un filamento por el cual se pasa una corriente eléctrica que le hace emitir electrones, éstos se encuentran dispersos a su entrada en la columna y las lentes condensadoras se encargan de homogeneizarlos y condensarlos para producir el haz con un diámetro aproximado de 2-20nm. En la lente objetiva, que es la que se encuentra cerca de la muestra, el haz sale con una sección transversal muy pequeña y de alta energía, esta lente aloja el sistema de barrido que hace mover el haz a lo largo de la superficie de la muestra emitiendo las señales que son capturadas por uno o varios sistemas de detección según el tipo. En la cámara de la muestra es donde se presentan las grandes ventajas de este microscopio, ya que se puede trabajar en un sistema de bajo vacío permitiendo así analizar muestras poco conductoras, biológicas, etc. [21].

Las señales que pueden ser captadas en un SEM-LV con los detectores adecuados se muestran en la tabla 2.2.

Tabla 2.2
Señales captadas por un SEM-LV.

TIPO DE SEÑAL CAPTADA.	INFORMACIÓN.
✓ Electrones Retrodispersados.	Composición cristalográfica.
✓ Electrones secundarios.	Topográfica. Contraste de voltaje. Campos eléctricos y magnéticos.
✓ Electrones absorbidos.	Conductividad inducida.
✓ Electrones Auger.	Composición.
✓ Rayos-X característicos.	Composición.
✓ Corriente absorbida por la muestra.	Topográfica.
✓ Electrones transmitidos.	Cristalográfica.

Además el microscopio tiene diversos sistemas que permiten observar las señales eléctricas procedentes de los detectores, en forma de imágenes, fotografías, espectros de elementos, etc.

La figura 2.5 muestra el equipo utilizado en el desarrollo del presente trabajo, que consiste en un equipo de microscopia electrónica de barrido de bajo vacío JEOL-5900LV (SEM-LV), con sonda para análisis elemental por el método de energía dispersa de rayos X (EDS) marca OXFORD Mediante el cual es posible conocer la composición de cada morfología.

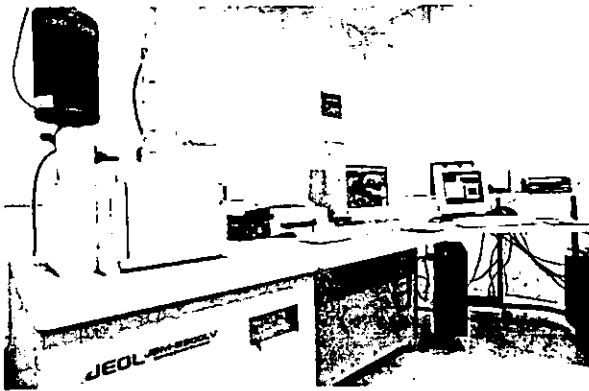


Figura 2.5. Microscopio electrónico de barrido de bajo vacío JEOL-5900LV.

2.1.2. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION (TEM).

Otra de las técnicas importantes en la ciencia de los materiales es la microscopía electrónica de transmisión (TEM) que tuvo su desarrollo en la década de los 40^{as} con las primeras transparencias de electrones de pequeñas laminas metálicas delgadas, dándole seguimiento otros investigadores examinando diferentes especímenes metálicos. Así el TEM con aplicaciones prácticas le soluciona problemas a la ciencia de materiales por ser una herramienta eficiente y versátil para la caracterización de materiales [26].

Un TEM consiste en un cañón de electrones, lentes condensadoras, lente objetiva, lente intermedia y lente proyectora, como se puede observar en la figura 2.6.

Al igual que el SEM el haz de electrones es producido por un filamento caliente de tungsteno, LB_6 o un filamento de emisión de campo. Por el hecho de que el haz electrónico no puede recorrer grandes distancias en un medio gaseoso sin que las moléculas de gas lo dispersen y reduzcan su energía, el cañón de electrones se encuentra a vacío. El haz es acelerado a través de la columna mediante la acción de un alto voltaje inmediatamente unas bobinas electromagnéticas (lentes condensadoras) condensan el haz de electrones que llega a la muestra interaccionando con la misma, los electrones que fueron capaces de pasar a través de ella llegan a la lente objetiva, la cual es la encargada de formar la imagen de la muestra, posteriormente la lente intermedia es colocada en el plano focal o en el plano imagen según se

requiera el patrón de difracción o la imagen, y la lente proyectora es la encargada de amplificar la señal.

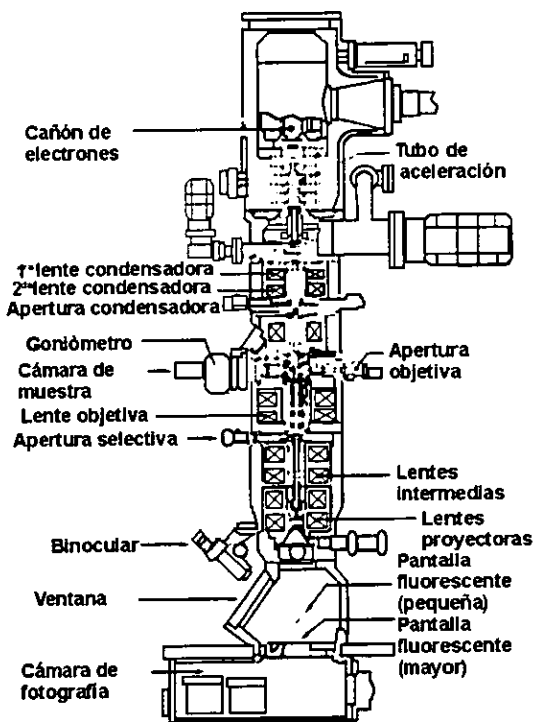


Figura 2.6. Esquema del microscopio electrónico de transmisión (TEM).

Cuando los electrones del haz enfocado inciden sobre los átomos que componen la muestra son desviados de su trayectoria por la interacción con los núcleos y electrones, de tal forma que al atravesar la muestra los electrones son recolectados por un detector de electrones de tipo anular y un espectrómetro de electrones de donde podemos obtener tres tipos de imágenes de la muestra [21].

- ✓ Electrones dispersados elásticamente.
- ✓ Electrones dispersados inelásticamente.
- ✓ Electrones no dispersados o transmitidos.

Los electrones al ser difractados forman un patrón de puntos sobre la placa fotográfica, los electrones difractados se encuentra a una distancia R del centro del patrón difracción y podemos obtener información básica de esta como es:

1) El arreglo espacial, definido en función de las distancias R que existen entre el punto central y cada uno de los otros puntos de difracción, y los ángulos que se forman entre las líneas que van de dicho centro a cada uno de tales puntos.

2) las intensidades, dadas en valores comparativos a la correspondiente al punto central y los otros máximos que ocurren en la difracción.

La distancia entre la muestra y la placa (figura 2.7), a la cual se le denomina longitud de cámara "L" cumple la relación 2.1.

$$\tan 2\theta = R/L \quad (2.1)$$

Y de acuerdo con la ley de Bragg (ec. 2.2).

$$\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.2)$$

debido a que la distancia a la cual son difractados los electrones es muy pequeña, podemos aproximar a la tangente de 2θ (ec. 2.3) como 2 veces el seno de θ , siendo d el espaciamiento (ec.2.4).

$$\tan 2\theta = 2\sin\theta = R/L \quad (2.3)$$

$$\lambda = 2d \sin\theta = dR/L \quad (2.4)$$

$$d = \lambda L/R \quad (2.5)$$

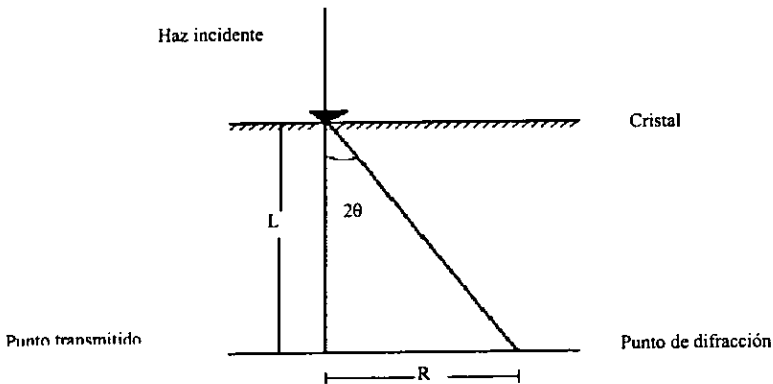


Figura 2.7. Configuración de un TEM.

Entonces es posible conocer los valores de R , L y λ para cada punto de un patrón de difracción en particular y se podrán calcular los espaciamientos de aquellos conjunto de planos en la red que hayan dado lugar a cada punto. Los espaciamientos pueden ser usados para determinar diferentes aspectos de la información que se necesitan de la muestra [23].

Las muestras que se utilizan en esta técnica deben cumplir con las siguientes características:

- ✓ Que sea delgada.
- ✓ Representativa.
- ✓ Que sea estable a la irradiación de electrones.
- ✓ Que de un contraste adecuado.
- ✓ Que esté limpia.
- ✓ Que sea reproducible.
- ✓ Que sea lo suficientemente rígida para poderla manejar.
- ✓ Que sea estable un tiempo que permita su análisis en el microscopio.

Existen dos métodos para la preparación de muestras: las técnicas directas, que se le aplican a materiales transparentes al haz electrónico y que requieren de muy poca reparación, y las técnicas de adelgazado de materiales volumétricos, donde se requiere obtener una muestra con secciones suficientemente delgadas como para que sean transparentes al haz electrónico. En la figura 2.8 se muestra el TEM utilizado en este trabajo [21].

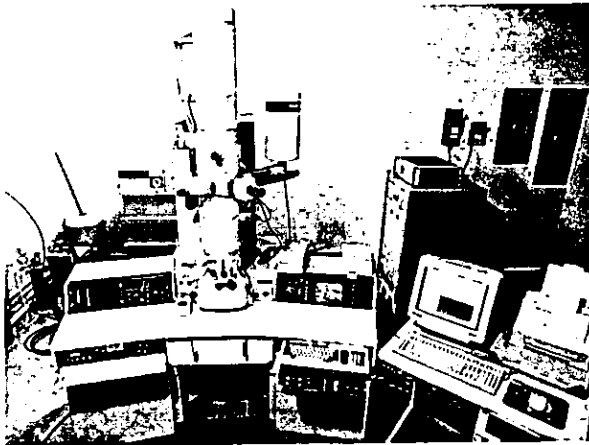


Figura 2.8. Microscopio electrónico de transmisión JEOL2010.

2.2. ESPECTROSCOPIA.

La microscopía y espectroscopía son dos formas diferentes de estudiar el mismo fenómeno. El término espectroscopía se usa en la actualidad de una manera muy amplia para designar diversas técnicas que emplean ciertas regiones del espectro de radiación electromagnética (figura 2.9), esta radiación pueden observar en la tabla 2.3 [27].

Tabla 2.3
Regiones del espectro electromagnético.

Región.	Longitud de onda, nm
Ultravioleta lejano	10-200
Ultravioleta cercano	200-380
Visible	380-780
Infrarrojo cercano	780-3000
Infrarrojo medio	3000-30000
Infrarrojo lejano	30000-300000
Micro ondas	300000-1000000000

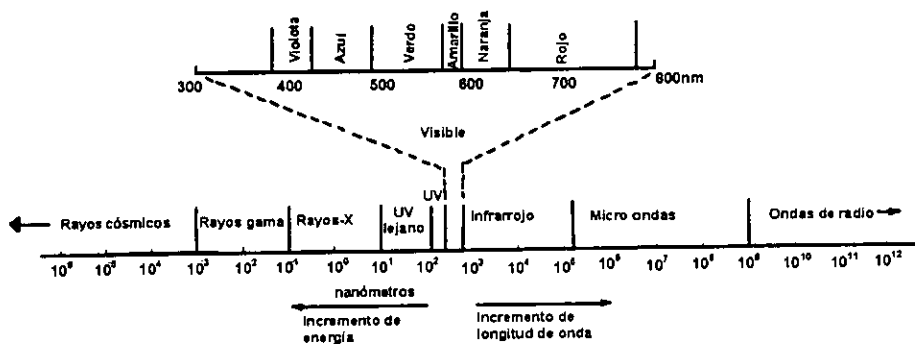


Figura 2.9. Espectro electromagnético.

La espectroscopia comienza a principios del siglo XIX, con el inicio de estas técnicas de caracterización se pudo tener información sobre el sistema estudiado en términos de dos tipos de energía: de emisión o de absorción, todas las medidas espectroscópicas de absorción dependen de algún tipo de interacción entre las especies del sistema estudiado (partículas, átomos, moléculas, etc.) y ondas electromagnéticas, por consiguiente podemos decir que en la

gran mayoría de las espectroscopías la interacción ocurre generalmente con el campo eléctrico de la onda. Muchas particularidades interesantes de la espectroscopia son originadas por los campos magnéticos de las especies que constituyen el sistema bajo estudio.

Tomando en cuenta que las moléculas no son estructuras rígidas y que a temperaturas ordinarias los átomos que la componen ejecutan oscilaciones o vibraciones alrededor de sus posiciones de equilibrio emitiendo ondas de muy pequeña amplitud y frecuencias relativamente elevadas del orden de 10^{13} a 10^{14} Hz. Permitténdonos caracterizar en términos de niveles de energía y transiciones entre estos niveles a distintas especies, en particular a la molécula, siendo tres formas principales en las cuales una especie puede cambiar su contenido de energía cinética o energía electrónica o en ambas. Este cambio implica transiciones entre los estados electrónicos, vibracionales y rotacionales, pudiendo ser detectados por separado gracias a la diferencia de energías (fotones o cuantos) involucradas [28].

La intensidad de las líneas espectrales depende de la probabilidad de transición (espontáneas o inducidas), de la diferencia de población entre los niveles que intervienen en los procesos y de la intensidad de la radiación electromagnética. Las frecuencias o las energías a las que ocurren las transiciones entre los niveles de un sistema es lo que nos proporciona las distintas espectroscopías como son: por rayos-X, las técnicas de ultravioleta, visible, infrarroja, resonancia magnética nuclear, absorción atómica, fluorescencia atómica, por mencionar algunas.

Para poder observar los espectros es necesario un dispositivo que nos permita detectar las distintas transiciones, este dispositivo se conoce como espectrómetro y su sistema de detección varía sustancialmente de una región del espectro a otra empleando diversos tipos de instrumentación según la región considerada.

Como el espectro puede ser caracterizado por las energías a las que ocurren las transiciones se pueden encontrar diferentes escalas, como:

- ✓ Energía (ϵ).
- ✓ Frecuencia (ν).
- ✓ Longitud de onda (λ).
- ✓ Numero de onda ($\tilde{\nu}$).
- ✓ Temperatura (T).

Y cualquier cantidad relacionada con la diferencia de energía entre los niveles que participan en las transiciones.

2.2.1. DIFRACCION DE RAYOS X (DRX).

Los estados cristalinos y amorfos son los límites de una serie de estados intermedios en los cuales puede encontrarse un sólido. Las sustancias están formadas por partículas que ocupan posiciones más o menos fijas, si estas posiciones se repiten a intervalos regulares en todas direcciones de espacio, se dice que la sustancia es cristalina; pero si la ordenación de posiciones es irregular y a poca distancia, se dice que la sustancia es amorfa.

Estructura cristalina. La estructura física de los materiales depende enormemente del arreglo de sus átomos, iones o moléculas que lo componen y de las fuerzas de enlace entre ellos. Un retículo espacial se puede describir como el ordenamiento atómico en sólidos cristalinos y puede ser representado asimilando los átomos a los puntos de intersección de una red de líneas en tres dimensiones. La agrupación de puntos reticulares alrededor de cualquier punto dado es idéntica con la agrupación en torno a cualquier otro punto reticular en la red cristalina, este hecho da lugar a estructuras elementales que se repiten, llamadas celda unidad.

El tamaño y forma de la celda unidad puede ser descrita por tres vectores reticulares a , b y c que se originan a partir de los vértices de la celda unidad. Las longitudes axiales a , b y c y los ángulos interaxiales α , β y γ son las constantes reticulares de la celda unidad.

Para crear todas las redes puntuales solo son necesarios siete tipos diferentes de celda unidad y para construirlas se asignan valores específicos para las longitudes axiales y los ángulos interaxiales. En 1848 Bravais demostró que la gran parte de estos siete sistemas cristalinos presentan variaciones de la celda unidad básica, mostrando que solo existen catorce tipos diferentes de sistemas cristalinos como se muestra en la figura 2.10, que son capaces de describir todas las estructuras reticulares posibles, existiendo cuatro tipos básicos de celda unidad [29]:

1. Sencilla.
2. Centrada en el cuerpo.
3. Centrada en las caras.
4. Centrada en la base.

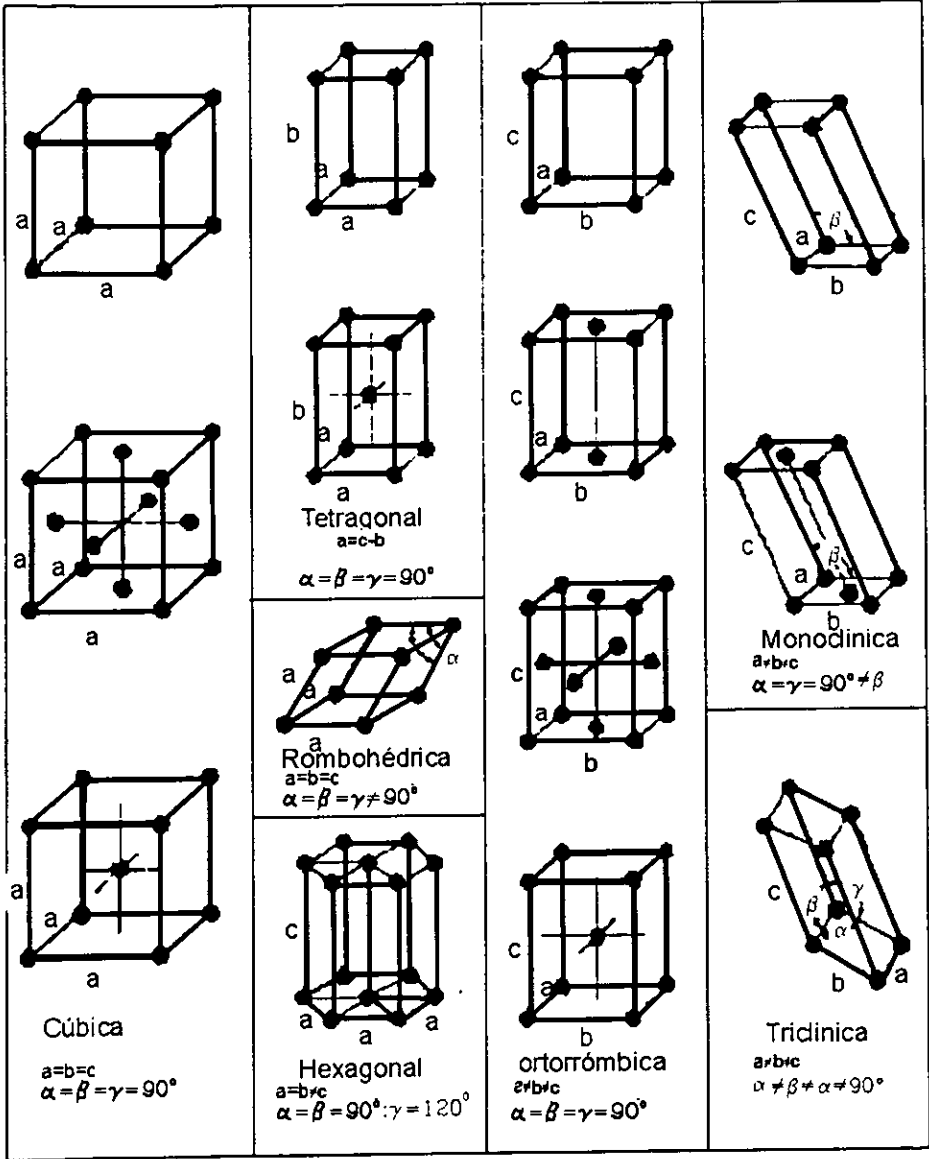


Figura 2.10. Los 14 sistemas cristalinos.

Estas redes pueden expresarse analíticamente escogiendo un sistema de coordenadas y así poder localizar sus posiciones atómicas en las celdas unidad utilizando un sistema de ejes X, Y y Z. Es común que el eje X positivo sea perpendicular al plano del papel, el eje Y positivo en la dirección hacia la derecha del papel y el eje Z positivo hacia la parte superior. Las direcciones negativas son las opuestas a las anteriores.

Las posiciones atómicas en celdas unitarias se localizan usando distancias unidad a lo largo de los ejes X, Y y Z. Las coordenadas de posición de la celda unidad donde el vector de dirección se sale de la superficie del cubo después de ser convertidos a enteros son los índices de dirección y se encierran entre corchetes cuadrados sin separación y sin comas.

Para identificar en un cristal los planos y direcciones cristalográficas de interés son utilizadas las letras [UVW] para índices de dirección y los planos se denotan por (hkl), ambos referidos a un sistema de coordenadas en las direcciones X, Y y Z respectivamente.

A veces es necesario referirnos a planos reticulares específicos de átomos dentro de una estructura cristalina 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 (figura 2.11) [30].

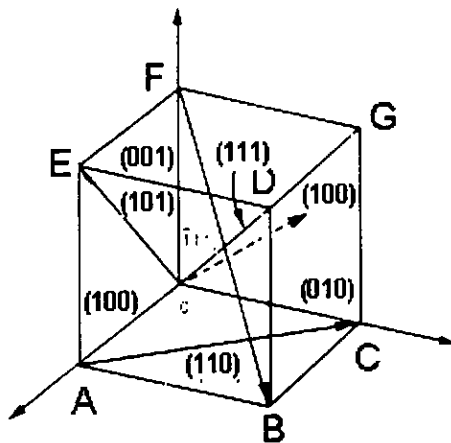


Figura 2.11. Índices de Miller.

El proceso de asignación de índices es el siguiente.

- ✓ Se selecciona entre todas las familias de planos, el plano más cercano al origen, pero que no pase por él.
- ✓ Se toman los valores fraccionales de las intersecciones de este plano con los vectores unidad.
- ✓ Se toman los recíprocos de las intersecciones fraccionales.
- ✓ Se toman los números primos relativos entre sí. A estos números se les llama índices de Miller, y se denotan por hkl .

Los índices de Miller para planos cristalográficos se obtienen de las intersecciones que forman los planos con los ejes coordenados, pero pueden ser proporcionales a los números que denotan la intersección, sino a sus recíprocos. Por lo tanto, los índices de Miller para planos son los números enteros más pequeños que tengan la misma relación que estos recíprocos.

Los índices de Miller Bravais, que se designan como $(hkil)$, 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 proporcionan los índices h , k e i mientras que la unidad de medida a lo largo de eje c es la altura de la celdilla y la intersección da el índice l [29 y 30].

Ley de Bragg.

En 1913 W. L. Bragg dio la primera interpretación matemática de las posiciones de los puntos en un patrón de difracción de un cristal por rayos-X.

Antes de analizar la ley de Bragg debemos recordar dos factores geométricos importantes (figura 2.12).

- I. El haz incidente, normal al plano de reflexión, y el haz difractado que siempre es coplanar.
- II. El ángulo entre el haz difractado y el haz transmitido es siempre 2θ , que es conocido como ángulo de difracción.

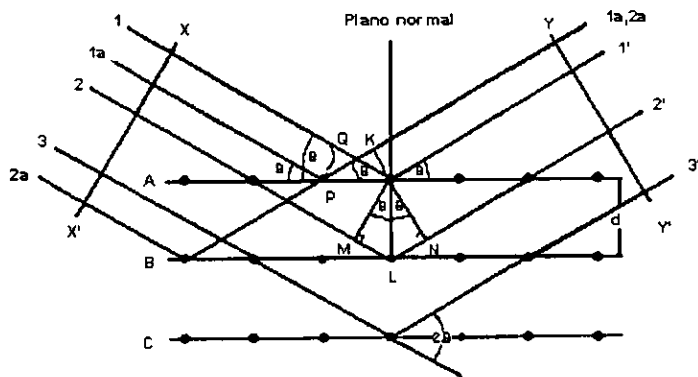


Figura 2.12. Esquema que ilustra la ley de Bragg.

En general la difracción sólo ocurre cuando la longitud de onda de la onda en movimiento es del mismo orden de magnitud que la distancia repetida entre centros de difracción. Estos requerimientos siguen la ley de Bragg.

Como el $\text{sen}\theta$ no excede la unidad, podemos decir que:

$$n\lambda/2d' = \text{sen}\theta < 1 \quad (2.6)$$

Para difracción el valor mínimo de n es 1 ($n=0$ corresponde al haz difractado en la misma dirección que el haz transmitido, y no puede ser observado). La condición para difracción en cualquier ángulo observable 2θ es:

$$\lambda < 2d' \quad (2.7)$$

Para muchos grupos de planos cristalinos d' es del orden de 3\AA o menos, lo que significa que λ no puede exceder 6\AA . Por otro lado si λ es muy pequeña, los ángulos de difracción son muy pequeños para ser medidos convencionalmente.

Entonces la ley de Bragg puede representarse gráficamente como lo muestra la figura 2.12 y escribir de la forma indicada en la ecuación 2.8

$$\lambda = 2(d'/n) \text{sen}\theta \quad (2.8)$$

Como el coeficiente de λ es ahora unitario, podemos considerar una reflexión de cualquier orden como un plano de reflexión de primer orden, real o ficticio, espaciado en una

distancia $1/n$ de los espaciamentos anteriores. Esto es conveniente, pues $d=d'/n$ y podemos escribir la ley de Bragg de la forma:

$$\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (2.9)$$

Experimentalmente, la ley de Bragg puede ser utilizada en dos sentidos. Usando rayos-X de longitud de onda conocida λ y midiendo θ , se puede determinar el espacio "d" de varios planos en un cristal, esto es al análisis estructural. Alternativamente, nosotros podemos usar un cristal con planos de espaciamento conocido "d", midiendo θ y determinar la longitud de onda λ de la radiación usada: esto es espectroscopia de rayos-X.

Los rayos-X de la misma longitud de onda que la distancia entre los planos de la red cristalina proviene del tubo de rayos-X y se hace incidir sobre un cristal, el cual puede ser colocado en un ángulo deseado y a su vez rotado en su eje, y se coloca u detector el cual mide la intensidad de los rayos-X difractados.

La difracción puede ocurrir cuando se satisface $\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$, pero existen restricciones en λ y θ para cualquier cristal dado en esta ecuación. Con una radiación monocromática y un cristal colocado arbitrariamente en un haz de rayos-X en general no producirá haces difractados. Algunos medios para satisfacer la ley de Bragg implican la variación de λ o θ durante el experimento y según la variación de esas cantidades se pueden distinguir tres principales métodos de difracción que se muestran en la tabla 3.4.

Tabla 3.4
Métodos que satisfacen la ley de Bragg al variar λ o θ

METODO	λ	θ
1. Método de Laue	Variable	fija
2. Método de cristal rotado	fija	Variable
3. Método de polvo	fija	Variable

El Método de Laue fue el primer método de difracción usado y reproduce el experimento original usado por Laue. Un haz de radiación blanca, el espectro continuo de un tubo de rayos-X, es aplicado a un cristal simple fijo. El ángulo de Bragg θ es fijado para cada grupo de planos en el cristal, y los difractados tienen la longitud de onda particular que satisface la ley de Bragg para los valores particulares de d y λ . El método de Laue tiene dos variaciones que dependen de la posición relativa de la fuente, cristal y película.

En el método de cristal rotado, un cristal simple es colocado con uno de sus ejes, o dirección cristalográfica más importante, normal a un haz de rayos-X monocromático estando rodeado por una película cilíndrica y el cristal es rotado en una dirección seleccionada, coincidiendo el eje de la película con el eje de rotación del cristal 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 para ser examinado es reducido a un polvo muy fino y colocado en un haz de rayos-X monocromático. Cada partícula del polvo es un pequeño cristal orientado al azar con respecto al haz incidente. El resultado es que todos los grupos de planos serán capaces de reflejar. La masa de polvo es equivalente, a un cristal simple rotado, pero no solo en un eje sino desde todos sus ejes posibles [31].

La figura 2.13 muestra el difractómetro de rayos X utilizado en este proyecto.



Figura 13. Difractómetro de polvos SIEMENS D500.

Difracción de rayos X.

El descubrimiento de los rayos catódicos, durante la segunda mitad del siglo XIX, y el interés por el conocimiento de su naturaleza conllevó a otros descubrimientos, como fue el de los rayos-X en el verano de 1895 por el alemán Roentgen y fueron llamados así por su naturaleza desconocida, aunque observaron un comportamiento semejante a la luz visible,

pero a diferencia de esta, tienen un mayor poder de penetración haciendo que todos los cuerpos sean transparentes a ellos.

Después de su descubrimiento otros científicos tuvieron el interés de estudiar sus propiedades y los empezaron a utilizar como una herramienta médica en radiografías. En 1912 Von Laue demostró que los cristales son estructuras atómicas ordenadas con simetría, y que, además de manifestarse extraordinariamente, también podían servir a modo de rejillas de difracción como las que se hacían para la luz visible brindando así un nuevo método para el estudio de la estructura interna de la materia.

A partir de diversas investigaciones y observaciones se conoce que los rayos-X son radiación electromagnética de onda corta y los utilizados para la difracción oscilan entre 0.05 y 0.25nm encontrándose en una región entre los rayos gamma y ultravioleta en el espectrómetro electromagnético como se muestra en la figura 2.9.

Los rayos-X pueden ser producidos por diversos procesos por ejemplo el frenado repentino de electrones viajeros a muy altas velocidades, y las transiciones de los electrones cercanos al núcleo atómico debido a los cambios en el estado energético de los átomos. Estos procesos se llevan a cabo en tubos de rayos-X cuyas partes esenciales son [30 y 31]:

- I. Un generador de electrones procedentes de un cátodo.
- II. Un metal que es bombardeado por los electrones que funciona como blanco y ánodo.
- III. Un acelerador de alto voltaje, y.
- IV. Como la gran parte de la energía cinética se convierte en calor, un sistema de enfriamiento para evitar el sobrecalentamiento del blanco.

Estos tubos se dividen en dos tipos básicos de acuerdo al generador de electrones. Los de filamento (figura 2.14), donde el filamento del cátodo se calienta por el flujo de energía eléctrica a través de él, se liberan electrones por emisión termoiónica y se aceleran por la gran diferencia de voltaje entre el ánodo y el cátodo que se encuentran a vacío. El voltaje necesario para producir rayos-X para propósitos de difracción es de 35 Kv. Y los de tubo de gas (figura 2.15), donde los electrones se producen por la ionización de una pequeña cantidad de gas en el tubo.

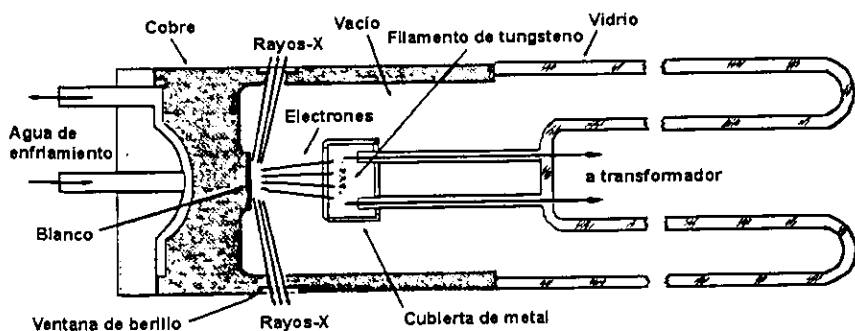


Figura 2.14. Tubo de Rayos-X de filamento.

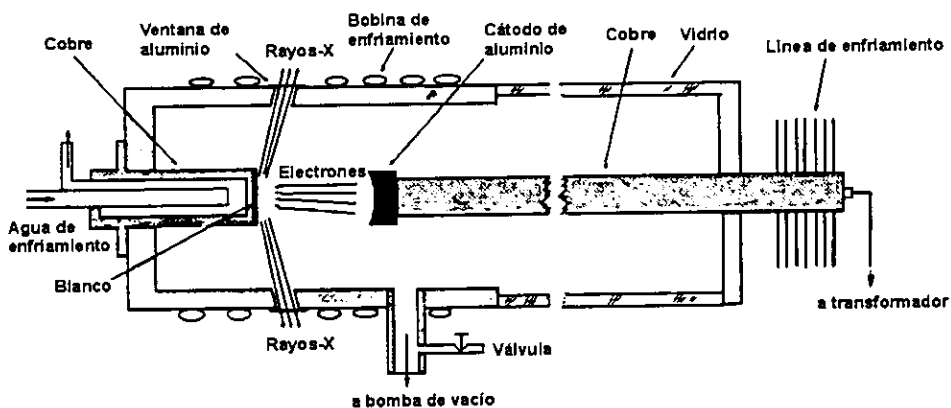


Figura 2.15. Tubo de Rayos-X de gas.

En el frenado de electrones la radiación se produce en tubos de rayos-X que contiene una cantidad de electrones y dos electrodos metálicos. El voltaje que se mantiene en los electrodos produce electrones de muy alta energía cinética que son desacelerados al incidir sobre la materia. Los electrones que pierden toda su energía cinética de un solo impacto, la convierten en energía de radiación, sin embargo la probabilidad de que esto ocurra es cero, por que la mayoría de los electrones convierten su energía cinética en energía de radiación en

varios decrementos de energía ΔE correspondientes a varias colisiones sucesivas en los átomos del ánodo [29 y 30].

Este fenómeno da origen al espectro continuo (figura 2.16) que no es si no una mezcla de diferentes longitudes de onda análogas a la luz blanca, por lo que también se la llama espectro blanco, y es producido por la rápida desaceleración de los electrones.

Un aumento en el voltaje del tubo produce un incremento en la intensidad del espectro continuo ya que los electrones del filamento del tubo son acelerados hasta lograr una mayor velocidad de impacto.

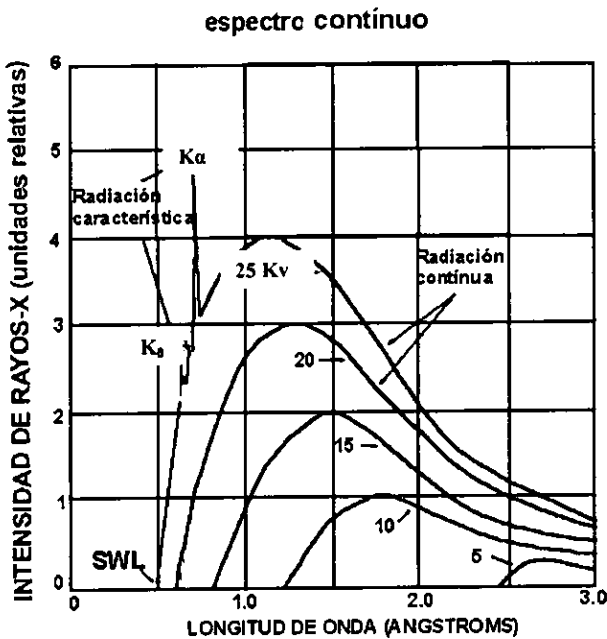


Figura 2.16. Espectro continuo.

Cuando el voltaje de un tubo de rayos-X rebasa un cierto valor crítico característico del metal de ánodo, se observa que sobre el espectro continuo aparecen líneas discretas de intensidad máxima en longitud de onda. Estas líneas llamadas **líneas espectrales**, forman el espectro característico del metal, por lo regular en la difracción de rayos-X solo se utilizan las líneas K, porque tienen longitudes de onda más largas y son más fácilmente absorbidas, hay

otras líneas en el campo K, pero solo se observan las tres mas fuertes en un trabajo normal de difracción, estas son la $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ y $K_{\beta 1}$.

El origen del espectro característico se da cuando los electrones de los átomos que están agrupados en capas o niveles de energía denominados K, L, M, N, O, P y Q en orden creciente en la cantidad de electrones a partir del núcleo. La energía de los electrones que llegan al ánodo del tubo de rayos-X suficiente para sacar uno de los electrones de las capas K dejando el átomo en un estado excitado de alta energía, inmediatamente otro de los electrones de las capas internas superiores L, M, N, O, etc. ocupara la vacancia en el lugar K, manifestándose la transición en un fotón cuya energía se encuentra en la región de los rayos-X, si el electrón que ocupa la vacancia de la capa K proviene del nivel L, se le denominará K_{α} , pero si proviene de la capa M, se le llamara K_{β} y así sucesivamente, lo mismo ocurrirá para las capas N, O, P y Q.

2.2.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR).

La existencia de los rayos infrarrojos fue descubierta por William Herschel en 1800 dispersando la luz solar con un prisma y midiendo la energía térmica en diferentes partes del espectro descubriendo las altas temperaturas que se dan después de la región roja del espectro, esta radiación de longitud de onda de 1-100 μ la cual sigue las mismas leyes de reflexión y refracción de la luz visible fue llamada radiación infrarroja.

La espectroscopia infrarroja se basa en medidas de transiciones vibracionales, por tanto de pequeña energía, generalmente entre el estado fundamental y el primer estado excitado. En espectroscopia infrarroja es común utilizar como unidad, el inverso de la longitud de onda expresada en cm, llamada número de onda (cm^{-1}). La región infrarroja se localiza en el intervalo de 14,286 a 20 cm^{-1} y se divide en tres partes, infrarrojo cercano de 14,286 a 4,000 cm^{-1} , infrarrojo medio de 4,000 a 400 cm^{-1} e infrarrojo lejano de 400 a 20 cm^{-1} . Estas frecuencias son del mismo orden de magnitud que las transmitidas por las vibraciones atómicas de una molécula [28].

Cuando una molécula es irradiada con luz infrarroja monocromática puede absorber y convertir radiación en energía vibracional, electrónica, transicional o rotacional si ésta tiene la misma energía atómica intramolecular. La absorción de la luz de 40 cm^{-1} genera cambios

rotacionales y de 833 cm^{-1} genera cambios vibracionales. Es posible generar en una molécula cambios específicos como en el infrarrojo lejano en donde se absorbe principalmente energía rotacional, en el infrarrojo medio, tanto la energía vibracional como la rotacional y en el infrarrojo cercano se absorben principalmente múltiplos de la energía vibracional [32]

Los modos vibracionales en una molécula se denominan.

a) **Stretching** o alargamiento que corresponden a la región de las frecuencias entre 4000 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} : Son aquellas donde el cambio de las distancias atómicas ocurre principalmente a lo largo del enlace químico que conecta los átomos. Estas producen una extensión y contracción periódica del enlace químico sin que exista variación en el ángulo de enlace, y puede ser simétrica o asimétrica.

b) **Bending** o deformación que corresponden a la región de las huellas digitales entre 1400 cm^{-1} y 400 cm^{-1} : Esta provoca que la molécula se doble periódicamente con deformaciones de baja energía porque las fuerzas de estiramiento son mayores que las de doblez caracterizándose por un cambio en el ángulo de dos enlaces. Hay varios tipos de deformación: **scissoring** (flexión), **rocking** (oscilación), **wagging** (agitación) y **twisting** (torsión).

Las vibraciones bending tienen una constante de fuerza menor que las stretching y por lo tanto ocurren a números de onda más bajo en el espectro.

De acuerdo con las reglas de selección una vibración será activada en el infrarrojo si ocurre un cambio en el momento dipolar de la molécula durante la vibración. La frecuencia de vibración en una molécula depende de la masa de los átomos, por su arreglo geométrico, las frecuencias que actúan entre ellos y las interacciones con los alrededores, siendo movimientos vibracionales armónicos durante todo el movimiento. En moléculas con vibración armónica solo ocurren transiciones entre niveles adyacentes, pero en realidad las moléculas no vibran armónicamente y la regla de selección no es completamente precisa.

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 (filamento de Nernst, fuente globar, tira de nicromo) 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 (termopar, bolómetro, detector neumático de Golay), la

resolución depende de la anchura de la rejilla. Para obtener un espectro completo, el ángulo de la rejilla variaba continuamente respecto al haz de luz infrarroja incidente.

El resultado es un espectro con baja energía debido a que solo 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.

Los instrumentos no dispersivos (FTIR). Los espectrómetros de infrarrojo con transformadas de Fourier (figura 2.17) producen un patrón interferométrico en el que después de que la luz atraviesa la muestra llega al detector. Se han desarrollado interferómetros para aplicaciones específicas como son:

- ✓ El interferómetro de Michelson.
- ✓ El interferómetro de Genzel.
- ✓ El interferómetro de barrido refractivo.
- ✓ El interferómetro de rotacional.

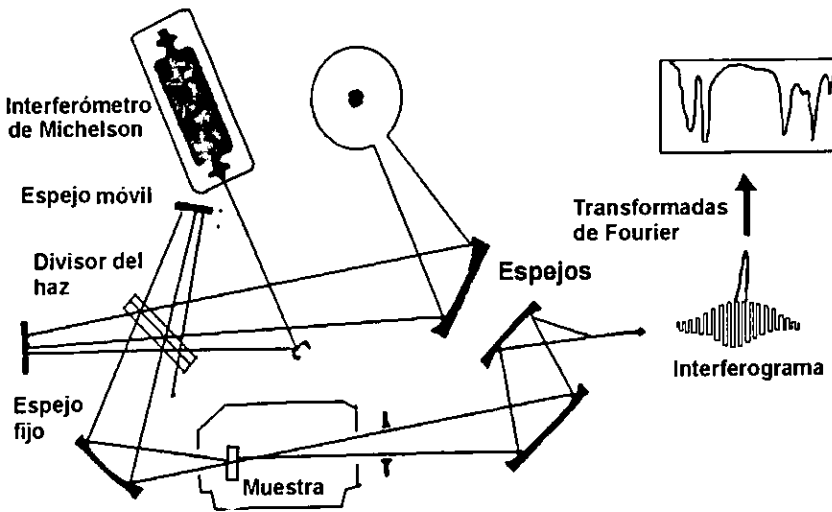


Figura 2.17. Esquema de un espectrómetro de infrarrojo con transformadas de Fourier.

Entre otros, el interferómetro de Michelson es todavía el más usado, siendo 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 de tal modo que forma un ángulo de 45° con dos espejos planos uno fijo y otro móvil, formando ambos un ángulo de 90° .

Cuando el haz de luz que proviene de la fuente llega al separador, que es una película semireflectante, la mitad del haz se refleja hasta el espejo móvil y la otra mitad se transmite hasta el espejo fijo. Después de ser reflejados en ambos espejos, vuelven a juntarse nuevamente en el separador de haz, donde un 50% es reflejado y el 50% transmitido, ahora el haz reflejado atraviesa la muestra y alcanza el detector que normalmente es de tres tipos: de sulfato de triglicina deuterado, de mercurio-cadmio-telurio o de tantalato de litio.

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. La transformada de Fourier se calcula con un algoritmo rápido de Fourier, seguido de la apodización y corrección de fase. 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 incide sobre la muestra. Se trata de una representación de absorbancia vs. Frecuencia [33].

Las ventajas que presenta la espectroscopia de FTIR son:

I. Todas las frecuencias son detectadas simultáneamente y se puede obtener un espectro completo en menos de 1 segundo. La señal de interferograma es promediada después de varios barridos por lo que la relación señal/ruido es alta, esta propiedad es conocida como ventaja de Fellgett.

II. 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, esta propiedad es conocida como ventaja de Jacquinot.

III. Los instrumentos de FTIR poseen un láser He-Ne que permite una calibración interna de frecuencias de 0.0001 cm^{-1} y la digitalización de los datos que es la ventaja de Connes. No obstante, la posición de los picos en las bandas de infrarrojo no se hacen con tanta precisión debido a la dificultad de obtener un espectro "ideal".

IV. La muestra sufre un pequeño calentamiento debido a 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.

Dentro de las aplicaciones de la espectroscopia se pueden destacar las siguientes:

✓ Detección de grupos funcionales cuya presencia no es posible determinar por ensayos químicos convencionales.

✓ Detección de impurezas.

✓ Detección de contaminantes orgánicos.

✓ Control de una ruta de síntesis.

✓ Determinación de enlaces de hidrógeno intra e intermolecular.

✓ Análisis cualitativo y cuantitativo.

CAPITULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se presenta la metodología para la síntesis y caracterización de hidroxiapatita a partir de brushita y estrella de mar, de la cual se obtienen los precursores que contienen al ion calcio como son el carbonato y el óxido de calcio.

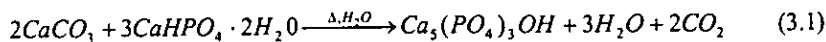
3.1. SINTESIS DE HIDROXIAPATITA A PARTIR DE CARBONATO DE CALCIO Y BRUSHITA EN PROCESO HIDROTHERMAL.

Para la síntesis de la hidroxiapatita se emplearon restos de estrella de mar de la especie *mellita Eduardobarrosi sp. nov.* que fueron colectadas en la costa norte del estado de Veracruz fuera de su hábitat natural y expuestas a los rayos del sol [11].

Los restos de la estrella de mar fueron tratados para eliminar los sólidos que acompañaban al material, se les depositó en hipoclorito de sodio al 15% durante un periodo de 15 días con cambios de solución cada 5 días, después se lavaron con agua destilada, se secaron y se fracturaron en un mortero de porcelana hasta conseguir un tamaño de partícula homogéneo equivalente a una malla 30, después se sometieron a un tratamiento térmico a 300° C para eliminar cualquier resto de materia orgánica[11].

3.1.1. SINTESIS BAJO CONDICIONES ESTEQUIOMETRICAS CON DIFERENTES INTERVALOS DE TIEMPO.

Previo a la síntesis se determinaron las cantidades estequiométricas entre el carbonato de calcio y brushita de acuerdo con la ecuación 3.1 necesarias para llevar a cabo la reacción.



La síntesis se realizó en condiciones hidrotermales en una autoclave fabricada en el instituto nacional de investigaciones nucleares (ININ), con una capacidad de 2 litros la cual se muestra en la figura 3.1. Se efectuaron corridas a diferentes intervalos de tiempo: 2, 4, 6, 8, 10

y 20 horas de acuerdo a la tabla 3.1, fijando una temperatura de 200° C y una presión de 6 MPa. Los productos obtenidos se separaron del líquido mediante un proceso de decantación y posteriormente fueron secados a 60° C.

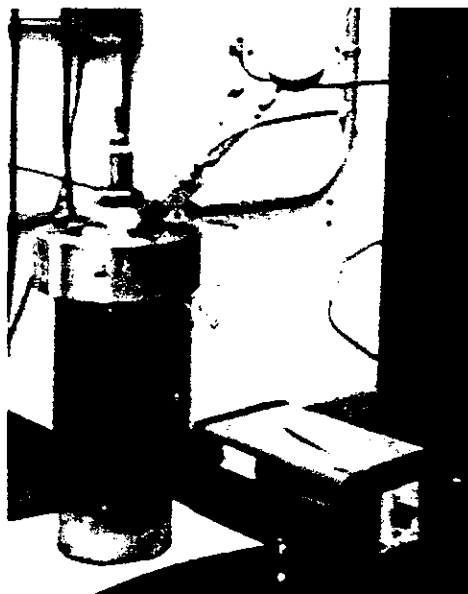


Fig. 3.1. Autoclave de acero inoxidable para la síntesis de biomateriales por proceso hidrotermal con capacidad de 2 litros.

Tabla 3.1

Tiempos de reacción para la síntesis de HAp en condiciones estequiométricas a partir de carbonato de calcio.

MUESTRA	TIEMPO DE REACCION (hrs.)
HB-100	2
HB-101	4
HB-102	6
HB-103	8
HB-104	10
HB-105	20

3.1.2. EFECTO DEL EXCESO DE CARBONATO DE CALCIO.

Estudios anteriores realizados en el ININ demostraron que una de las variables más importantes en la síntesis es la concentración de calcio, y tomando como referencia los experimentos previos, fue seleccionado el intervalo de tiempo que presentó las mejores características del producto en condiciones estequiométricas para generar un exceso de carbonato y determinar el efecto de éste en la reacción. La síntesis se llevó a cabo manteniendo fijas presión, temperatura y tiempo (5.8 MPa, 200° C y 20 horas), variando las concentraciones de CaCO₃ de acuerdo a la tabla 3.2. Los productos obtenidos se separaron del líquido mediante un proceso de decantación y posteriormente fueron secados a 60° C.

Tabla 3.2
Concentración de precursores para la síntesis en condiciones
de exceso de carbonato de calcio.

MUESTRA	CaCO ₃ (Mol)	CaHPO ₄ ·2H ₂ O (Mol)	% DE EXCESO CaCO ₃
HB-106	0.04	0.01	40
HB-107	0.08	0.01	80
HB-108	0.12	0.01	120
HB-109	0.16	0.01	160
HB-110	0.20	0.01	200

3.2. SINTESIS DE HIDROXIAPATITA A PARTIR DE OXIDO DE CALCIO Y BRUSHITA EN PROCESO HIDROTERMAL.

Al someter el carbonato de calcio a un tratamiento térmico arriba de los 800°C, éste pierde carbón y oxígeno en forma de CO₂, generando óxido de calcio como lo indica la reacción 3.2.



La estrella de mar, compuesta principalmente por carbonato de calcio, se limpió y fracturó como en el caso anterior y posteriormente se calcinó en un horno eléctrico a 900° C por espacio de 3 horas para obtener el óxido de calcio necesario para la síntesis.

3.2.1. SINTESIS BAJO CONDICIONES ESTEQUIOMETRICAS CON DIFERENTES INTERVALOS DE TIEMPO.

Para esta síntesis se utilizó óxido de calcio obtenido de la estrella de mar. La reacción se llevó a cabo bajo condiciones hidrotermales manteniendo constante la temperatura de 200°C, la presión de 5.8 MPa y la concentración estequiométrica de óxido de calcio y brushita calculada a partir de la reacción 3.3, la síntesis se llevó a cabo durante periodos de tiempo de 2, 4, 6, 8, 10 y 20 horas como lo indica la tabla 3.3. Los productos obtenidos se separaron del líquido mediante un proceso de decantación y posteriormente fueron secados a 60° C.

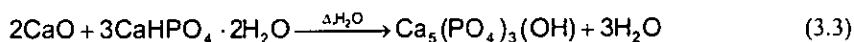


Tabla 3.3
Tiempos de reacción para la síntesis de HAp en condiciones estequiométricas a partir de óxido de calcio.

MUESTRA	TIEMPO DE REACCIÓN (hrs.)
HB-111	2
HB-112	4
HB-113	6
HB-114	8
HB-115	10
HB-116	20

3.2.2. EFECTO DEL EXCESO DE OXIDO DE CALCIO.

Mediante la síntesis anterior se determinó el tiempo de proceso donde se observan las mejores características del producto, para proceder a variar las condiciones estequiométricas, generando un exceso de óxido de calcio para determinar el efecto en la síntesis. La reacción se realizó manteniendo fijas presión, temperatura y tiempo, variando las concentraciones de CaO de acuerdo a la tabla 3.4. Los productos obtenidos se separaron del líquido mediante un proceso de decantación y posteriormente fueron secados a 60° C.

Tabla 3.4
 Concentración de precursores para la síntesis en condiciones
 de exceso de óxido de calcio.

MUESTRA	CaO (Mol)	CaHPO ₄ ·2H ₂ O (Mol)	% DE EXCESO CaO
HB-117	0.04	0.01	40
HB-118	0.08	0.01	80
HB-119	0.12	0.01	120
HB-120	0.16	0.01	160
HB-121	0.20	0.01	200

3.3. CARACTERIZACION DE HIDROXIAPATITA OBTENIDA DE CARBONATO DE CALCIO BAJO CONDICIONES ESTEQUIOMETRICAS EN DIFERENTES INTERVALOS DE TIEMPO.

3.3.1. CARACTERIZACION POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO DE BAJO VACIO (SEM-LV).

Las muestras obtenidas se montaron en un portamuestras de aluminio adhiriéndolas con cinta de carbón. Para cada muestra se tomó una fracción representativa para realizar los análisis. La caracterización se realizó en el modo de bajo vacío, con señales de electrones retrodispersados, con las siguientes condiciones de trabajo: energía de aceleración de electrones de 20 Kev, corriente de aproximadamente 65µA y presión de 20 Pa.

En la muestra HB-100, se observan diferentes tipos de morfologías, la primera y más abundante, corresponde a la estructura original de la estrella de mar conformada por poros con un tamaño de 5µm a 40µm, y la superficie que está constituida por O, Ca, C y Mg se encuentra fracturada (figura 3.2). También se observan partículas de monetita, que es la fase estable de la brushita, con estructuras laminares de forma irregular como se muestra en el aglomerado (a) de la figura 3.3 y cuya composición elemental es Ca, P y O.

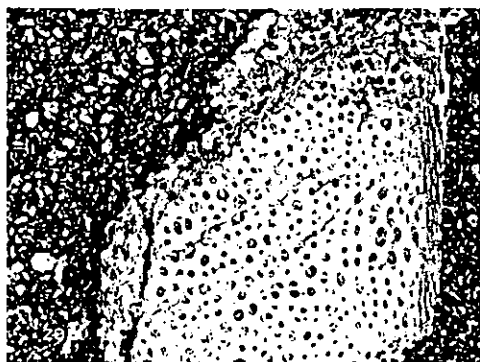


Figura 3.2. Micrografía donde se muestra la estructura porosa característica de la estrella de mar.

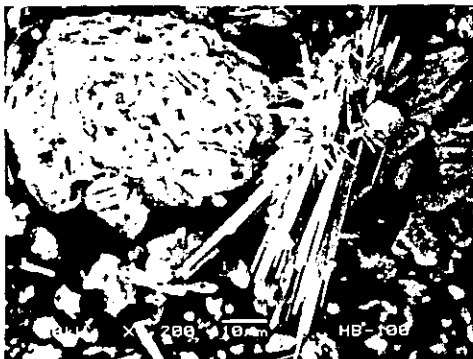


Figura 3.3. Micrografía donde se muestra la estructura de la monetita (a).

Otra de las morfologías consiste en aglomerados conformados por estructuras con formas geométricas irregulares del orden de $3\mu\text{m}$ a $10\mu\text{m}$, con una composición elemental de C, O, P, Mg, y Ca, como se muestra en la figura 3.4, además se observa otro tipo de aglomerados formados por un conjunto de partículas del orden de $3\mu\text{m}$ como se aprecia en la figura 3.5, con una composición elemental de C, O, P, Mg, y Ca, ambos aglomerados muestran una morfología diferente pero tienen una composición elemental igual, la cual es muy similar a la de la whitlockita.

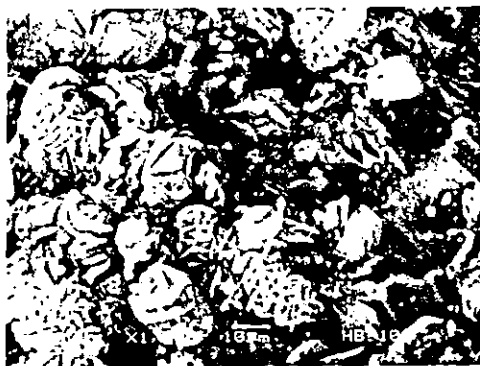


Figura 3.4. Micrografía de un aglomerado conformado por estructuras geométricas de formas irregulares.

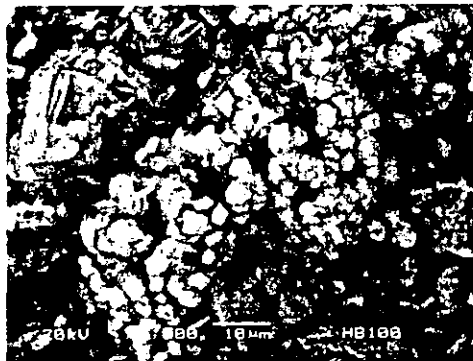


Figura 3.5. Micrografía de un aglomerado constituido por otro tipo de partículas del orden de $3\mu\text{m}$.

Así mismo se percibe el crecimiento de fibras en forma de ramilletes con una longitud de $6\mu\text{m}$ a $17\mu\text{m}$ y un diámetro entre $0.5\mu\text{m}$ y $2.7\mu\text{m}$ (figura 3.6), cuya composición elemental es O, Ca, C y P, además es posible notar la presencia de fibras mas pequeñas que presentan un crecimiento en forma de ramilletes los cuales se originan en un tipo de aglomerados de menos de $5\mu\text{m}$ como se muestra en la figura 3.7, la composición elemental de las fibras, así como su morfología hexagonal son similares las fibras de hidroxiapatita.

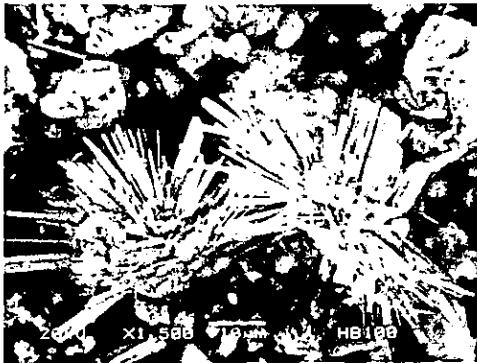


Figura 3.6. Micrografía donde se observa el crecimiento de las fibras en forma de ramilletes.

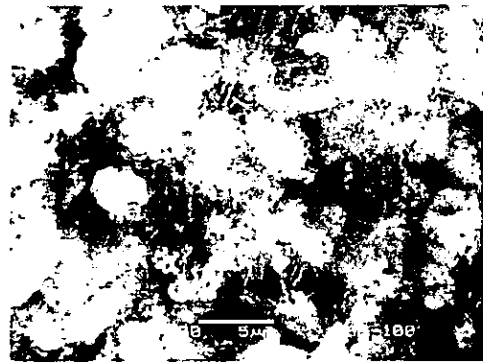


Figura 3.7. Acercamiento a una región que muestra el crecimiento de fibras con una longitud menor a $5\mu\text{m}$.

Para el caso de la muestra HB-101, las morfologías que se observan son la estructura original de la estrella con fracturas en su superficie, siendo esta la mas abundante y conserva su composición elemental de O, Ca, C y Mg. Así mismo una mayor cantidad de aglomerados compactados con formas geométricas irregulares del orden de $1\mu\text{m}$ a $12\mu\text{m}$ con una composición elemental de C, O, Mg, P y Ca, situados algunos en la superficie de varios fragmentos de estrella (figura 3.8). A su vez se advierte la presencia de los aglomerados formados por partículas del orden $3\mu\text{m}$ con una composición elemental de C, O, Mg, P y Ca. También se observa el crecimiento de otro tipo de morfología en forma de prismas de $17\mu\text{m}$ a $23\mu\text{m}$ compuestos por C, O, P y Ca, con una composición elemental que corresponde a un fosfato de calcio, donde algunos presentan fibras con características similares a la hidroxiapatita creciendo sobre su superficie (figura 3.9).

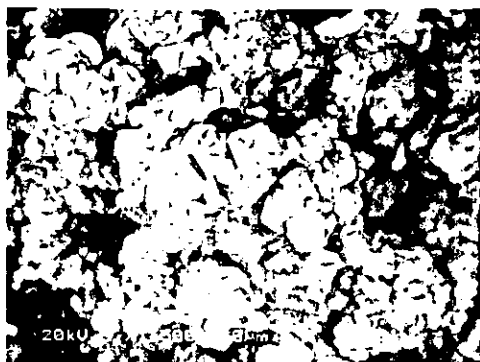


Figura 3.8. Aglomerado compacto constituido por estructuras del orden de $1\mu\text{m}$ a $12\mu\text{m}$.

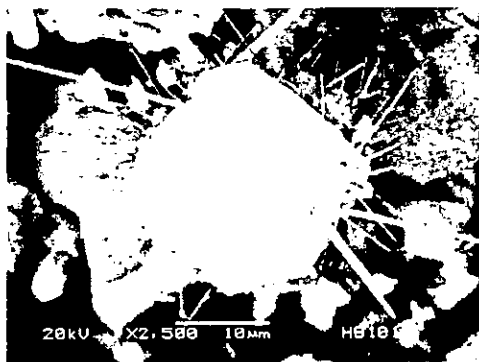


Figura 3.9. Micrografía de un cristal donde se observa el crecimiento de fibras sobre su superficie.

El crecimiento de las fibras en forma de ramilletes con una composición de C, O, P y Ca es mas común, estas tienen una longitud de $10\mu\text{m}$ a $35\mu\text{m}$ (figura 3.10) y un diámetro de $1.2\mu\text{m}$ a $3\mu\text{m}$, además se percibe la presencia de fibras de menor tamaño (figura 3.11).

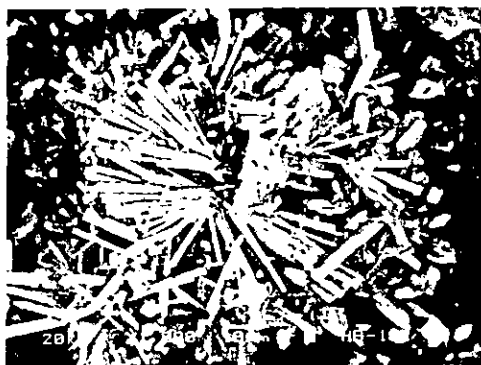


Figura 3.10. Micrografía de cristales en forma de fibras creciendo como ramilletes.



Figura 3.11. Acercamiento donde se aprecia el crecimiento de cristales de menos de $3\mu\text{m}$.

La muestra HB-102 tiene abundantes fragmentos de estrella sin reaccionar conservando su composición y porosidad de $7.5\mu\text{m}$ a $40\mu\text{m}$, pero presenta fracturas y erosión en su superficie. Los aglomerados con una composición de C, O, Mg, P y Ca tienen en su

estructura conjuntamente tres tipos de morfologías (figura 3.12) que son; conjuntos de partículas de forma no definida, estructuras con formas geométricas irregulares (figura 3.13) y aglomerados formados por pequeñas fibras, estas morfologías también las podemos observar en forma aislada con una composición de C, O, Mg; P y Ca.

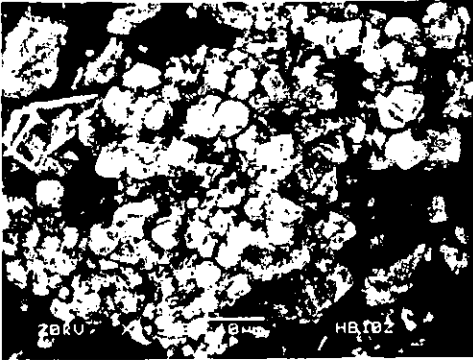


Figura 3.12. Estructura que presenta partículas del orden de $3\mu\text{m}$.

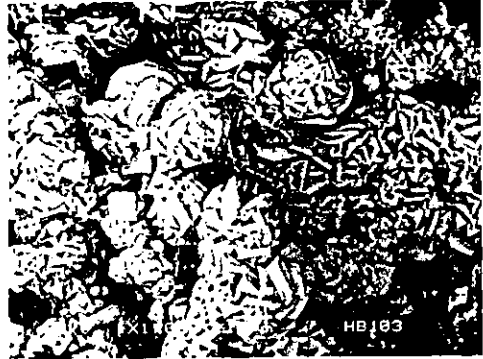


Figura 3.13. Aglomerados del orden de $15\mu\text{m}$ constituidos por estructuras laminares del orden de $3\mu\text{m}$ a $18\mu\text{m}$.

Las fibras presentan crecimientos en forma de ramilletes con una longitud de $7.5\mu\text{m}$ a $60\mu\text{m}$ y un diámetro de $0.46\mu\text{m}$ a $3.1\mu\text{m}$ (figura 3.14), ramilletes con una longitud de sus fibras del orden de $3\mu\text{m}$ a $10\mu\text{m}$, pequeños ramilletes de fibras (figura 3.15) y fibras de $150\mu\text{m}$ a $300\mu\text{m}$ de longitud con un diámetro de $2\mu\text{m}$ a $5\mu\text{m}$ que se encuentran en forma aislada, todas con una composición elemental de C, O, P y Ca . Los prismas no se observaron en esta muestra.

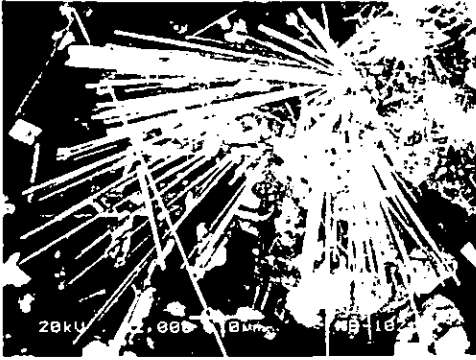


Figura 3.14. Micrografía en la que se muestran cristales en forma de agujas manteniendo el crecimiento en forma de ramilletes.

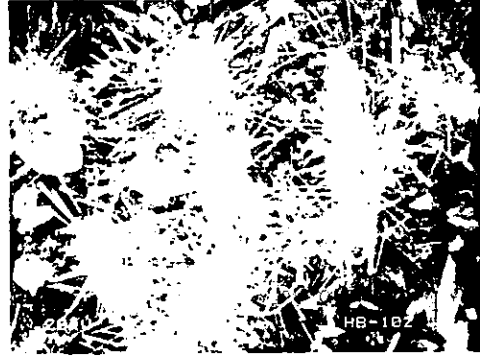


Figura 3.15. Crecimiento de cristales con un tamaño menor a $5\mu\text{m}$.

En la muestra HB-103 la estrella de mar se encuentra fragmentada presentando una mayor erosión en su superficie sin perder su composición elemental de C, O, Mg y Ca (figura 3.16), los aglomerados con formas irregulares del orden de $6\mu\text{m}$ a $20\mu\text{m}$ y una composición elemental de C, O, Mg, P y Ca se hacen mas visibles sobre la estrella y de forma aislada, estos con una tendencia a la morfología de los prismas, por otro lado los aglomerados de partículas de forma no definida también van presentando un cambio en su morfología, donde sus partículas están adquiriendo una forma geométrica.

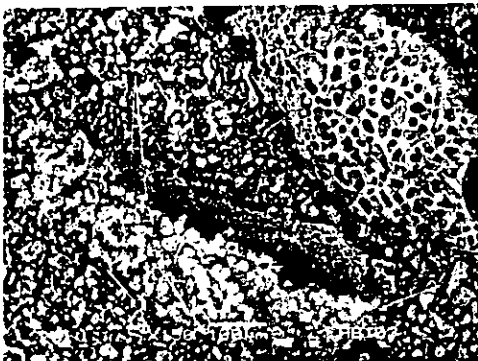


Figura 3.16. Micrografía donde se observa el deterioro que sufre la estrella bajo las condiciones de proceso.

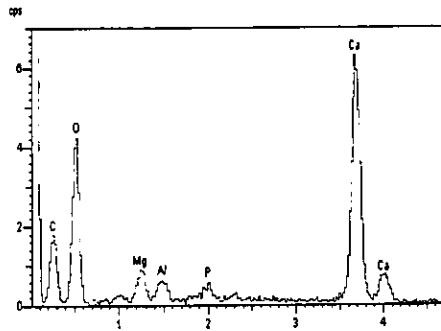


Figura 3.17. Espectro de energía dispersa (EDS) donde se muestra la composición elemental de la estrella de mar con aglomerados en su superficie [34].

En los prismas se observa un mayor crecimiento de fibras del orden de $22\mu\text{m}$ a $96\mu\text{m}$ de longitud y de $1.5\mu\text{m}$ a $4.2\mu\text{m}$ de diámetro (figura 3.18) y una composición de C, O, P y Ca. El crecimiento de las fibras va aumentando y se presenta en una forma desordenada (figura 3.19), con fibras del orden de $13\mu\text{m}$ a $27\mu\text{m}$ de longitud y $0.9\mu\text{m}$ a $4.7\mu\text{m}$ de diámetro con una composición de C, O, P y Ca, la cantidad de los cristales de menor tamaño es poca y presentan un crecimiento en forma de ramilletes como se observa en la figura 3.20.

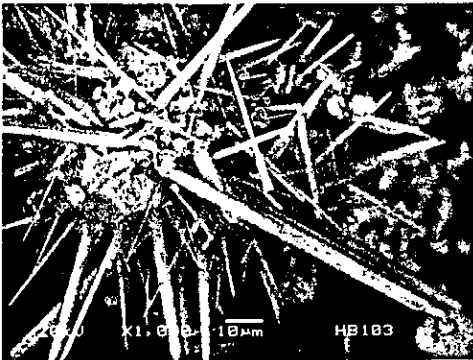


Figura 3.18. Micrografía donde se observa un mayor crecimiento de fibras en los prismas.



Figura 3.19. Crecimiento de cristales donde no se observa la forma de ramilletes.

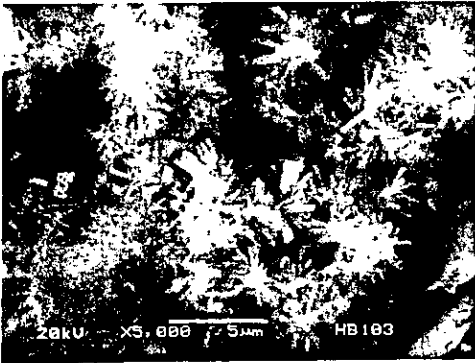


Figura 3.20. Crecimiento de cristales en forma de ramilletes con un tamaño menor a $5\mu\text{m}$.

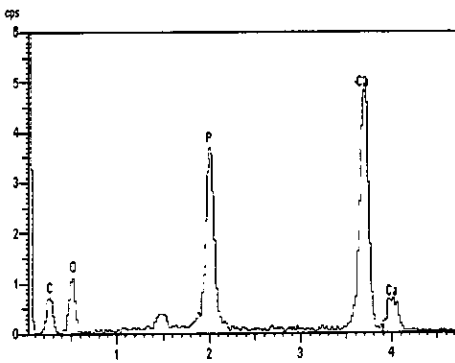


Figura 3.21. Espectro de EDS característico de las fibras en forma de ramillete en HB-103[34].

En el caso de la muestra HB-104 la estrella de mar se encuentra muy degradada manteniendo una porosidad de $2\mu\text{m}$ a $15\mu\text{m}$, y mostrando en su superficie aglomerados de partículas de forma no determinada y en forma de estructuras geométricas irregulares con una composición elemental de C, O, Mg, P y Ca y en su interior se observa el crecimiento de cristales en forma laminar (figura 3.22) de composición de C, O, P y Ca, estas estructuras también se encuentran en menor cantidad fuera de la superficie de la estrella. La morfología de los prismas (figura 3.23) con un tamaño del orden de $27\mu\text{m}$ y composición de C, O, Mg, P y Ca, se presenta en cantidades mayores.

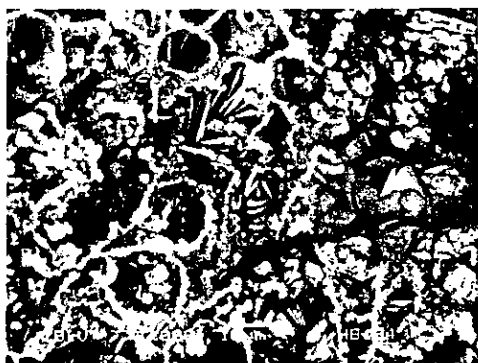


Figura 3.22. Micrografía donde se observa el crecimiento de cristales laminares dentro de los poros de la estrella.

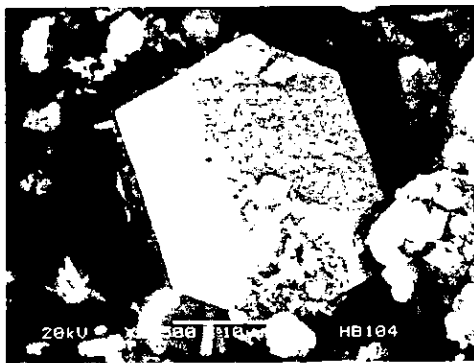


Figura 3.23. Cristal en forma hexagonal de $27\mu\text{m}$.

Las fibras tienen una longitud de $6\mu\text{m}$ a $40\mu\text{m}$, un diámetro de $1\mu\text{m}$ a $5\mu\text{m}$ y una composición de C, O, P y Ca mostrando un crecimiento en forma de ramilletes que se observa en la figura 3.24, además existen fibras de mucho menor tamaño.

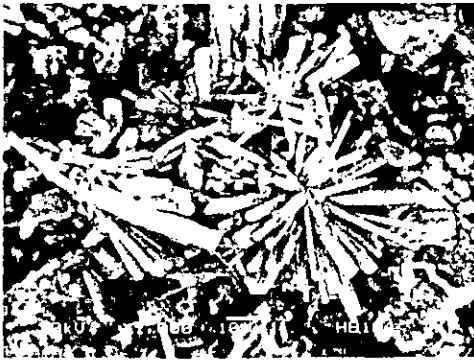


Figura 3.24. Micrografía en la que se muestra el crecimiento de cristales en forma de ramilletes.

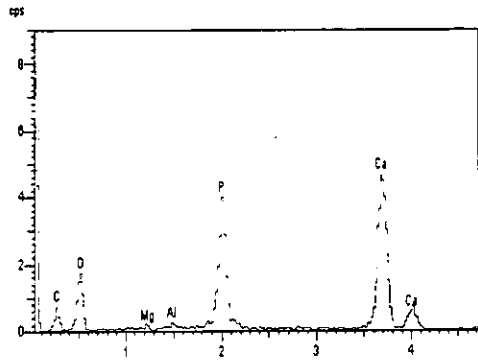


Figura 3.25. EDS característico de las fibras encontradas en la muestra HB-104 [34].

La muestra HB-105 tiene fragmentos de estrella con características muy semejantes que al inicio que son una porosidad de $7\mu\text{m}$ a $45\mu\text{m}$ y una composición de C, O, Mg y Ca, los aglomerados son una mezcla de estructuras con forma geométrica y partículas de formas no determinadas (figura 3.26), la cantidad de prismas es casi constante y son del orden de $16\mu\text{m}$ con un numero mayor de fibras en su superficie (figura 3.27).

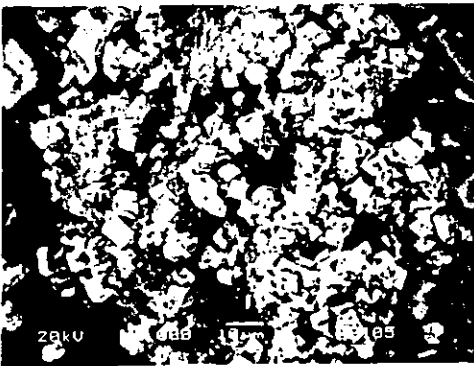


Figura 3.26. Aglomerado que presenta partículas con una morfología no definida y partículas con formas geométricas.

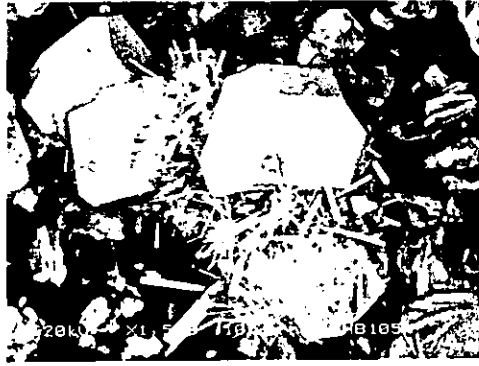


Figura 3.27. Conjunto de prismas unidos con crecimiento de cristales en forma de fibras en su superficie.

La cantidad de fibras es considerablemente mayor, advirtiéndose fibras que crecen en forma de ramilletes del orden de $23\mu\text{m}$ a $100\mu\text{m}$ de longitud y de $0.15\mu\text{m}$ a $10.6\mu\text{m}$ de diámetro, con la característica de que las fibras presentan un crecimiento laminar en su superficie (figura 3.28), también se encuentran fibras aisladas del orden de $80\mu\text{m}$ y fibras de mucho menor tamaño, todas con una composición elemental de C, O, P y Ca.



Figura 3.28. Acercamiento donde se puede observar un crecimiento laminar en la superficie de las fibras.

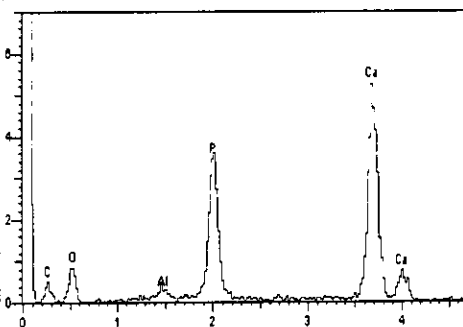


Figura 3.29. EDS característico de las fibras de la muestra HB-105 [34].

En la tabla 3.5 se observan los cambios en la composición elemental que van presentado las diferentes morfologías conforme se aumenta el tiempo de reacción, en este caso se utilizó un análisis elemental por el método de energía dispersa de rayos-X. Es importante conocer la composición elemental de cada morfología ya que podemos hacer un análisis y así conocer, entre otras cosas, su relación Ca/P, la cual usamos como un parámetro para suponer a que compuesto corresponde cada morfología, y los cambios que puede presentar.

La morfología de la estrella de mar presenta fósforo en su composición elemental aparte de sus componentes principales, pero este es debido a los aglomerados que presenta sobre su estructura, la morfología con una razón Ca/P de 0.99 que por su composición elemental corresponde a un fosfato de calcio que lo podemos relacionar con la monetita, ya que la Ca/P teórica de la monetita es de 1. De igual manera los aglomerados presentan una composición elemental que corresponde a otro fosfato de calcio con una razón Ca/P cercana a

la de la whitlockita que es de 1.5, además en su estructura tienen cantidades considerables de Mg que probablemente proviene de la estrella de mar. Las fibras obtenidas experimentalmente tienen una composición elemental que se relaciona con un fosfato de calcio que tiene una razón Ca/P cercana a la de la de hidroxiapatita que tiene una razón Ca/P de 1.67, además se puede observar que conforme aumenta el tiempo de reacción en algunos casos aumenta la razón Ca/P, también se puede advertir la ausencia de Mg en su estructura.

En las morfologías correspondientes a la estrella de mar y monetita se observa que mantienen su composición elemental constante, mientras que la composición de las restantes morfologías presenta cambios de una muestra a otra.

Tabla 3.5
Composición de las muestras obtenidas a partir de carbonato de calcio y brushita en condiciones estequiométricas [34].

MUESTRA		C (%peso)	O (%peso)	Mg (%peso)	P (%peso)	Ca (%peso)	RAZON Ca/P
HB-100	Estrella.	15.51	60.96	2.25	0.84	19.20	8.59
	Monetita.	24.97	41.05		14.94	19.05	0.99
	Aglomerados.	7.63	47.37	0.98	16.82	27.19	1.25
	Fibras.	19.67	46.98		11.96	21.39	1.38
HB-101	Estrella.	15.51	60.96	2.25	0.84	19.20	8.59
	Monetita.	24.97	41.05		14.94	19.05	0.99
	Aglomerados.	8.26	48.55	2.07	16.25	24.87	1.18
	Fibras.	9.06	52.78		13.85	24.32	1.36
	Prismas.	12.44	50.27		14.78	22.51	1.18
HB-102	Estrella.	15.51	60.96	2.25	0.84	19.20	8.59
	Monetita.	24.97	41.05		14.94	19.05	0.99
	Aglomerados.	17.69	44.86	0.89	13.76	22.80	1.28
	Fibras.	26.84	35.05		12.89	25.21	1.51
	Prismas.	13.85	48.65	1.66	14.57	21.27	1.13

Tabla 3.5 (Cont.)
Composición de las muestras obtenidas a partir de carbonato de calcio y brushita en condiciones estequiométricas.

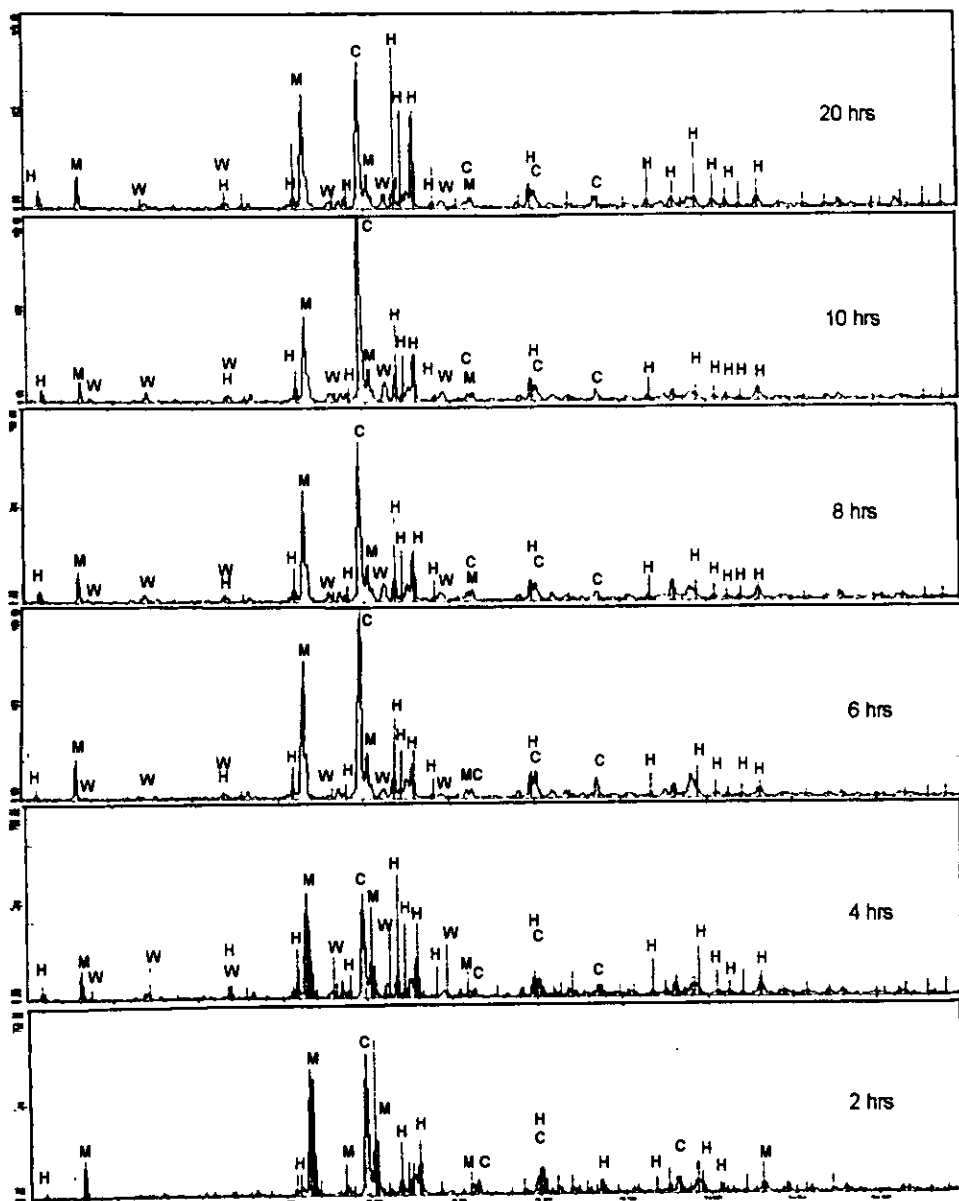
MUESTRA		C (%peso)	O (%peso)	Mg (%peso)	P (%peso)	Ca (%peso)	RAZON Ca/P
HB-103	Estrella.	15.51	60.96	2.25	0.84	19.20	8.59
	Monetita.	24.97	41.05		14.94	19.05	0.99
	Aglomerados.	14.60	39.81	1.11	15.46	29.02	1.45
	Fibras.	21.05	38.27		13.33	27.34	1.58
	Prismas.	27.76	31.04		12.00	29.20	1.88
HB-104	Estrella.	15.51	60.96	2.25	0.84	19.20	8.59
	Monetita.	24.97	41.05		14.94	19.05	0.99
	Aglomerados.	12.58	50.10	1.01	13.46	22.86	1.31
	Fibras.	14.60	46.65		13.35	24.93	1.44
	Prismas.	13.85	48.65	1.66	14.57	21.27	1.13
HB-105	Estrella.	15.51	60.96	2.25	0.84	19.20	8.59
	Monetita.	24.97	41.05		14.94	19.05	0.99
	Aglomerados.	12.58	50.10	1.01	13.46	22.86	1.31
	Fibras.	7.48	41.17		16.61	33.58	1.57
	Prismas.	12.44	50.27		14.78	22.51	1.18

3.3.2. CARACTERIZACION POR DIFRACCION DE RAYOS X (DRX).

Previo al análisis fue necesario moler las distintas muestras hasta obtener un tamaño de partícula muy fino y uniforme, las muestras se colocaron en un portamuestras de aluminio de fondo plano. El análisis de rayos-X se efectuó en un intervalo en ángulos 2θ desde 2.5° hasta 70° para obtener el mayor número de máximos de difracción característicos de cada fase, para este propósito las condiciones de trabajo utilizadas fueron 35 Kev de aceleración de electrones y 25 mA de emisión de corriente.

A partir de la caracterización a través de difracción de rayos-X, se identificaron las diferentes fases cristalinas (tabla 3.5), y a su vez, se hace un análisis de los cambios que se van dando conforme se aumenta el tiempo de reacción y que se observan en la figura 3.30.

En la muestra HB-100 se determinaron 3 fases cristalinas de las cuales dos de ellas son los materiales precursores que no han reaccionado como son la calcita, la monetita, que es debido a la deshidratación de la brucita, y la hidroxiapatita. En el caso de las muestras HB-101, HB-102, HB-103, HB-104 y HB-105 se identificaron 4 fases cristalinas que corresponden a la calcita, monetita, hidroxiapatita y witlockita.



9-0432 I $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ Hydroxylapatite, syn(UL: 1.5406Å) (H)
 42-0497 A $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ Calcite, Jspozemianka: 5406-0 (C)
 9-0938 J $\text{CaPO}_3(\text{OH})$ Monelite, syn(UL: 1.5406Å) (M)
 42-0578 D $\text{Ca}_18\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ Whitlockite, syn(UL: 1.5406Å) (W)

Figura 3.30. Difractogramas donde se muestran las distintas fases cristalinas presentes en las muestras obtenidas a partir de CaCO_3 y $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en condiciones estequiométricas [35].

Tabla 3.6

Fases cristalinas encontradas en las muestras obtenidas a partir de CaCO_3 y $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en condiciones estequiométricas [35].

FASE CRISTALINA	MUESTRA					
	HB-100	HB-101	HB-102	HB-103	HB-104	HB-105
Hidroxiapatita.	X	X	X	X	X	X
Calcita.	X	X	X	X	X	X
Monetita.	X	X	X	X	X	X
Whitlockita.		X	X	X	X	X

Las variaciones que se observan en los picos de la calcita y monetita son debido a los cambios que sufren los cristales por las condiciones de reacción, los picos de la hidroxiapatita van creciendo conforme se aumenta el tiempo de reacción y en la muestra HB-105 es posible notar un importante aumento y definición en los picos de difracción de la hidroxiapatita (figura 3.31).

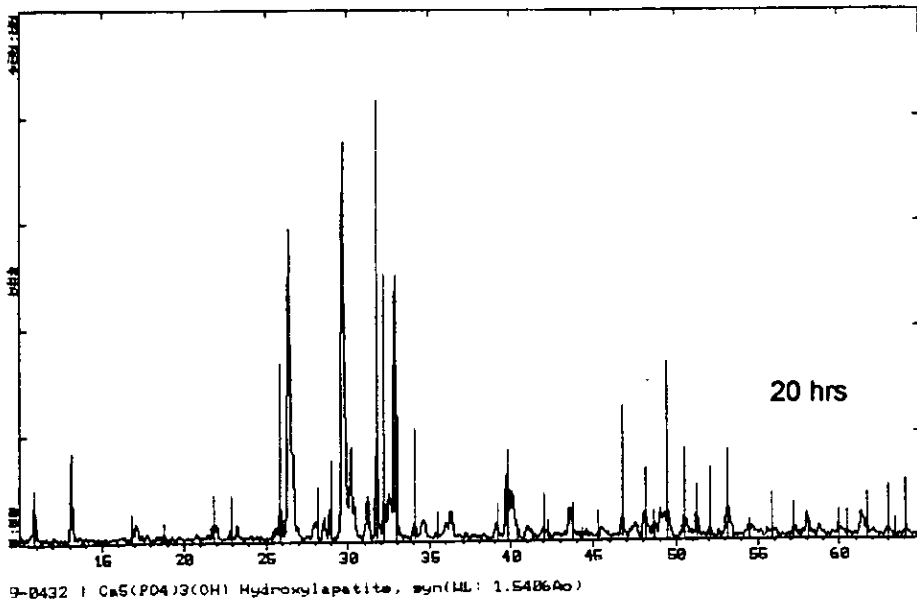


Figura 3.31. Difractograma que corresponde a la muestra HB-105 donde se observaron los picos de difracción mas intensos de la hidroxiapatita [35].

3.3.3 CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADAS DE FOURIER (FTIR).

Para el análisis fue necesario moler la muestra junto con bromuro de potasio (KBr), manteniendo una relación de 0.5 mg de muestra por 80 mg de KBr, hasta obtener un tamaño de partícula uniforme y una mezcla homogénea, posteriormente se procedió a la elaboración de la pastilla en una prensa manual Qwic Handi-press. El análisis se efectuó bajo las siguientes condiciones: muestreo standart, ganancia automática, 40 barridos, con una ventana de KBr y una fuente de CsI.

Los espectros de infrarrojo obtenidos de las muestras HB-100, HB-101, HB-102, HB-103, HB-104 y HB-105 que se observan en la figura 3.32 nos permite tener una mayor información de los materiales que conforman las muestras en base al tipo de enlace. La figura 3.32 indica la presencia de enlaces a $3431-3432\text{ cm}^{-1}$ y $1630-1632\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a modos de vibración de alargamiento provocados por los enlaces O-H del agua, los modos de vibración de alargamiento de las bandas a $2922-2923\text{ cm}^{-1}$ y $2856-2857\text{ cm}^{-1}$ corresponden a la monetita que es la fase estable de la brushita, por otra parte las bandas provocadas por alargamiento a $2362-2368\text{ cm}^{-1}$ y 2338 cm^{-1} corresponden a los enlaces C-O característicos del CO_2 del ambiente, las bandas a $2518-2520\text{ cm}^{-1}$, $1419-1421\text{ cm}^{-1}$ excitadas por alargamiento y las provocadas por flexión a $876-879\text{ cm}^{-1}$, y $714-715\text{ cm}^{-1}$ corresponden a los modos de vibración del ion carbonato perteneciente a la estrella de mar, las bandas de absorción excitadas por flexión a $1128-1129\text{ cm}^{-1}$, $1065-1067\text{ cm}^{-1}$, 604 cm^{-1} , $564-569\text{ cm}^{-1}$ y $472-474\text{ cm}^{-1}$ corresponden a los modos de vibración del ion fosfato característicos de la hidroxiapatita que se muestran en la tabla 3.7.

La variación en los espectros casi no existe ya que en todos se presentan las mismas bandas de absorción aunque se presenta un pequeño aumento en las bandas de la hidroxiapatita

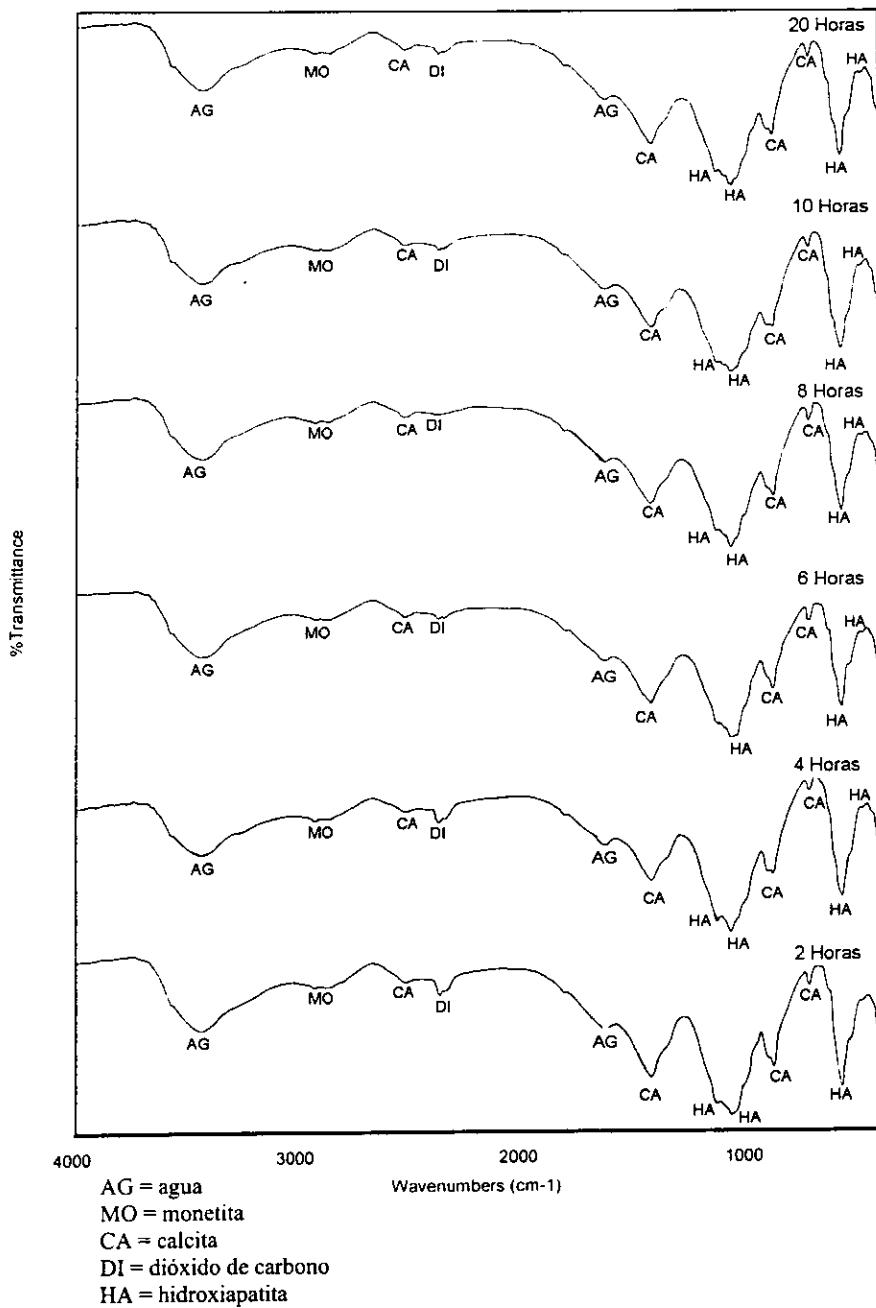


Figura 3.32. Espectros obtenidos por espectroscopia infrarroja que corresponden a las muestras en condiciones estequiométricas de CaCO_3 y $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [28,36].

Tabla 3.7

Números de onda en cm^{-1} que corresponden a los espectros de infrarrojo obtenidos de las muestras en condiciones estequiométricas de carbonato de calcio y brushita [28,36].

Calcita	Brushita	HAp	HB-100	HB-101	HB-102	HB-103	HB-104	HB-105
3432	3542	2080	3432	3432	3431	3432	3431	3431
2925	3488	1994	2922	2923	2922	2922	2922	2923
2520	3291	1454	2857	2856	2857	2856	2856	2857
2361	3165	1427	2519	2520	2520	2520	2518	2520
2337	2362	1120	2338	2338				
1802	1721	1028	1632	1633	1630	1629	1632	1630
1421	1649	999	1421	1420	1421	1420	1419	1421
1086	1215	964	1128	1129		1128	1129	1128
1040	1136	875	1065	1067	1064	1065	1065	1065
875	1065	633	878	879	877	878	879	878
794	988	614	715	715	715	715	715	715
714	874	565	569	568	568	567	567	567
645	793,663,5 78,528,			475	474	472	474	473

3.3.4 DISCUSION PRELIMINAR

Los resultados obtenidos de la síntesis de hidroxiapatita a partir de CaCO_3 y $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en condiciones estequiométricas variando el tiempo de reacción permitieron saber que el efecto de este último es determinante en la síntesis, pues favorece en gran medida el crecimiento de fibras de HAp, como se observa en el análisis por microscopía de barrido, además se notó una disminución en las morfologías correspondientes a los aglomerados, cuerpos conformados por estructuras laminares y prismas. En los difractogramas de rayos X se aprecia un aumento en el pico de difracción de hidroxiapatita ubicado en un ángulo 2θ de 30 grados; los picos correspondientes a las fases de calcita, whitlockita y monetita tienen un comportamiento caótico debido al reordenamiento cristalino que sufren las fases durante la reacción. Los espectros de infrarrojo muestran las bandas de absorción a $1128\text{-}1129 \text{ cm}^{-1}$, $1065\text{-}1067 \text{ cm}^{-1}$, 604 cm^{-1} , $564\text{-}569 \text{ cm}^{-1}$ y $472\text{-}474 \text{ cm}^{-1}$ corroboran la presencia de hidroxiapatita en las muestras.

De lo anterior podemos decir que a mayor tiempo de reacción la producción de hidroxiapatita se incrementa, como se puede observar en la muestra sometida a 20 horas, donde se obtuvieron en general las mejores características del producto y la menor cantidad de reactivos y subproductos.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

3.4. CARACTERIZACION DE HIDROXIAPATITA OBTENIDA BAJO CONDICIONES DE EXCESO DE CARBONATO DE CALCIO.

3.4.1. CARACTERIZACION POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO DE BAJO VACIO (SEM-LV).

En la muestra HB-106 se observan cuatro morfologías características como son: la estrella de mar la cual conserva su porosidad característica de $8\mu\text{m}$ a $29\mu\text{m}$, mostrando una estructura degradada (figura 3.33) y con una composición elemental de C, O, P, Ca y Mg, otra morfología son aglomerados conformados por estructuras con formas geométricas irregulares del orden de $2\mu\text{m}$ a $12\mu\text{m}$ como se muestra en la figura 3.34 y con una composición elemental de C, O, P, Ca y Mg que se asemeja a la de la whitlockita.

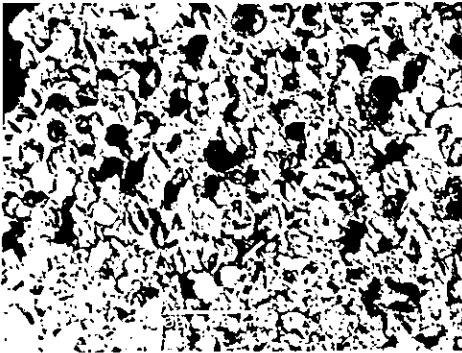


Figura 3.33. Micrografía que muestra la estructura de la estrella degradada

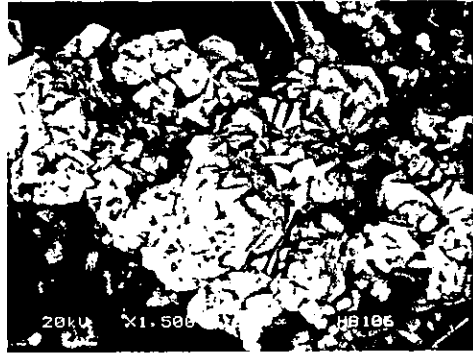


Figura 3.34. Aglomerado constituido por estructuras geométricas irregulares.

También se observa el crecimiento de una gran cantidad de fibras en forma de ramilletes en cadena (figura 3.35) de $6\mu\text{m}$ a $23\mu\text{m}$ de longitud y de $2.5\mu\text{m}$ a $8\mu\text{m}$ de diámetro con una composición de C, O, P y Ca, además de la presencia de fibras gruesas de $10\mu\text{m}$ de diámetro, así como fibras de menos de $1\mu\text{m}$ de longitud, aunque muestran una gran discrepancia en sus dimensiones todas tienen una morfología hexagonal y una composición muy parecida a la hidroxiapatita. Otra de las morfologías que se presentan en cantidades considerables son prismas con una forma claramente hexagonal del orden de $30\mu\text{m}$ (figura

3.36) con una composición elemental de C, O, Mg, P y Ca, la cual se asemeja a la de la whitlockita.

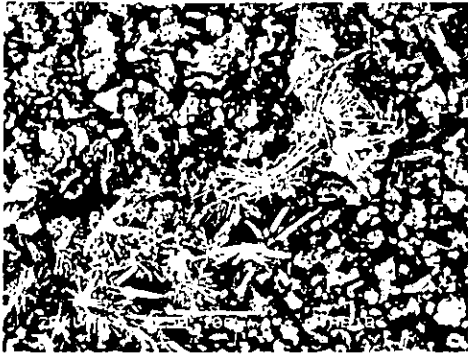


Figura 3.35. Micrografía donde se observa el crecimiento de fibras formando cadenas de ramilletes.



Figura 3.36. Acercamiento de un cristal de orden de 30µm con una forma hexagonal bien definida.

Para el caso de la muestra HB-107 en la estructura de la estrella de mar con una composición elemental de C, O, P, Ca y Mg y una porosidad de 4µm a 15µm, se puede observar la separación de pequeñas partículas de su superficie como se muestra en la figura 3.37. Los Aglomerados constituidos por cuerpos geométricos irregulares son pequeños con una composición de C, O, Mg, P y Ca presentando estructuras con un tamaño de 1µm a 12µm, estas partículas tienden a tomar la forma geométrica de los prismas figura 3.38.

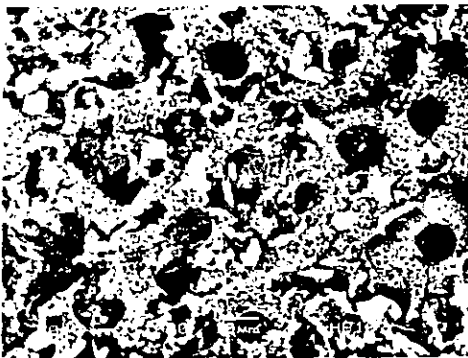


Figura 3.37. Micrografía donde se observa una porosidad del orden de 3µm a 30µm.

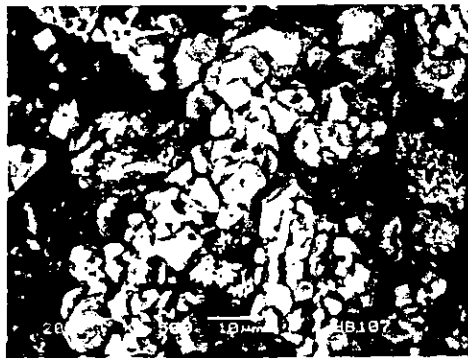


Figura 3.38. Acercamiento de un aglomerado donde se observa que las partículas van tomando la forma de los prismas.

Otra estructura que se puede observar con mayor frecuencia es la de prismas con una dimensión de $10\mu\text{m}$ a $31\mu\text{m}$ y constituidas por C, Ca, P, O y Mg que se encuentran unidos, además en su superficie se observa el crecimiento de fibras con una composición de C, O, P y Ca del orden de aproximadamente $1.3\mu\text{m}$ las mas pequeñas y $67\mu\text{m}$ las de mayor tamaño. El crecimiento de fibras que se observa es en forma de ramilletes de longitud y diámetros muy cercanos (figura 3.39) del orden de $11\mu\text{m}$ a $180\mu\text{m}$ y $2.5\mu\text{m}$ a $8\mu\text{m}$, fibras en forma de agujas del orden de $43\mu\text{m}$ de largo y $1.5\mu\text{m}$ de diámetro, además el crecimiento de fibras de menor tamaño figura 3.40.

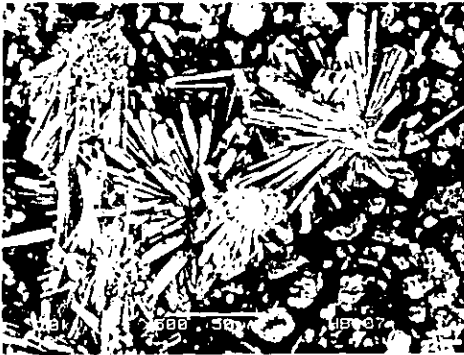


Figura 3.39. Fibras en forma de ramilletes con una composición elemental de C, O, P y Ca.

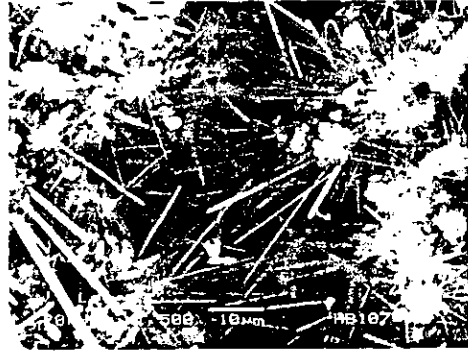


Figura 3.40. Micrografía de fibras en forma de aguja y fibras de menos de $5\mu\text{m}$ de longitud.

La muestra HB-108 Tiene una mayor cantidad de fragmento de estrella con una porosidad de $7.5\mu\text{m}$ a $14\mu\text{m}$ y una composición elemental de C, Ca, P, O y Mg donde se puede observar en su superficie el crecimiento de pequeños aglomerados (figura 3.41). En una mayor cantidad se aprecian aglomerados formados por cuerpos geométricos irregulares del orden de $2\mu\text{m}$ a $20\mu\text{m}$ (figura 3.42) con una composición elemental de C, O, Mg, P y Ca

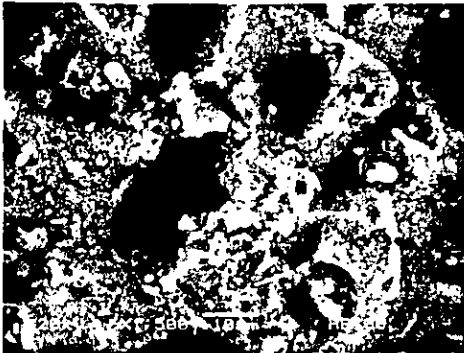


Figura 3.41. Acercamiento a un fragmento estrella donde se muestra que aun conserva su porosidad.



Figura 3.42. Micrografia de un aglomerado donde se observan sus estructuras geométricas irregulares de orden de 2 a 20 μ m.

Así mismo encontramos otra morfología que corresponde a los primas pero en forma de aglomerados, estos prismas son del orden de 20 μ m a 43 μ m como se muestra en la figura 3.43. Las fibras se encuentran en forma de agujas muy delgadas del orden de 60 μ m a 370 μ m de longitud y de 3 μ m a 6 μ m de diámetro (figura 3.44), además se observa el pobre crecimientos de ramilletes con fibras del orden de 4 μ m a 66 μ m (figura 3.45) y la presencia de fibras de mucho menor tamaño aumenta.

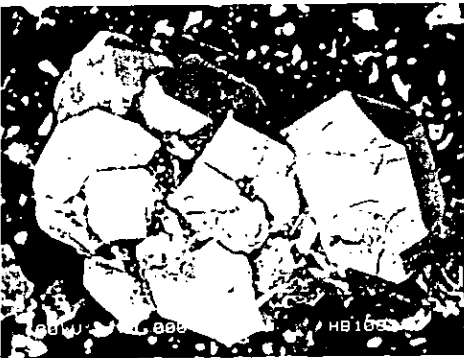


Figura 3.43. Prismas del orden de 20 a 43 μ m que forman pequeños aglomerados.

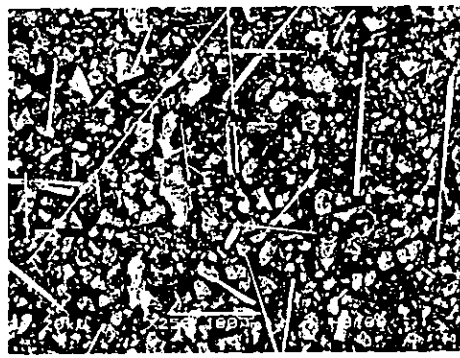


Figura 3.44. Cristales en forma de agujas de hasta 370 μ m de longitud que no crecen en forma de ramilletes.

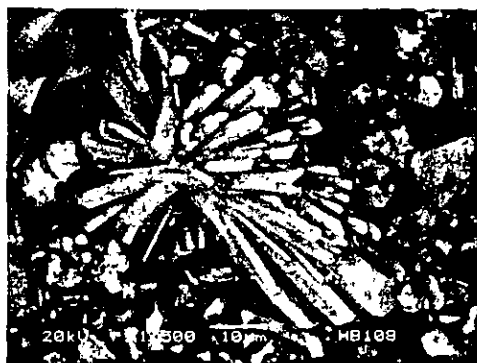


Figura 3.45. Micrografía de cristales en forma de ramilletes con fibras de 4 a 63µm de longitud.

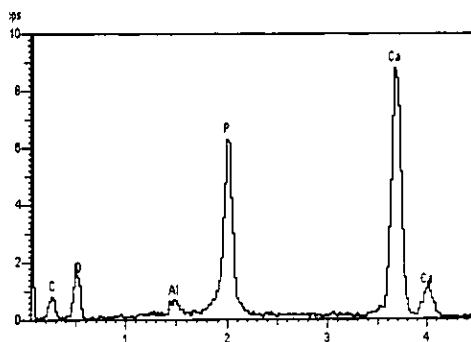


Figura 3.46. Espectro de EDS donde se muestra la composición elemental de las fibras en forma de ramilletes encontradas en la muestra HB-108[34].

En la muestra HB-109 los excesos de estrella de mar son bien marcados por la gran cantidad de fragmentos encontrados con una porosidad de 7.5µm a 53µm y una composición elemental de C, P, O, Ca y Mg, en la superficie de la estrella se observa una pequeña degradación con el crecimiento de algunos aglomerados. Los aglomerados constituidos por cuerpos geométricos irregulares presentan estructuras con un contraste de tamaño que van desde 1µm hasta 14µm (figura 3.47) con una composición elemental C, Ca, O, P y Mg. Los prismas se presentan en una menor cantidad y fracturados por el crecimiento de fibras de gran tamaño en su superficie como se observa en la figura 3.48.

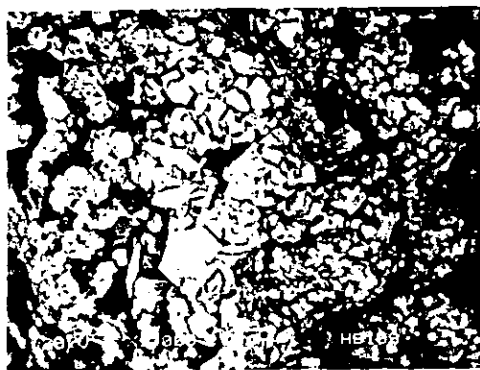


Figura 3.47. Acercamiento a un aglomerado donde se muestran pequeñas partículas del orden de 1µm.



Figura 3.48. Crecimiento de fibras sobre la superficie de los prismas que conforman pequeños aglomerados.

Las fibras con un crecimiento en forma de ramilletes son poco observadas, en este caso las fibras se encontraron en forma de agujas aisladas (figura 3.49) donde se puede apreciar perfectamente la forma hexagonal de las fibras (figura 3.50), y su tamaño oscila desde $50\mu\text{m}$ hasta $1000\mu\text{m}$ de longitud y de $3\mu\text{m}$ a $32\mu\text{m}$ de diámetro, además se percibe el crecimiento de fibras de mucho menor tamaño.

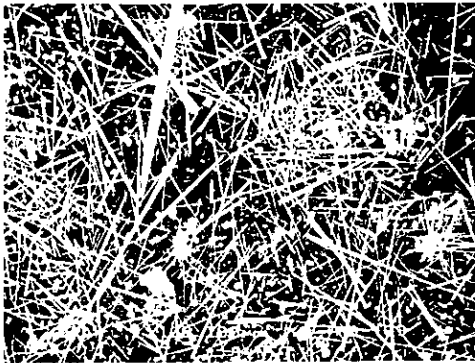


Figura 3.49. Micrografía de cristales en forma de fibras de 50 a $1000\mu\text{m}$ de longitud con una composición elemental de C, Ca, P O y Mg.

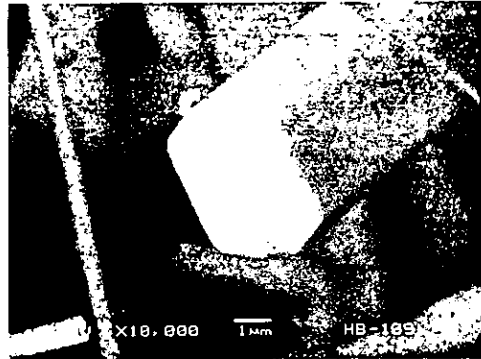


Figura 3.50. Acercamiento a una fibra donde se observa claramente su forma hexagonal.

En la muestra HB-110 es eminente el exceso agregado, por la gran cantidad de estrella encontrada con un desgaste en su superficie (figura 3.51) y el crecimiento de algunos pequeños aglomerados, la estrella tiene una composición elemental de C, P, Ca, O y Mg y su porosidad de $8\mu\text{m}$ a $18\mu\text{m}$. Las partículas que constituyen los aglomerados, que ahora son de gran tamaño, van definiendo cada vez mas su estructura como se observa en la figura 3.52, y con un tamaño de $3\mu\text{m}$ a $21\mu\text{m}$ y una composición de C, O, P, Ca y Mg.

Los prismas no tienen una forma bien definida como en los casos anteriores, además algunos se encuentran formando parte de algunos aglomerados y son del orden de $15\mu\text{m}$ a $22\mu\text{m}$. Las fibras nuevamente se presentan con un crecimiento en forma de ramilletes empalmados (figura 3.53) con una longitud de $5\mu\text{m}$ a $113\mu\text{m}$ y un diámetro de $1.5\mu\text{m}$ a $4\mu\text{m}$ cuya composición elemental es P, O, Ca y Mg, además es posible notar la presencia de una gran cantidad de fibras de menor tamaño como se muestra en la figura 3.54.

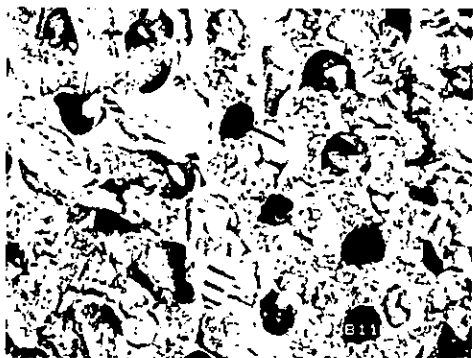


Figura 3.51. Micrografía de la superficie de la estrella donde se observa que aun conserva su porosidad característica.

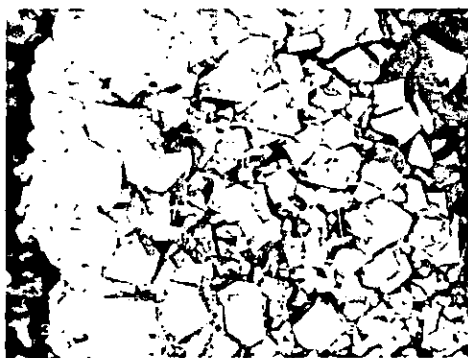


Figura 3.52. Aglomerado donde se aprecia la formación de pequeños prismas y partículas con una estructura geométrica que se va definiendo.

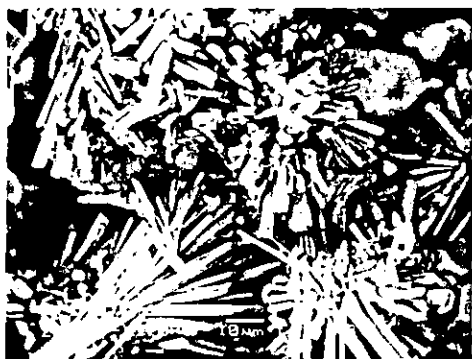


Figura 3.53. Micrografía de fibras en forma de ramilletes donde se observa que algunas fibras tienden a crecer de una forma desordenada.

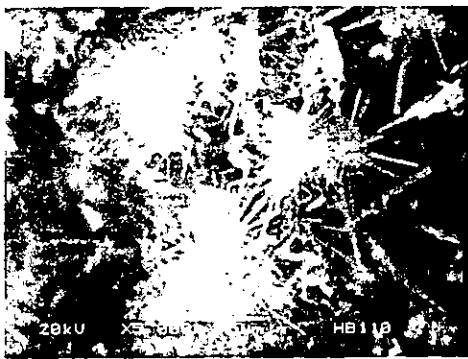


Figura 3.54. Acercamiento de una zona específica de la muestra donde se observa el crecimiento de pequeñas fibras en forma de ramilletes de menos de 5µm.

En la tabla 3.8 se advierten los cambios en la composición que se van dando en las morfologías conforme se aumenta la concentración de carbonato de calcio. Mediante el análisis por EDS es posible conocer la composición elemental de cada morfología y así saber su relación Ca/P. El fósforo que muestra la estrella de mar en su estructura conjuntamente con sus componentes importantes, es originado por los aglomerados que presenta sobre su estructura, la estructura con una razón Ca/P de 0.99 se le atribuye a un fosfato de calcio debido

a la composición elemental que presenta la cual se parece a la de la monetita debido a que la razón teórica de la monetita es de 1. Los aglomerados presentan una composición que se relaciona con un fosfato de calcio con una razón Ca/P cercana a 1.5 que corresponde a la whitlockita, además se observan cantidades considerables de Mg en su estructura proveniente de la estrella de mar. Otra de las morfologías que tienen una composición elemental que se relaciona con un fosfato de calcio son las fibras obtenidas experimentalmente que tienen una razón Ca/P cercana a 1.67 que corresponde a la de la hidroxiapatita, además se puede observar que conforme aumenta la cantidad de carbonato la razón Ca/P va disminuyendo, también se puede advertir la ausencia de Mg.

La morfologías correspondiente a la monetita mantienen su composición elemental constante, mientras que la composición de las restantes morfologías presenta cambios de una muestra a otra

Tabla 3.8

Composición elemental de las muestras obtenidas al generar un exceso de carbonato de calcio [34].

MUESTRA		C (%peso)	O (%peso)	Mg (%peso)	P (%peso)	Ca (%peso)	RAZON Ca/P
HB-106	Estrella.	22.99	56.81	2.02	0.65	16.88	20
	Monetita.	24.94	41.04		14.93	19.04	0.98
	Aglomerados.	9.87	50.67	1.28	14.62	23.17	1.23
	Fibras.	13.97	39.59		14.45	31.30	1.65
	Prismas.	10.89	43.86	1.50	16.41	26.98	1.27
HB-107	Estrella.	14.73	52.63	2.55	2.11	27.98	10.20
	Monetita.	24.94	41.04		14.93	19.04	0.98
	Aglomerados.	12.42	45.69	1.64	15.17	24.72	1.25
	Fibras.	31.85	38.44		8.43	18.20	1.64
	Prismas.	17.87	51.37	0.77	11.59	18.27	1.21
HB-108	Estrella.	8.26	43.76	1.20	4.51	41.97	7.18
	Monetita.	24.94	41.04		14.93	19.04	0.98
	Aglomerados.	13.77	48.63	1.94	13.61	21.67	1.23
	Fibras.	14.33	39.98		14.00	30.54	1.68
	Prismas.	10.89	43.86	1.50	16.41	26.98	1.27
HB-109	Estrella.	18.13	46.23	1.76	3.21	30.68	7.39
	Monetita.	24.94	41.04		14.93	19.04	0.98
	Aglomerados.	18.40	43.27	1.75	13.42	22.07	1.27
	Fibras.	15.52	44.36	0.40	12.95	26.76	1.60
	Prismas.	18.78	38.17	1.01	14.65	27.39	1.44
HB-110	Estrella.	15.74	53.54	2.46	0.99	26.26	20.25
	Monetita.	24.94	41.04		14.93	19.04	0.98
	Aglomerados.	13.64	37.67	1.12	16.51	31.06	1.45
	Fibras.	11.03	49.50		13.09	25.68	1.52
	Prismas.	12.71	48.62	1.57	14.55	21.91	1.16

3.4.2. CARACTERIZACION POR DIFRACCION DE RAYOS X (DRX).

Los patrones de difracción de rayos X permitieron determinar que las muestras sometidas en un proceso hidrotermal, y generando un exceso de carbonato de calcio, tienen cambios en las fases cristalinas presentes (figura 3.55). En la muestra HB-106 se observan cuatro fases: dos de ellas, calcita y monetita, son los precursores que indican que la reacción no es completa; la fase de whitlockita como un subproducto de reacción y la hidroxiapatita con una buena cristalinidad. La muestra HB-107 tiene una mayor cantidad de calcita sin reaccionar, mientras que las fases de hidroxiapatita, whitlockita y monetita se ven disminuidas en la intensidad de sus picos. En la muestra HB-108 las cantidades de reactivos aumentan considerablemente y la intensidad de la hidroxiapatita y whitlockita siguen disminuyendo. La muestra HB-109 presenta una menor intensidad en los picos de hidroxiapatita, se incrementan las intensidades de whitlockita y calcita, mientras que la monetita disminuye. En la muestra HB-110, las fases de calcita y whitlockita tienen una mayor intensidad, mientras que las fases de hidroxiapatita y monetita tienen una pobre cristalinidad.

En estas condiciones de reacción las intensidades de los picos correspondientes a la Hidroxiapatita van disminuyendo conforme se aumentan las cantidades de carbonato de calcio, en la figura 3.56 se muestra el espectro de difracción que corresponde a la muestra con un 40% de exceso de carbonato que es la que presenta la mayor intensidad en los picos de la Hidroxiapatita.

Tabla 3.9

Fases cristalinas encontradas en las muestras obtenidas a partir de un proceso hidrotermal y generando un exceso de CaCO_3 [35].

FASE CRISTALINA	MUESTRA				
	HB-106	HB-107	HB-108	HB-109	HB-110
Hidroxiapatita.	X	X	X	X	X
Calcita.	X	X	X	X	X
Monetita.	X	X	X	X	X
Whitlockita.	X	X	X	X	X

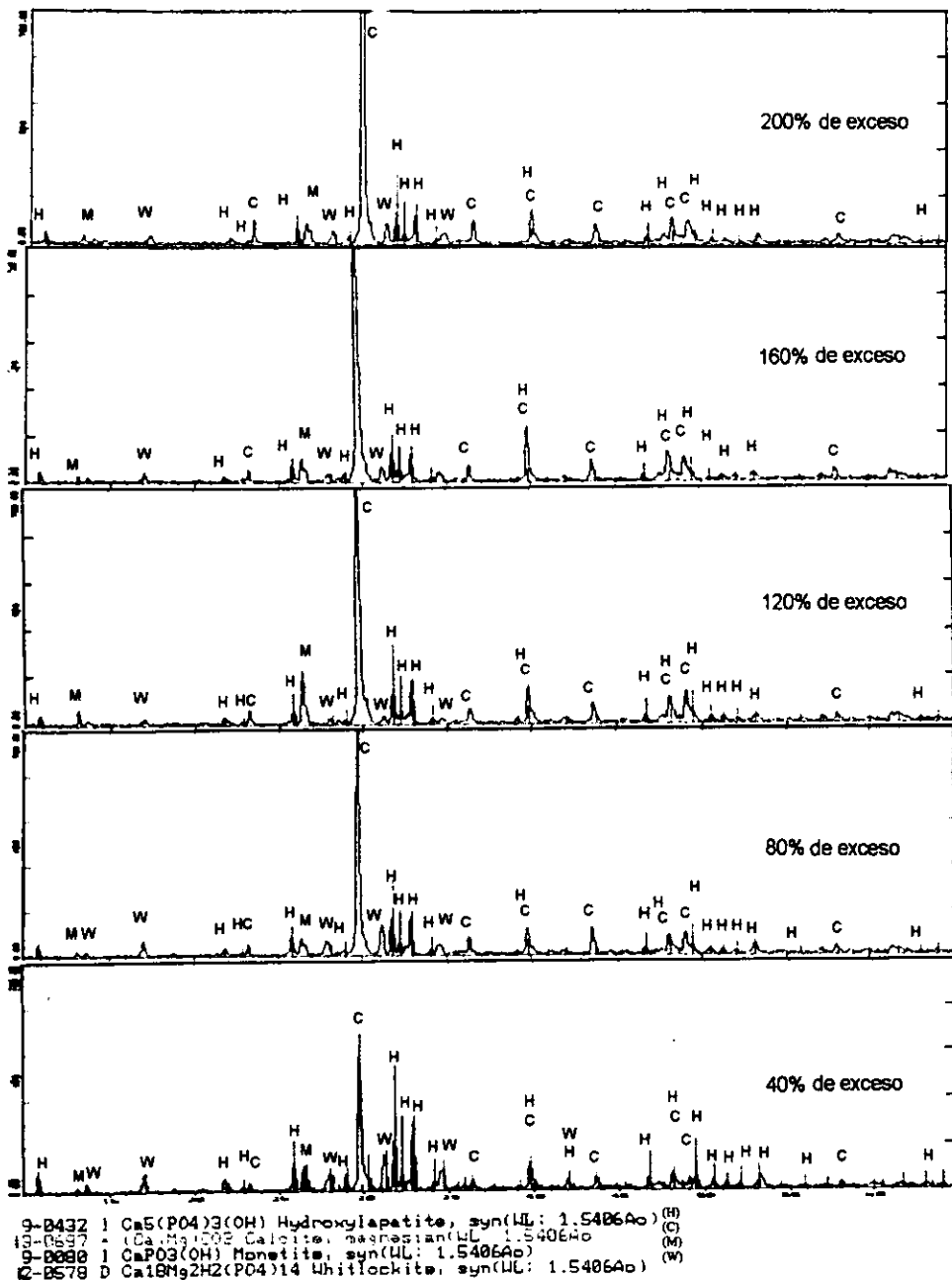


Figura 3.55. Difractogramas donde se muestran las distintas fases cristalinas de las muestras obtenidas generando un exceso de carbonato de calcio [35].

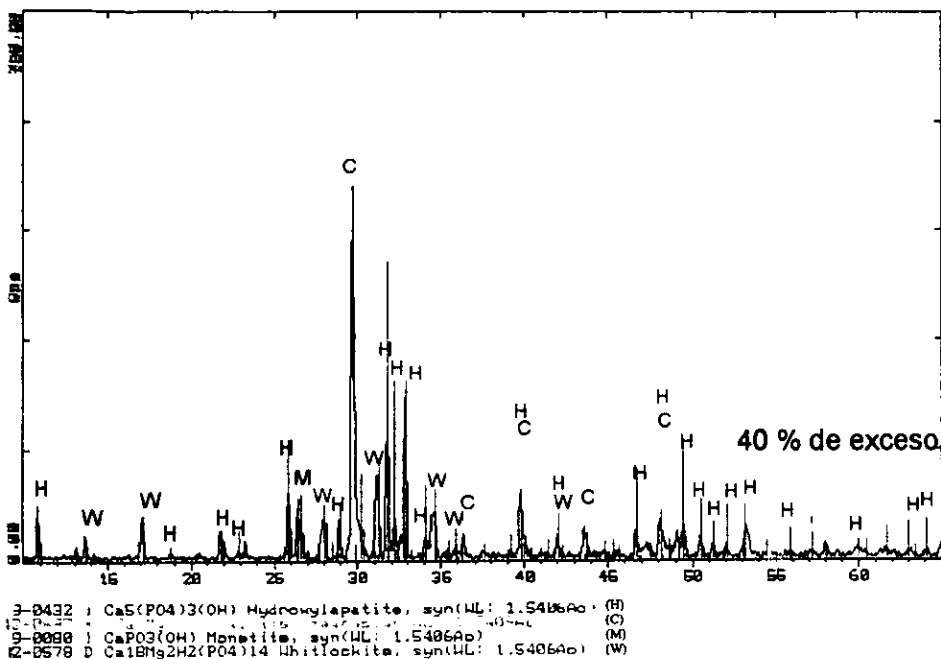
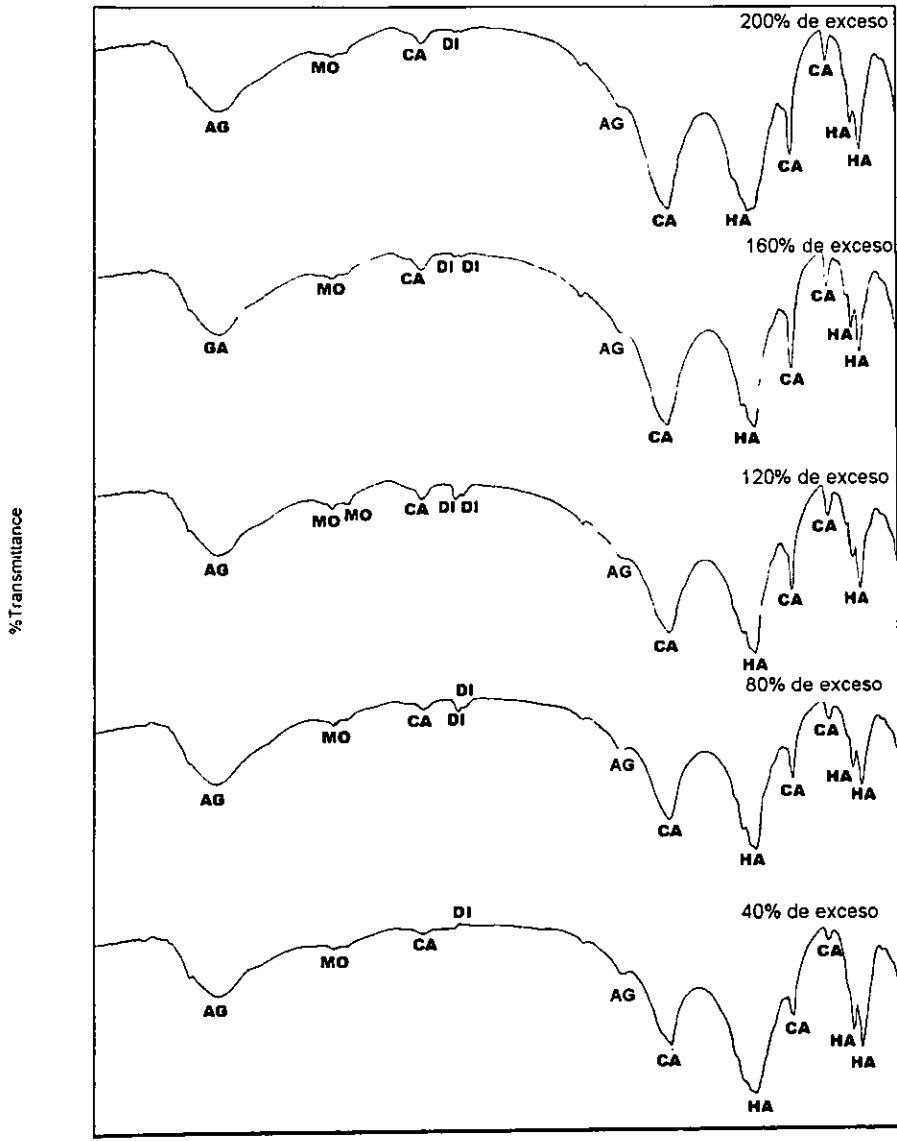


Figura 3.56. Difractograma de la muestra HB-106 donde se observaron las máximas intensidades en los picos de la hidroxiapatita [35].

3.4.3. CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADAS DE FOURIER (FTIR).

El análisis de espectroscopia infrarroja en las muestras HB-106, HB-107, HB-108, HB-109 y HB-110 (figura 3.57) muestra la presencia de enlaces $3432\text{-}3441\text{ cm}^{-1}$ y $1628\text{-}1631\text{ cm}^{-1}$ que corresponden al ion OH característico del agua; las bandas a $2923\text{-}2924\text{ cm}^{-1}$, 2856 cm^{-1} corresponden a la monetita. Los modos de vibración a $2521\text{-}2522\text{ cm}^{-1}$, $1418\text{-}1424\text{ cm}^{-1}$, $876\text{-}877\text{ cm}^{-1}$ y $714\text{-}715\text{ cm}^{-1}$ son de la estrella de mar correspondientes a los iones carbonato. Las bandas a $2362\text{-}2366\text{ cm}^{-1}$ y $2338\text{-}2343\text{ cm}^{-1}$ corresponden a enlaces C-O característicos del CO_2 del ambiente. Las bandas de absorción a 1065 cm^{-1} , $1038\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$, $604\text{-}609\text{ cm}^{-1}$ y $564\text{-}567\text{ cm}^{-1}$ indican la presencia de los iones fosfato característicos de la hidroxiapatita.



4000 3000 2000 1000
 Wavenumbers (cm-1)

AG = agua
 MO = monetita
 CA = calcita
 DI = dióxido de carbono
 HA = hidroxiapatita

Figura 3.57. Espectros de infrarrojo de las muestras de hidroxiapatita obtenida a partir de brushita y generando un exceso de CaCO_3 [28,36].

La variación en los espectros de FTIR es muy poca por que en todas las muestras se observan las mismas bandas de absorción, las diferencias observadas son en las intensidades de las bandas correspondientes al ion carbonato a causa del exceso suministrado en la síntesis, también se puede observar como decrecen las bandas de la hidroxiapatita.

Tabla 3.10.

Números de onda en cm^{-1} que corresponden a los espectros de infrarrojo obtenidos de las muestras en condiciones de exceso de carbonato de calcio [28,36].

Calcita	Brushita	HAp	HB-106	HB-107	HB-108	HB-109	HB-110
3432	3542	2080	3432	3441	3432	3432	3432
2925	3488	1994	2924	2924	2923	2924	2924
2520	3291	1454			2856		
2361	3165	1427	2521	2522	2522	2522	2522
2337	2362	1120		2363	2363	2366	2367
1802	1721	1028	2343	2338	2338	2340	
1421	1649	999	1628	1629			
1086	1215	964	1424	1422	1422	1424	1423
1040	1136	875	1040	1038	1039	1040	
875	1065	633	877	876	876	876	876
794	988	614	715	714	714	714	715
714	874	565	604	604	609	604	604
645	793,663,57 8,528		564	565	567	567	565

3.4.4. DISCUSION PRELIMINAR.

Los resultados obtenidos al generar un exceso de carbonato de calcio, manteniendo fijo el tiempo de reacción en 20 horas, permiten determinar que no se favorece la producción de hidroxiapatita. En este caso se presentó un crecimiento irregular de las fibras conforme se generaba el exceso, que se puede observar mediante el análisis por microscopia de barrido, así mismo se aprecia reactivo sin reaccionar, así como poca cantidad de subproductos. En difracción de rayos X se encontraron las fases cristalinas correspondientes a monetita, whitlockita, hidroxiapatita (que disminuye su pico de difracción en el ángulo 2θ de 30 grados con forme se genera el exceso) y calcita (donde es posible notar el crecimiento del pico a 30 grados). En espectroscopia infrarroja se pudo corroborar la presencia de la calcita mediante el crecimiento de las bandas de absorción a 876 cm^{-1} y 714 cm^{-1} , también se corrobora la

presencia de hidroxiapatita con las bandas características a $1064-1038\text{ cm}^{-1}$, $603-604\text{ cm}^{-1}$ y $564-566\text{ cm}^{-1}$.

Los mejores resultados se obtuvieron con un exceso de 40% de carbonato de calcio, aunque tal vez sería posible encontrar mejores características en los productos en un intervalo entre las condiciones estequiométricas y 40% de exceso de CaCO_3 .

3.5. CARACTERIZACION DE HIDROXIAPATITA OBTENIDA DE OXIDO DE CALCIO BAJO CONDICIONES ESTEQUIOMETRICAS EN DIFERENTES INTERVALOS DE TIEMPO.

3.5.1. CARACTERIZACION POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO DE BAJO VACIO (SEM-LV).

En la muestra HB-111 se observan diversas morfologías características, la primera son particular redondas de $25\mu\text{m}$ de diámetro con una composición elemental de C, O, Mg, P y Ca, donde se puede ver en su superficie el crecimiento de una especie de fibras que no se definen con claridad pero por su composición se pueden relacionar con algun fosfato de calcio, la segunda morfología son cuerpos irregulares del orden de $80\mu\text{m} - 220\mu\text{m}$ con una superficie rugosa y una composición elemental de C, O, Na, Mg, Si, P, K, Ca y Fe, este tipo de partículas (figura 3.58) son debido a factores que no se pudieron identificar en la síntesis, la siguiente morfología que se observa consiste en aglomerados formados por partículas del orden de $1.5\mu\text{m} - 13\mu\text{m}$ y una composición elemental de C, O, Mg, P y Ca (figura 3.59) que se puede atribuir a un fosfato de calcio.

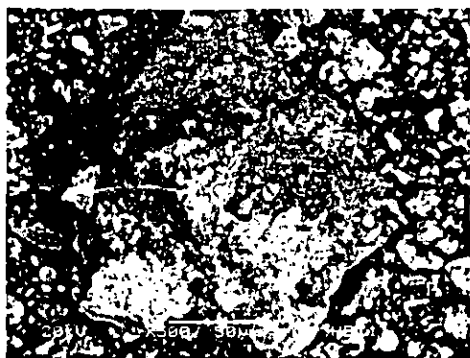


Figura 3.58. partícula irregular que corresponde a contaminantes dentro de la muestra.

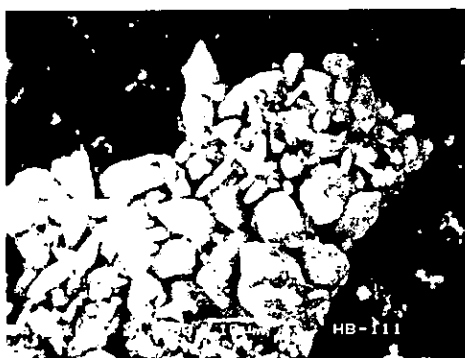
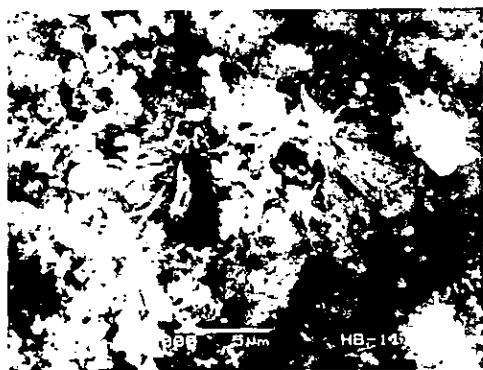


Figura 3.59. micrografía que muestra un aglomerado conformado por partículas de diversas estructuras.

Otra morfología observada son estructuras del orden de $10\mu\text{m} - 100\mu\text{m}$ conformados por estructuras laminares de composición elemental de C, O, Mg, P y Ca atribuibles a un fosfato de calcio, la ultima morfología observada fue el crecimiento de pequeños cristales en forma de fibras no muy bien definidas (figura 3.60) con una longitud de $5\mu\text{m}$ y de menor tamaño cuya composición elemental es C, O, Ca, P y en cantidades menores Mg, que corresponde a un fosfato de calcio.



3.60. Acercamiento donde se observa el pobre crecimiento de fibras del orden de $5\mu\text{m}$.

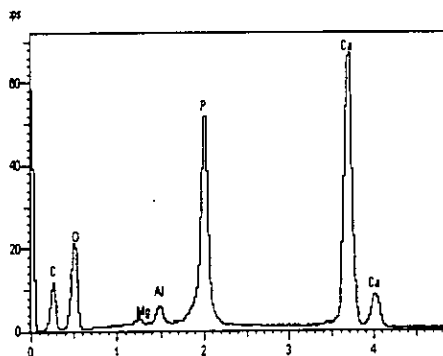


Figura 3.61. EDS de las fibras encontradas por microscopia electrónica de barrido en la muestra HB-111 [34].

Para el caso de la muestra HB-112 las morfologías que se observan son estructuras con forma de coral del orden de $145\mu\text{m}$ como se muestra en la figura 3.62 con una composición de C, Mg, P, O y Ca, éstos dos últimos en cantidades considerables lo que hace suponer que es portlandita, así mismo se observan cuerpos en forma de esferas de $33\mu\text{m}$ de diámetro y una composición de C, O, Mg, P y Ca, donde en su superficie se aprecia el crecimiento de cristales en forma de fibras (figura 3.63).



Figura 3.62. Micrografía de una estructura en forma de coral conformada por cristales en forma laminar.

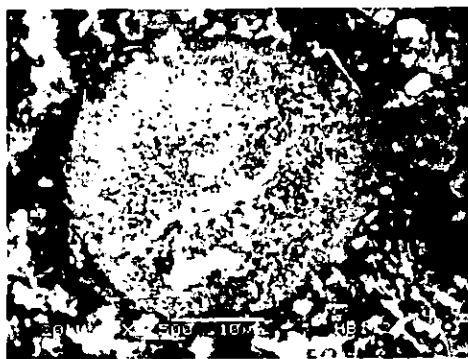


Figura 3.63. Estructura esférica del orden de $33\mu\text{m}$ donde se observa el crecimiento de fibras en su superficie.

La siguiente morfología observada son aglomerados del orden de $21\mu\text{m}$ a $75\mu\text{m}$ formados por cuerpos esféricos deformados de composición C, O, Mg, P y Ca, donde también se observa el crecimiento de fibras pequeñas en su superficie (figura 3.64), también se empieza a observar el crecimiento de cristales en forma de ramilletes como el que se muestra en la figura 3.65 y que tienen una longitud de $1\mu\text{m}$ a $5\mu\text{m}$, y las mas grandes con un diámetro de $1\mu\text{m}$ teniendo en general una composición de C, O, Ca, P y una pequeña cantidad Mg, ésta composición pertenece a un fosfato de calcio, además se presentan pequeños crecimientos de cristales en la muestra en forma de prismas.

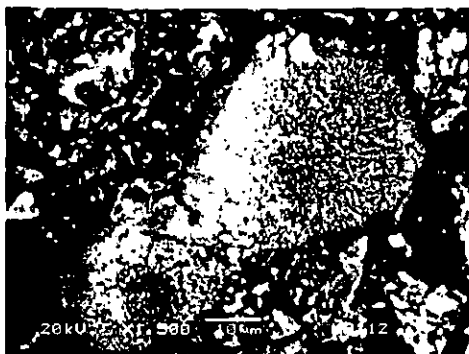


Figura 3.64. Estructura de dos esferas unidas y deformadas con crecimientos de cristales en su superficie.

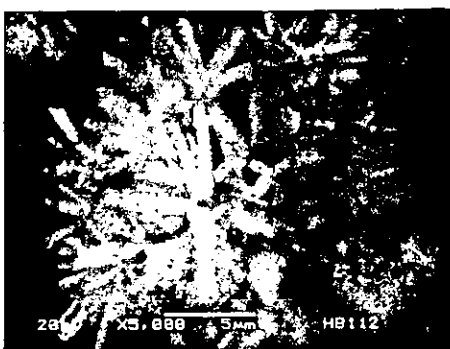


Figura 3.65. Micrografía del crecimiento de cristales en forma de fibras conformando un ramillete.

La muestra HB-113 tiene abundantes fragmentos de estructuras irregulares del orden de $32\mu\text{m}$, donde en su superficie se aprecia el crecimiento de cristales en forma de fibras del orden de $4\mu\text{m}$ (figura 3.66) con una composición de C, O, Mg, P y Ca, otra morfología que se advierte es la de aglomerados constituidos por cuerpos geométricos irregulares algunos parecidos a los prismas antes mencionados del orden de $5\mu\text{m} - 10\mu\text{m}$ (figura 3.67) y se encuentran en una mayor cantidad con una composición de C, O, Mg, P y Ca.

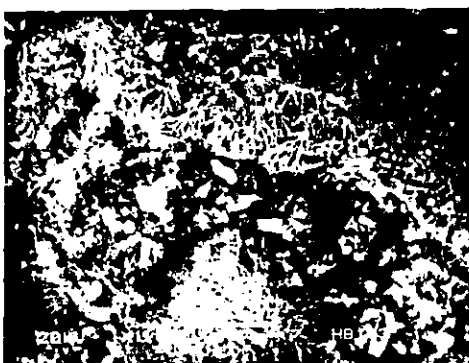


Figura 3.66. Micrografía donde se observa el crecimiento de cristales de $4\mu\text{m}$ sobre la superficie de las otras estructuras.

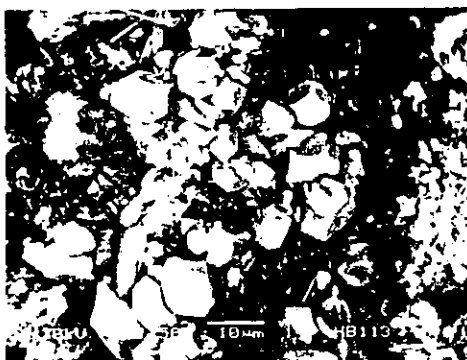


Figura 3.67. Aglomerado constituido por partículas que van tomando la morfología de los prismas.

También se observan estructuras con poros de $3\mu\text{m}$ a $15\mu\text{m}$ y una superficie rugosa como se muestra en la figura 3.68 y que tienen una composición elemental de C, O, Mg, P y Ca. El crecimiento de los cristales es abundante pero solo se presentan en la superficie de las otras estructuras y en forma independiente, las fibras (figura 3.69) tienen una composición de C, O, Mg, P y Ca, y son del orden de $3\mu\text{m}$ de longitud y $0.4\mu\text{m}$ de diámetro.

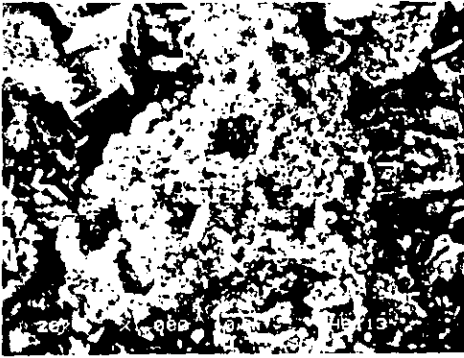


Figura 3.68. Estructura porosa del orden de $110\mu\text{m}$ con una composición elemental de C, O, Mg, P y Ca.

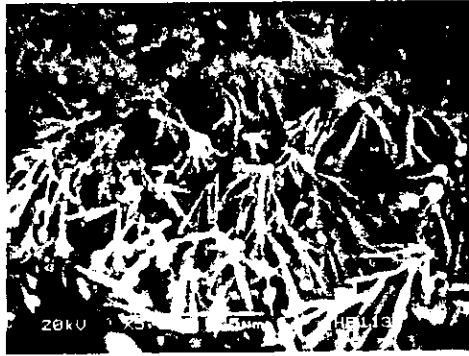


Figura 3.69. Cristales que crecen de la punta de los cristales hacia un nodo que al parecer es de manera inversa a los ramilletes.

En la muestra HB-114 se observan estructuras del orden de $130\mu\text{m}$ conformadas por morfologías diversas que van desde estructuras laminares hasta pequeñas partículas como se observa en la figura 3.70 cuya composición es C, O, Mg, P y Ca. También se observan aglomerados del orden de $40\mu\text{m}$ (figura 3.71) conformados por pequeñas partículas con una composición de C, O, Mg, P y Ca.

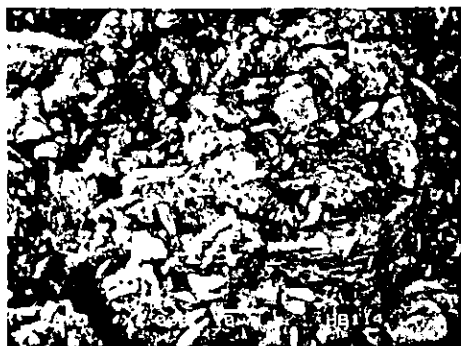


Figura 3.70. Aglomerado del orden de $115\mu\text{m}$ conformado por diversas estructura con una composición de C, O, Mg, P y Ca.

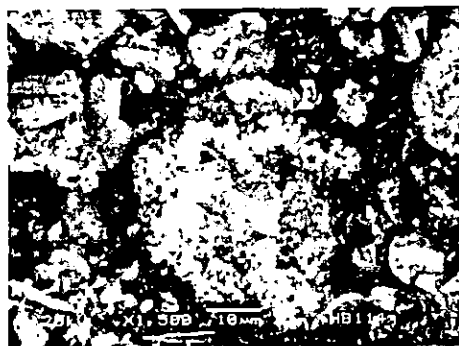


Figura 3.71. Micrografía de un aglomerado donde se observa en su superficie el crecimiento de pequeños cristales.

La morfología de los prismas es mas frecuente y son del orden de $13\mu\text{m}$ y se empiezan a ver conformando pequeños aglomerados como se muestra en la figura 3.72 con una composición de C, O, Mg, P y Ca. El crecimiento de las fibras es en una forma muy irregular que van desde fibras en forma de raíces con una composición de C, O, Mg, P y Ca (figura 3.73) hasta fibras de menos de $8\mu\text{m}$ formando ramilletes como se aprecia en la figura 3.74, también se nota la presencia de fibras muy pequeñas formando aglomerados.



Figura 3.72. Prismas del orden de $13\mu\text{m}$ con una composición elemental de C, O, Mg, P y Ca.



Figura 3.73. Acercamiento a unos cristales que presentan un crecimiento con ramificaciones.



Figura 3.74. Micrografía de cristales de menos de 5µm muy delgados con una composición de C, O, Mg, P y Ca.

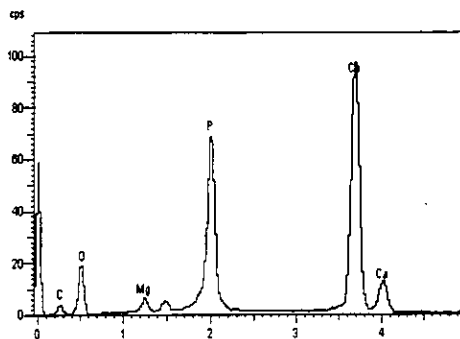


Figura 3.75. Espectro de EDS de las fibras en forma de raíces [34].

Para el caso de la muestra HB-115 se observan cuerpos irregulares del orden de 30µm con una superficie rugosa (figura 3.76) y una composición elemental de C, O, Mg, P y Ca, además en la misma figura se pueden observar cuerpos conformados por partículas y estructuras laminares con una composición de C, O, Mg, P y Ca. Otra estructura que se encuentra en la muestra son aglomerados formados por partículas del orden 3µm a 25µm y una composición de C, O, Mg, P y Ca, donde sobre su superficie se puede observar el crecimiento de pequeños cristales como se observa en la figura 3.77.

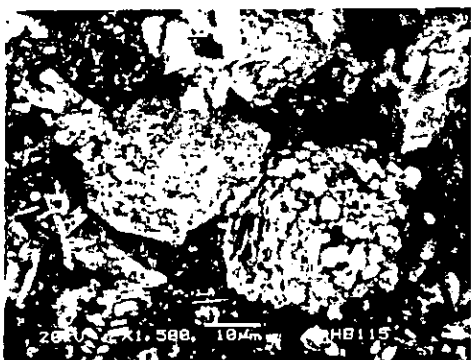


Figura 3.76. Micrografía donde a la izquierda se observan estructuras rugosas y a la derecha aglomerados compuestos por partículas y estructuras laminares.



Figura 3.77. Aglomerado constituido por partículas donde en su superficie se observa un cristal cuadrado del orden de 10µm y una composición elemental de C, O, Mg, P y Ca.

Así mismo se puede apreciar en menor cantidad el crecimiento de fibras en forma de ramilletes con una longitud de $0.3\mu\text{m}$ a $14\mu\text{m}$ de largo y $1\mu\text{m}$ de diámetro como se muestra en la figura 3.78 cuya composición elemental es C, O, Mg, P y Ca, además es posible notar la presencia de cristales mas pequeños como se muestra en la figura 3.79 y la presencia de una gran cantidad de fibras en forma independiente.

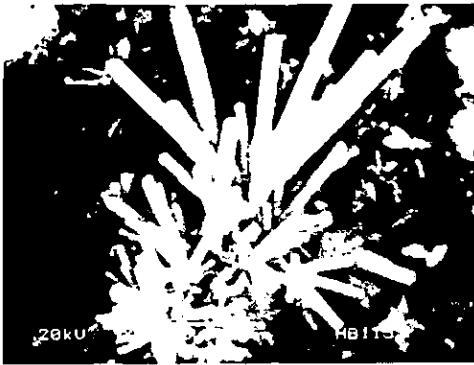


Figura 3.78. Acercamiento a unos cristales donde se aprecia nuevamente el crecimiento en forma de ramilletes.



Figura 3.79. Acercamiento a una zona donde se observa el crecimiento de cristales pequeños conformando una especie de aglomerados de fibras.

En la muestra HB-116 se encuentran estructuras del orden de $19\mu\text{m}$ a $47\mu\text{m}$ (figura 3.80) compuestas por cuerpos laminares con una composición elemental de C, O, Mg, P y Ca. Otra de las estructuras presentes son aglomerados constituidos por diversas estructuras (Figura 3.81) como partículas del orden de $7\mu\text{m}$, fibras del orden de $10\mu\text{m}$ a $25\mu\text{m}$ y algunos cuerpos laminares.



Figura 3.80. Estructura constituida por cuerpos laminares del orden de $3\mu\text{m}$ a $10\mu\text{m}$ y una composición elemental de C, O, Mg, P y Ca.

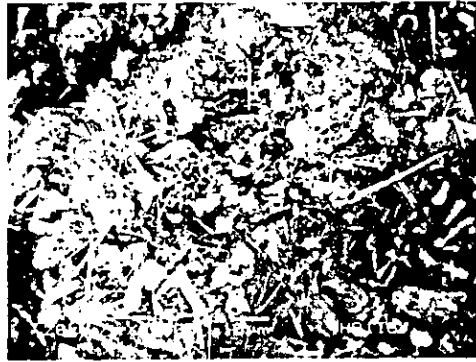


Figura 3.81. Micrografia donde se observa un aglomerado que presenta el crecimiento de fibras aisladas sobre su superficie.

Así mismo se observan cuerpos irregulares del orden de $32\mu\text{m}$ con una superficie rugosa y una composición elemental C, O, Mg, P y Ca El crecimiento de las fibras se presenta de varias formas; fibras delgadas del orden de $33\mu\text{m}$ de longitud por $0.9\mu\text{m}$ de diámetro en forma de ramilletes un poco desordenados (figura 3.82) y una composición de C, O, Mg, P y Ca; fibras gruesas del orden de $21\mu\text{m}$ longitud y 3.3μ de diámetro y una composición elemental de C, O, Mg, P y Ca (figura 3.83), fibras de menos de $5\mu\text{m}$ de longitud que se muestran en la figura 3.84 y gran cantidad de fibras creciendo en forma independiente.



Figura 3.82. Micrografia de cristales en forma de agujas creciendo en forma desordenada en la superficie de un aglomerado.

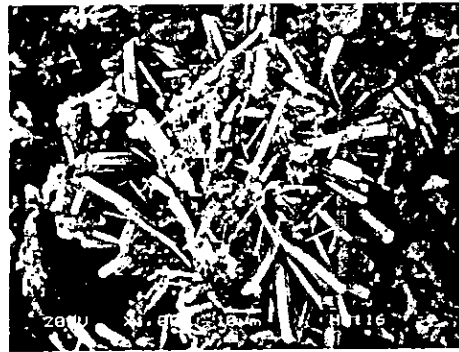


Figura 3.83. Cristales creciendo en forma de aglomerados mostrando fibras empalmadas en su estructura.

En la tabla 3.11 se observa la composición elemental que presentan las diferentes morfologías conforme se aumenta el tiempo de reacción, al utilizar el análisis elemental por el método de energía dispersa de rayos-X se logró determinar la composición elemental de cada morfología, y así poder asociar un compuesto para cada una, usando como parámetros la relación Ca/P y el % en peso de cada elemento. Las partículas esféricas presenta una composición elemental que corresponde a fosfatos de calcio, tanto para las pequeñas fibras así como para la partícula de donde crecen, la morfología de los aglomerados con una razón Ca/P de 1.42 tienen una composición elemental parecida a un fosfato de calcio que lo podemos relacionar con la whitlockita, ya que la Ca/P teórica de ésta es de 1.5. De igual manera las estructuras laminares presentan una composición elemental que corresponde a otro fosfato de calcio con una razón Ca/P de 1.34 a 1.23 cercana a la de la monetita que es de 1, además tienen cantidades considerables de pequeños aglomerados sobre su superficie que probablemente son los causantes de la presencia de fósforo y de la elevación en la relación Ca/P. Las estructuras porosa y con forma de coral tienen grandes cantidades de O y Ca por lo cual se llega a la suposición que pertenecen a las morfologías de la portlandita, por otra parte las estructuras irregulares son una conjunción de varias de las morfologías antes descritas. En este caso se tienen dos tipos distintos de fibras las denominadas 1 tienen una composición perteneciente a un fosfato de calcio, éstas con una razón Ca/P de 1.56 a 1.64 por lo cual podemos suponer que pertenecen a la hidroxiapatita con Mg en su estructura, las fibras 2 obtenidas tienen una composición elemental con un alto contenido de C y de lo cual suponemos que pertenecen a cristales de carbonato de calcio.

Tabla 3.11

Composición de las muestras obtenidas a partir de óxido de calcio y brushita en condiciones estequiométricas [34].

MUESTRA		C (%peso)	O (%peso)	Mg (%peso)	P (%peso)	Ca (%peso)	RAZON Ca/P
HB-111	p. esféricas.	22.63	38.47	1.25	11.05	18.90	1.32
	Aglomerados.	13.97	37.19	1.29	15.05	27.68	1.42
	e. laminares.	11.63	42.50	0.93	15.51	26.90	1.34
	Fibras.	19.22	43.57	0.38	11.79	24.02	1.57
HB-112	p. esféricas.	22.63	38.47	1.25	11.05	18.90	1.32
	Coral.	16.44	39.97	0.65	12.57	27.83	1.71
	Fibras 1.	16.74	41.56	0.72	12.37	26.57	1.66
	esf. Deformes	8.59	49.25	0.75	11.94	28.80	1.86
HB-113	e. irregulares.	11.63	42.50	0.93	15.51	26.90	1.34
	Aglomerados.	9.35	41.54	1.43	16.36	26.96	1.27
	e. porosas.	8.30	50.76	2.33	14.13	23.39	1.28
	Fibras 1.	10.89	37.04	0.88	15.53	33.12	1.64
	Fibras 2.	19.50	31.29	0.66	9.50	32.33	2.63
HB-114	Aglomerados.	9.74	50.34	1.08	13.42	25.42	1.46
	Prismas.	6.42	47.72	1.71	16.36	27.78	1.31
	Fibras 1.	19.02	45.04	0.35	11.77	23.82	1.56
	Fibras 2.	40.75	38.30	0.31	6.15	11.31	1.42
HB-115	e. irregulares.	21.73	22.19	0.32	10.87	43.22	3.07
	e. laminares.	14.30	43.66	1.16	15.00	25.09	1.29
	Aglomerados.	14.87	51.55	1.28	4.42	27.08	4.74
	Fibras 1.	15.22	51.84	0.61	10.51	21.46	1.58
	Fibras 2.	16.52	51.90	0.14	0.84	30.28	27.86
HB-116	e. laminares.	12.31	53.64	0.52	12.93	20.60	1.23
	Aglomerados.	9.29	36.60	0.94	17.80	35.37	1.54
	Fibras 1.	16.11	44.44	0.76	12.48	26.21	1.62
	e. irregulares.	21.73	22.19	0.32	10.87	43.22	3.07

3.5.2. CARACTERIZACION POR DIFRACCION DE RAYOS X (DRX).

Con el análisis de las muestras a través de DRX se conocen las fases y los cambios existentes en ellas; los espectros correspondientes a esta serie se observan en la figura 3.86.

En la muestra HB-111 se encontraron 5 fases cristalinas que corresponden a la portlandita (debido a la hidratación del óxido de calcio), monetita, whitlockita, hidroxiapatita de baja cristalinidad y calcita. En la muestra HB-112 aumenta la intensidad de los picos de portlandita, hidroxiapatita y calcita, la monetita decrece y la whitlockita permanece constante. En la muestra HB-113 aumenta la intensidad de la hidroxiapatita, en el caso de la monetita se

observa un crecimiento preferencial hacia uno de sus ejes; las fases de portlandita, whitlockita y calcita decrecen.

La muestra HB-114 tiene un incremento en las fases de hidroxiapatita, whitlockita y calcita; la monetita se sigue observando con crecimiento preferencial, y la fase de portlandita disminuye. En la muestra HB-115 las fases de hidroxiapatita, whitlockita y calcita aumentan, y las fases de portlandita y monetita disminuyen. En la muestra HB-116 se aprecia la mayor intensidad en los picos que corresponden a la fase de Hidroxiapatita como se observa en la figura 3.87, las fases de portlandita, monetita y calcita se incrementan, y la fase de whitlockita tiene una disminución.

Los cambios observados en los picos de la monetita son debido a las condiciones de proceso ya que los cristales sufren cambios en sus estructuras y tienen crecimientos preferenciales hacia distintos ejes cristalinos lo que provoca el crecimiento y la disminución de los a 26.5 grados 2θ .

Tabla 3.12
Fases cristalinas encontradas en las muestras obtenidas a partir de CaO y $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en condiciones estequiométricas [35].

FASE CRISTALINA	MUESTRA					
	HB-111	HB-112	HB-113	HB-114	HB-115	HB-116
Hidroxiapatita.	X	X	X	X	X	X
Calcita.	X	X	X	X	X	X
Monetita.	X	X	X	X	X	X
Whitlockita.	X	X	X	X	X	X
Portlandita.	X	X	X	X	X	X

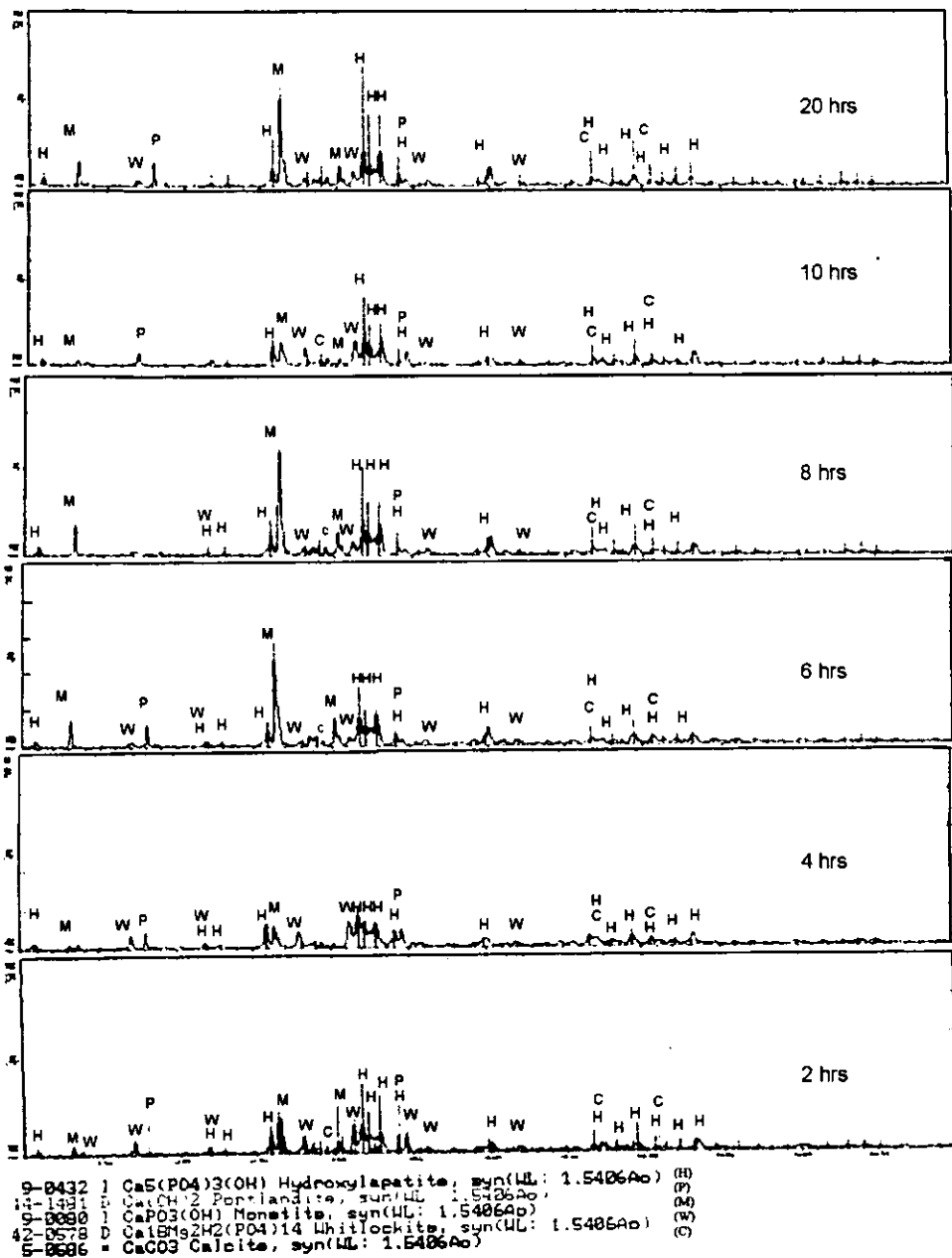
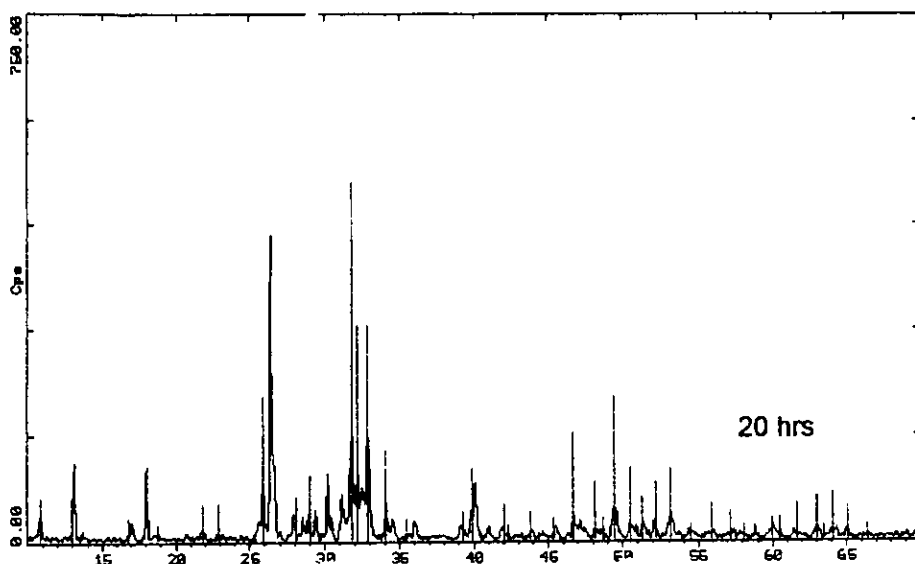


Figura 3.86 espectros de difracción de rayos X donde se observan los cambios que ocurren en las muestras conforme se aumentan los tiempos de reacción [35].



9-0432 1 Ca₅(PO₄)₃(OH) Hydroxylapatite, syn(ML: 1.5406 Å)

Figura 3.87. Difractograma de la muestra HB-116 donde se observaron las mejores características por difracción de rayos X [35].

3.5.3. CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADAS DE FOURIER (FTIR).

En la figura 3.85 se muestran los espectros de las muestras HB-111, HB-112, HB-113, HB114, HB-115 y HB-116 tratadas a diferentes intervalos de tiempo donde se observan los enlaces con una vibración de alargamiento a $3695-3696\text{ cm}^{-1}$, $3640-3641\text{ cm}^{-1}$ y $3569-3573\text{ cm}^{-1}$ que corresponden al enlace O-H de la portlandita debido a la hidratación del oxido de calcio, las bandas a $3431-3433\text{ cm}^{-1}$ y $1634-1637\text{ cm}^{-1}$ provocadas por los modos de vibración por alargamiento corresponden a los enlaces característicos del agua, los modos de vibración por alargamiento a $2925-2926\text{ cm}^{-1}$ indican la presencia de monetita debido a la perdida de agua de la brushita, las bandas a $2362-2365\text{ cm}^{-1}$ son provocadas por alargamiento de los enlaces C-O, las bandas por alargamiento a $1421-1423\text{ cm}^{-1}$ y las provocadas por flexión a

876-898 cm^{-1} son consecuencia de la presencia del ion carbonato debido a que no fue completa la transformación del carbonato a oxido en la materia prima, las bandas de los modos de vibración por flexión a 1040-1047 cm^{-1} , 603-609 cm^{-1} , 566-568 cm^{-1} y 469-473 cm^{-1} corresponden al ion PO_4^{-2} de la Hidroxiapatita.

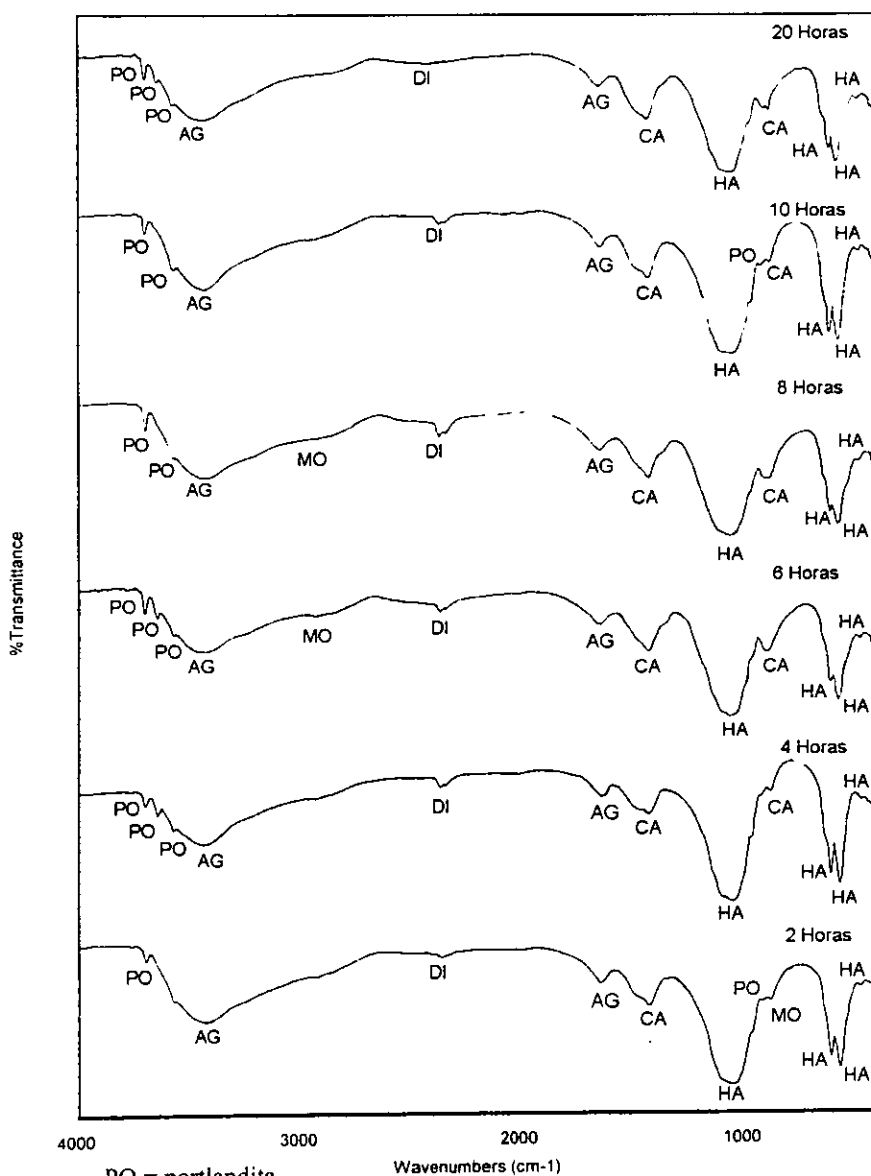
Los cambios en los espectros son debido a la aparición de otras bandas pertenecientes a la portlandita.

La tabla 3.13 indica las longitudes de onda correspondientes a los distintos modos de vibración encontrados.

Tabla 3.13

Longitudes de onda en cm^{-1} correspondientes a los distintos modos de vibración característicos de los enlaces encontrados en las muestras en condiciones estequiométricas [28,36].

CaO	Brushita	HAp	HB-111	HB-112	HB-113	HB-114	HB-115	HB-116
3934	3542	2080	3695	3695	3696	3696	3695	3695
3872	3488	1994		3641	3641			
3720	3291	1454		3571	3568	3573	3570	3569
3641	3165	1427	3431	3433	3432	3431	3432	3433
3367	2362	1120			2925	2926		
1644	1721	1028	2365	2363	2364	2362	2363	2381
1418	1649	999	1637	1634	1634	1637	1634	1635
1140	1215	964	1421	1421	1421	1421	1421	1423
992	1136	875	1040	1040	1047	1044	1041	1043
877	1065	633	876	876	896	898	876	878
731	988	614	604	604	609	603	604	603
	874	565	566	566	568	568	566	568
	793,663,5 78,528		472	469	471	473	471	471



PO = portlandita
 AG = agua
 DI = dióxido de carbono
 MO = monetita
 CA = calcita
 HA = hidroxiapatita

Figura 3.88. Espectros de infrarrojo donde se muestran las bandas características de los compuestos encontrados en las muestras tratadas a diferentes tiempo de reacción

3.5.4 DISCUSION PRELIMINAR.

El tiempo de reacción es un factor importante en la síntesis de hidroxiapatita a partir de óxido de calcio ya que se pudo apreciar que las características del producto mejoraron conforme éste aumentaba. En la muestra a 20 horas se observó la mayor cantidad de fibras de hidroxiapatita, así mismo se encontraron estructuras en forma de aglomerados, prismas, etc., disminuyeron. En difracción de rayos X, al aumentar el tiempo, el pico de hidroxiapatita que se encuentra en el ángulo 2θ de 30 grados se incrementa, mientras que el crecimiento de los picos correspondientes a las fases de portlandita, monetita, whitlockita y calcita muestran un comportamiento irregular. Por otra parte, en espectroscopia infrarroja los cambios no son muy notorios ya que se presentan las mismas bandas en todas las muestras, sobresaliendo aquellas a $1039-1047\text{ cm}^{-1}$, $604-609\text{ cm}^{-1}$ y $565-567\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a los enlaces del ion fosfato, característico de la hidroxiapatita.

3.6. CARACTERIZACION DE HIDROXIAPATITA OBTENIDA BAJO CONDICIONES DE EXCESO DE OXIDO DE CALCIO.

3.6.1. CARACTERIZACION POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO DE BAJO VACIO (SEM-LV).

En la muestra HB-117 se observan estructuras del orden de 8μ a $42\mu\text{m}$ conformadas por cuerpos laminares (figura 3.89) con una composición de C, O, Mg P y Ca que corresponde a un fosfato de calcio, la siguiente morfología encontrada fueron aglomerados constituidos por partículas del orden de $3\mu\text{m}$ y una composición elemental de, Mg, P C, O y Ca que por las cantidades de estos tres últimos se consideran cristales de algún carbonato de calcio, además sobre su superficie se puede percibir el crecimiento de pequeños cristales en forma de fibras como se muestra en la figura 3.90.



Figura 3.89. Micrografía que muestra estructuras compuestas por cuerpos laminares.

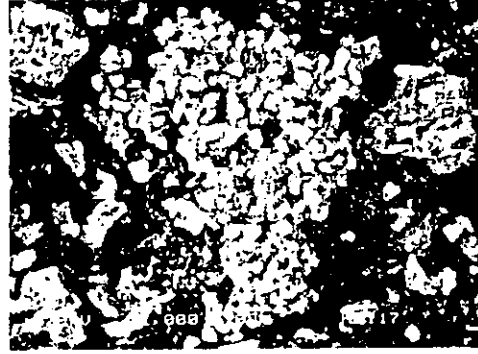


Figura 3.90. Aglomerado constituido por partículas donde se observa el crecimiento de cristales en forma de fibras.

Así mismo se observan partículas del orden de $85\mu\text{m}$ con una superficie bastante rugosa con el crecimiento de cristales pequeños en forma de fibras (figura 3.91) y una composición elemental de C, O, Mg P y Ca, estas dos morfologías se pueden relacionar con compuestos de fosfatos de calcio. Otra morfología que se identifica consiste en cristales con formas cúbicas (figura 3.92) del orden de $10\mu\text{m}$ con una composición de C, O, Mg P y Ca, por otra parte se identifican prismas del orden de $4\mu\text{m}$ y con una composición de C, O, Mg P y Ca se encuentran conformando aglomerados con fibras pequeñas en su superficie, estas morfologías geométricas se relacionan con un compuesto de carbonato de calcio.

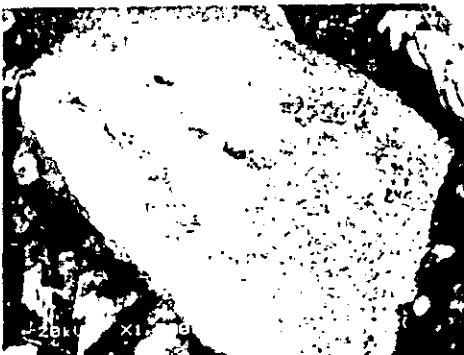


Figura 3.91. Micrografía de una estructura con una superficie rugosa donde se observa el crecimiento de pequeños cristales.

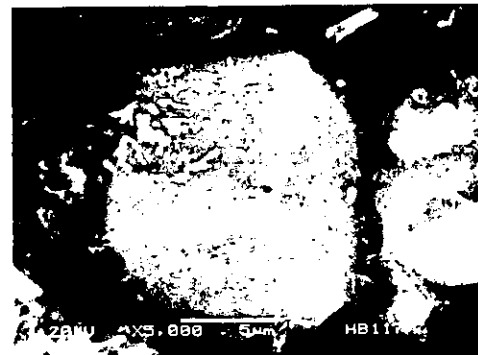


Figura 3.92. Acercamiento a un cristal cúbico con una estructura bien definida del orden de $10\mu\text{m}$.

El crecimiento de los cristales en forma de fibras es muy desordenado y con una longitud $16\mu\text{m}$ a $40\mu\text{m}$ y un diámetro de $1.7\mu\text{m}$ a $5.8\mu\text{m}$ como se muestra en la figura 3.93, donde es posible notar el crecimiento de fibras de menor tamaño, este tipo de cristales tienen una composición semejante a un fosfato de calcio.

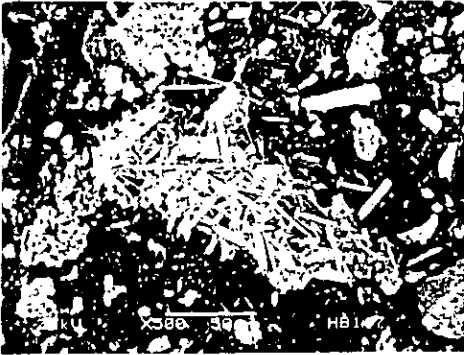


Figura 3.93. Crecimiento de cristales empalmados formando cadenas de $200\mu\text{m}$ de longitud.

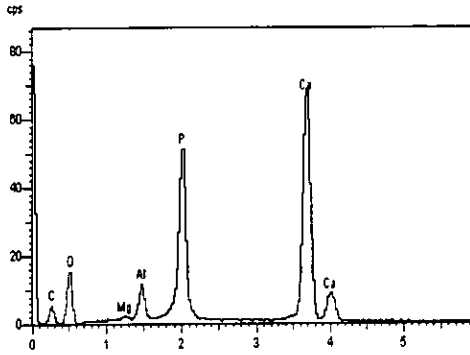


Figura 3.94. EDS característico de las fibras encontradas en la muestra HB-117 [34].

La muestra HB-118 contiene una mayor cantidad de estructuras del orden de $100\mu\text{m}$ constituidas por cuerpos laminares con una composición elemental C, O, Mg P y Ca, estructuras del orden de $80\mu\text{m}$ a $200\mu\text{m}$ en las cuales se observa una superficie rugosa cuya composición es C, O, Mg P y Ca, y adicionalmente se nota el crecimiento de cristales en forma de puntas de flecha (figura 3.95) del orden de $1\mu\text{m}$ a $8\mu\text{m}$ y $3\mu\text{m}$ de diámetro con una composición de C, O, Mg P y Ca. Otras morfologías que se identifican son aglomerados formados por partículas del orden de $3\mu\text{m}$ a $31\mu\text{m}$ (figura 3.96) cuya composición elemental es C, O, Mg P y Ca, y aglomerados conformados por prismas.

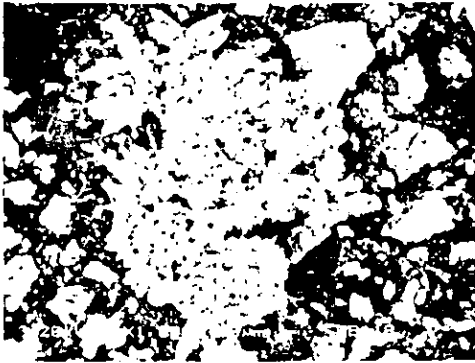


Figura 3.95. Cristales de longitud pequeña y un diámetro grande que terminan con una forma puntiaguda que dan la apariencia de puntas de flecha



Figura 3.96. Micrografía de un aglomerado conformado por partículas de diferentes morfologías.

El crecimiento de los cristales es sobre las estructuras laminares (figura 3.97), las fibras tienen una longitud de $10\ \mu\text{m}$ a $20\ \mu\text{m}$ y un diámetro de $0.6\ \mu\text{m}$ a $1.2\ \mu\text{m}$ con una composición elemental de C, O, Mg P y Ca, además es posible notar la presencia de fibras mas pequeñas como se muestra en la figura 3.98.

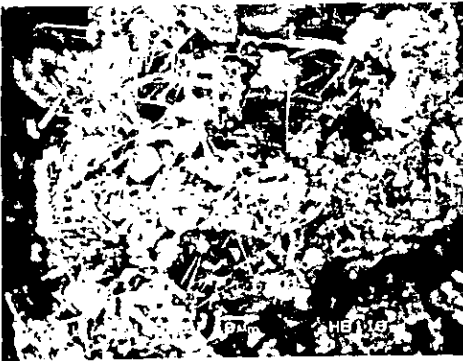


Figura 3.97. Acercamiento a una estructura laminar don de se observa el crecimiento de fibras en su superficie.

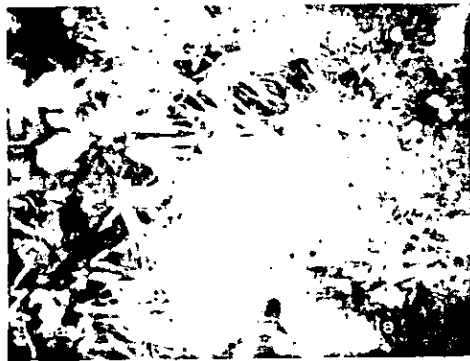


Figura 3.98. Micrografía donde se percibe el crecimiento de pequeños cristales menores a $5\ \mu\text{m}$ de longitud.

Para el caso de la muestra HB-119 las morfologías que se observaron fueron cuerpos del orden de $5\mu\text{m}$ a $80\mu\text{m}$ formados por estructuras laminares (figura 3.99) con una composición de C, O, Mg P y Ca, donde en su superficie se aprecia el crecimiento de fibras del orden de $10\mu\text{m}$ de longitud y $1.3\mu\text{m}$ de diámetro. Otra morfología pertenece a aglomerados conformados por partículas del orden de $1\mu\text{m}$ a $4.6\mu\text{m}$ y una composición elemental de C, O, Mg P y Ca, además sobre este tipo de morfologías se puede observar el crecimiento de cristales incrustados en el aglomerado como se observa en la figura 3.100 que tiene una composición elemental de C, O, Mg P y Ca.



Figura 3.99. Micrografía de un aglomerado del orden de $80\mu\text{m}$ conformado por cuerpos laminares donde se observa el crecimiento de fibras.



Figura 3.100 Acercamiento a una zona donde se puede observar el crecimiento de cristales dentro de la superficie del aglomerado.

También se observan cristales en forma de punta de flecha de menos de $3\mu\text{m}$ con una composición elemental de C, O, Mg P y Ca, el crecimiento de prismas en este caso es esporádico y se presenta en forma de aglomerados del orden de $25\mu\text{m}$. El crecimiento de fibras del orden de $8\mu\text{m}$ a $58\mu\text{m}$ de longitud y de $2\mu\text{m}$ a $3.5\mu\text{m}$ de diámetro (figura 3.101) es en forma aleatoria y formando grupos teniendo una composición elemental de C, O, Mg P y Ca. Por otra parte las fibras pequeñas de menos de $5\mu\text{m}$ no se observaron.



Figura 3.101. Micrografía del crecimiento irregular que presentan las fibras.

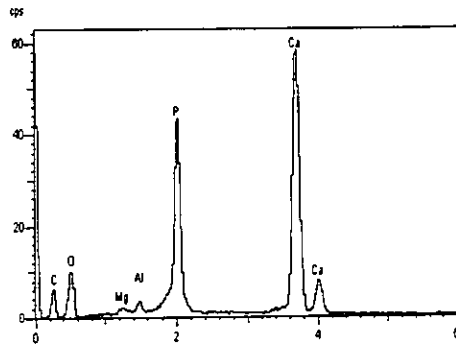


Figura 3.102. EDS característico de las fibras encontradas en la muestra HB-119 [34].

En la muestra HB-120 se observan pocas morfologías que en su mayoría son estructuras del orden de $17\mu\text{m}$ a $37\mu\text{m}$ constituidas por cuerpos laminares, como se muestra en la figura 3.103, de composición elemental C, O, Mg P y Ca, la presencia de pocos aglomerados del orden de $10\mu\text{m}$ a $40\mu\text{m}$ de composición elemental C, O, Mg P y Ca, además se observa el pobre crecimiento de fibras del orden de $3.8\mu\text{m}$ a $41\mu\text{m}$ de largo y de $3\mu\text{m}$ a $9\mu\text{m}$ de diámetro, como se muestra en la figura 3.104, con una composición elemental de C, O, Mg P y Ca.



Figura 3.103. Micrografía de partículas conformadas por estructuras laminares que es la mas abundante de la muestra.

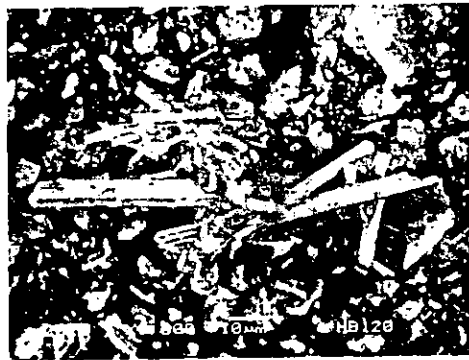


Figura 3.104. Micrografía que muestra el escaso crecimiento de fibras.

La muestra HB-121 como se observa en la figura 3.105 tiene pocas estructuras como son cuerpos formados por partículas con forma laminar de composición elemental C, O, Mg P y Ca, el crecimiento esporádico de fibras con una composición de C, O, Mg P y Ca, y el crecimiento de cristales con formas geométricas no muy bien definidas (figura3.106) del orden de $5\mu\text{m}$ a $30\mu\text{m}$ con una composición elemental de C, O, Mg P y Ca.

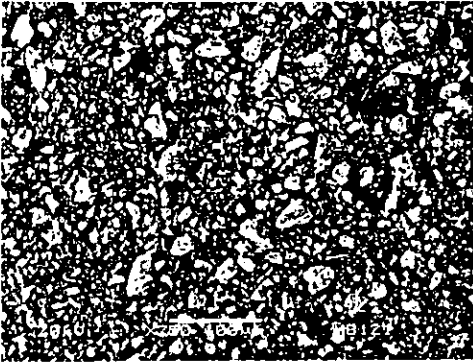


Figura 3.105. Micrografía que muestra en una forma general las morfologías presentes en la muestra HB-121.



Figura 3.106 Aglomerado constituido por partículas de diferentes formas y tamaños, algunos con una forma laminar.

En la tabla 3.14 se observa la composición elemental que presentan las diferentes morfologías, usando como parámetros la relación Ca/P y el % en peso de cada elemento podemos asociar un compuesto para cada una de las diferentes morfologías. Los cuerpos laminares muestran una composición elemental y una razón Ca/P que corresponden a un fosfato de calcio, el cual podemos relacionar con la monetita, la morfología que corresponde a los aglomerados tienen una razón Ca/P de alta con una composición elemental parecida a un carbonato de calcio que lo podemos relacionar con la calcita. Por otra parte las partículas rugosas presentan una composición elemental que corresponde a un fosfato de calcio que tiene una razón Ca/P que podemos relacionar con la whitlockita, además tienen cantidades considerables de pequeños cristales sobre su superficie que probablemente son fibras de otro fosfato de calcio. Las estructuras del cubo, p. de flechas y prismas tienen grandes cantidades de C, O y Ca por lo cual se llega a la suposición que pertenecen a las morfologías de la calcita. En este caso se tienen fibras con una composición elemental y una razón Ca/P parecida a un

fosfato de calcio, éste tipo de cristales además muestran una morfología hexagonal por lo cual suponemos que se tratan de fibras de hidroxiapatita con Mg en su estructura.

Tabla 3.14

Composición elemental de las muestras obtenidas generando un exceso de oxido de calcio [34].

MUESTRA		C (%peso)	O (%peso)	Mg (%peso)	P (%peso)	Ca (%peso)	RAZON Ca/P
HB-117	c. laminares.	11.22	47.40	0.46	15.68	25.23	1.24
	Aglomerados.	18.62	52.58	0.72	1.21	26.86	17.17
	p. rugosas.	10.51	44.82	0.66	14.43	29.58	1.58
	Cubo.	7.11	43.58	0.73	1.24	47.33	29.37
	Prismas.	18.62	52.58	0.72	1.21	26.86	17.17
	Fibras.	12.21	42.78	0.29	14.69	30.03	1.58
HB-118	c. laminares.	15.66	50.06	0.48	1.55	32.25	16.13
	p. rugosas.	10.51	44.82	0.66	14.43	29.58	1.58
	p. de flecha.	18.20	54.63	0.69	2.22	24.26	8.46
	Aglomerados.	6.69	46.21	0.41	1.56	45.14	22.28
	Fibras.	16.57	45.96	0.60	11.87	24.99	1.63
HB-119	c. laminares.	11.72	43.87	1.16	4.09	39.14	7.39
	Aglomerados.	13.69	47.93	0.93	2.71	34.74	9.88
	p. de flecha.	9.93	21.83		10.84	57.39	4.09
	Prismas.	29.84	44.56	1.24	9.07	15.29	1.30
	Fibras.	13.18	43.53	0.32	13.99	28.98	1.60
HB-120	c. laminares.	10.80	37.60	2.31	3.03	46.25	11.78
	Aglomerados.	13.69	47.93	0.93	2.71	34.74	9.88
	Fibras.	15.03	46.43	0.57	12.18	25.79	1.63
HB-121	c. laminares.	6.29	41.53	0.64	1.41	50.12	1.57
	Partículas.	17.14	48.16	0.48	1.46	32.74	1.74
	Fibras.	18.41	43.50	0.41	12.82	24.85	1.49

3.6.2. CARACTERIZACION POR DIFRACCION DE RAYOS X (DRX).

A partir de la difracción de rayos X se determino que las muestras obtenidas de un proceso hidrotérmal y aumentando la cantidad de oxido de calcio sufren cambios poco notorios que se observan en la figura 3.107, así en la muestra HB-117 es posible observar 5 fases cristalinas, que corresponde a la portlandita, monetita, whitlockita, hidroxiapatita y calcita. En la muestra HB-118 se observa el aumento en la intensidad de los picos de portlandita, la presencia de monetita disminuye, la whitlockita tiene un aumento en su intensidad al igual que la calcita, mientras que la intensidad de la hidroxiapatita disminuye. En

la muestra HB-119 el exceso de oxido de calcio sigue manifestándose como portlandita, la intensidad de la monetita aumenta considerablemente, mientras que la intensidad de la whitlockita aumenta ligeramente, la intensidad de los picos de la calcita disminuye en buena cantidad mientras que la intensidad de la hidroxapatita aumenta. En la muestra HB-120 las intensidades de los picos de difracción de la portlandita, monetita, whitlockita y calcita aumentan, mientras que la intensidad de la hidroxapatita se ve disminuida. Para el caso de la muestra HB-121 las intensidades de la portlandita, monetita, calcita e Hidroxapatita disminuyen, por otra parte la intensidad de la whitlockita es la única que aumenta pero en una proporción pequeña.

Mediante este análisis se observo que la muestra HB-117 es la que tiene las mayores intensidades en los picos de la hidroxapatita como se puede apreciar en la figura 3.108.

Tabla 3.15

Fases cristalinas encontradas en las muestras obtenidas al generar un exceso de CaO [35].

FASE CRISTALINA	MUESTRA				
	HB-117	HB-118	HB-119	HB-120	HB-121
hidroxapatita	X	X	X	X	X
Calcita	X	X	X	X	X
monetita	X	X	X	X	X
whitlockita	X	X	X	X	X
portlandita	X	X	X	X	X

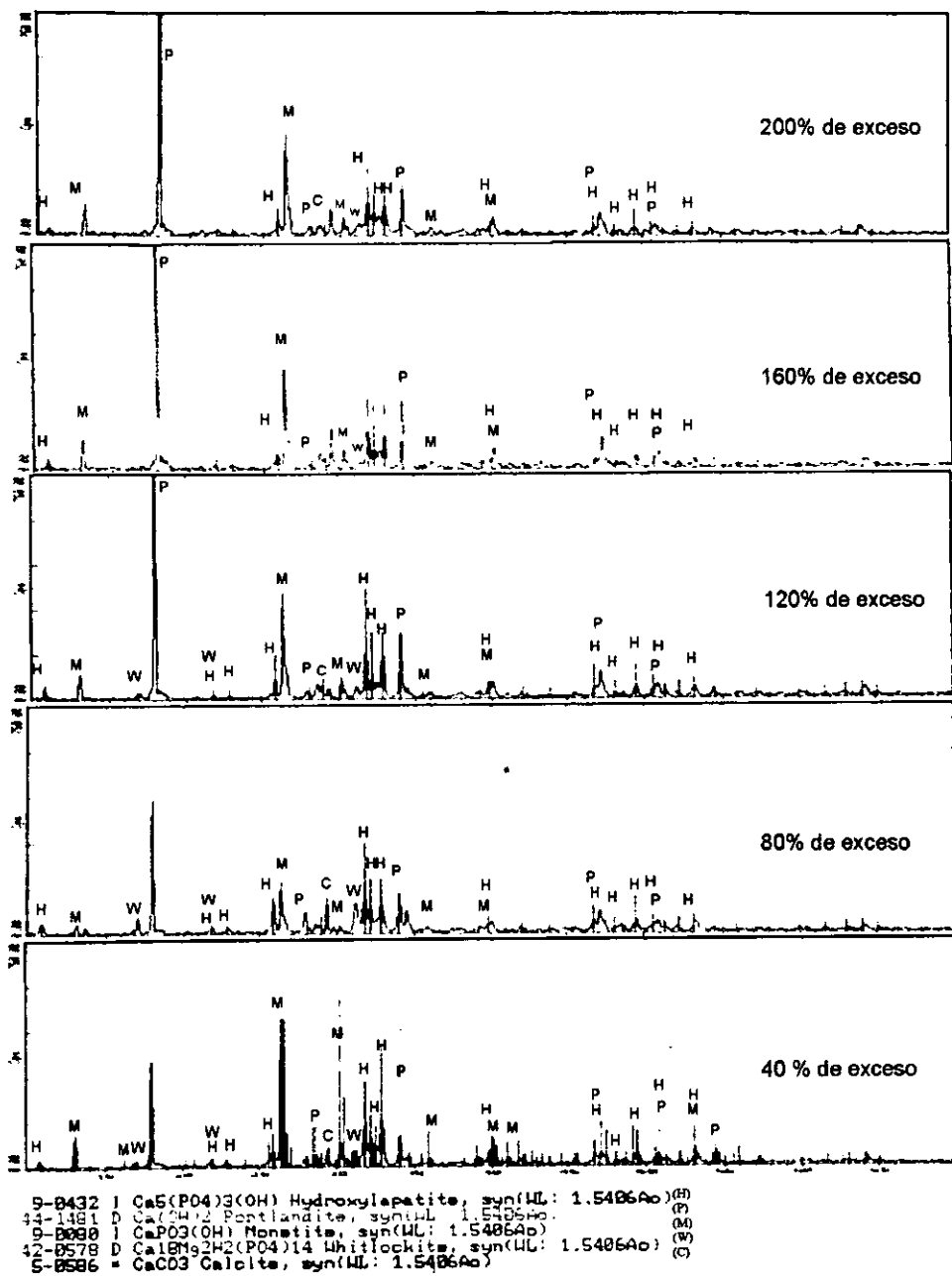


Figura 3.107. Espectros obtenidos por difracción de rayos X donde se muestra los cambios que se generan al agregar un exceso de óxido de calcio [35].

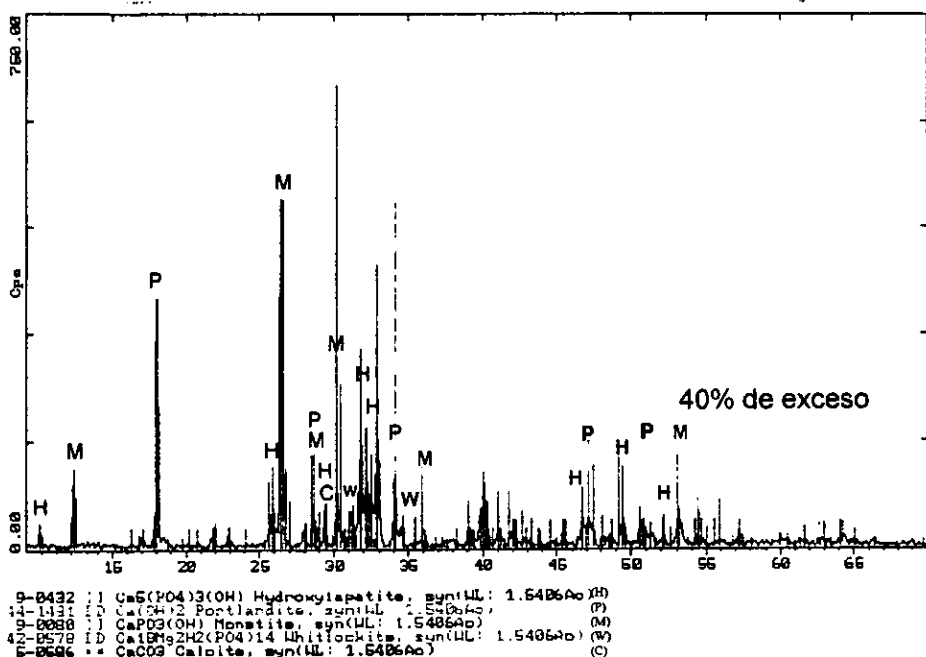


Figura 3.108. Difractograma donde se observan los picos mas intensos de la hidroxiapatita obtenidos al generar un exceso de oxido de calcio [35].

3.6.3. CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADAS DE FOURIER (FTIR).

Los espectros de infrarrojo producidos por las muestras HB-117, HB-118, HB-119, HB-120 y HB-121 (figura 3.109) se caracterizan por tener bandas a $3695-3696\text{ cm}^{-1}$, $3642-3644\text{ cm}^{-1}$ y $3570-3573\text{ cm}^{-1}$ producidas por los enlaces O-H característicos de la portlandita producida por la hidratación del oxido de calcio, los modos de vibración a $3432-3441$ y $1633-1634\text{ cm}^{-1}$ son características de agua, las vibraciones a 2924 cm^{-1} corresponden a la monetita. Las bandas a $2364-2376\text{ cm}^{-1}$ corresponden a los enlaces C-O característicos de CO_2 , las bandas a $1424-1430\text{ cm}^{-1}$, $875-876\text{ cm}^{-1}$ y $710-713\text{ cm}^{-1}$ pertenecen a los modos de vibración del ion carbonato perteneciente a la estrella de mar que no paso a la fase de oxido, las bandas

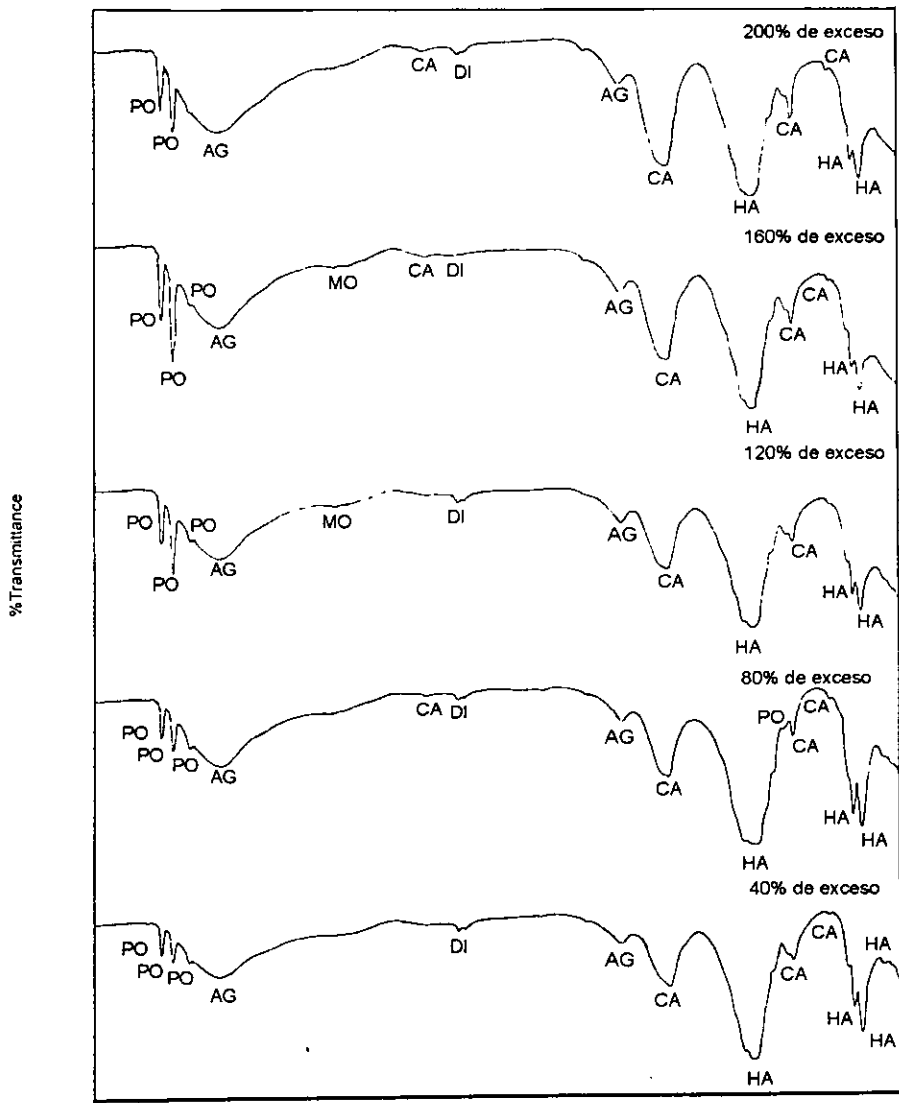
de absorción a $1040-1050\text{ cm}^{-1}$, $603-609\text{ cm}^{-1}$, $566-568\text{ cm}^{-1}$ y 468 cm^{-1} corresponden a los modos de vibración del ion fosfato característicos de la hidroxiapatita.

Las variaciones en los espectros es poca, y en todas las muestras se observan las mismas bandas como se muestra en la tabla 1, en las de oxido de calcio se percibe un aumento en su intensidad debido al exceso agregado en la síntesis, los picos de la hidroxiapatita se definen menos tendiendo a formar un solo pico.

Tabla 3.16

Longitudes de onda en cm^{-1} correspondientes a los distintos modos de vibración característicos de los enlaces encontrados en las muestras a las que se les genero un exceso de oxido de calcio [28,36].

CaO	Brushita	HAp	HB-117	HB-118	HB-119	HB-120	HB-121
3934	3542	2080	3696	3695	3695	3695	3696
3872	3488	1994	3642	3642	3643	3644	3644
3720	3291	1454	3570	3570	3570	3573	
3641	3165	1427	3432	3432	3433	3433	3441
3367	2362	1120			2924	2924	
1644	1721	1028	2364	2364	2369	2376	2364
1418	1649	999	1633	1633	1633	1633	1634
1140	1215	964	1424	1428	1428	1430	1429
992	1136	875	1042	1040	1050	1044	1048
877	1065	633	876	875	899	875	875
731	988	614	603	605	603	609	603
	874	565	568	566	568	568	568
	793,663,57 8,528		468				



4000 3000 2000 1000
 Wavenumbers (cm-1)

PO = portlandita
 AG = agua
 DI = dióxido de carbono
 MO = monetita
 CA = calcita
 HA = hidroxiapatita

Figura 3.109. Espectros obtenidos por espectroscopia infrarroja de las muestras producidas al generar un exceso de CaO donde se muestran las bandas características de los compuestos encontrados [28,36].

3.6.4. DISCUSION PRELIMINAR.

El resultado al generar un exceso de óxido de calcio es la disminución del crecimiento de las fibras de hidroxiapatita, dificultando su localización por microscopía de barrido, y las morfologías como fibras, aglomerados y prismas van desapareciendo hasta que predominan las estructuras de los precursores con pequeñas alteraciones en su superficie. En difracción de rayos X todos los picos de difracción de las distintas fases muestran un comportamiento irregular sobresaliendo un aumento en los picos de la calcita, mientras que al generar un exceso de 40% y 120% de CaO se encuentran los picos más intensos de la hidroxiapatita; de aquí se puede considerar que en 40% de exceso son las mejores condiciones ya que existe una menor cantidad de portlandita y de las otras fases. Por otro lado, en espectroscopia infrarroja se puede observar un importante crecimiento en la banda a 876 cm^{-1} que corresponde a la calcita.

3.7. CARACTERIZACION DE HIDROXIAPATITA POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION (TEM).

La caracterización por microscopía electrónica de transmisión se realizó en la muestra obtenida a partir de carbonato de calcio y brushita en condiciones estequiométricas con un tiempo de reacción de 20 horas, debido a que fue la muestra donde se observaron las mejores características de cristalinidad y homogeneidad de las fibras de fosfato de calcio, además fue la muestra donde se observaron la mayor cantidad de fibras de fosfato de calcio.

Para el análisis fue necesario moler la muestra hasta obtener un tamaño de partícula muy fino, se tomó una pequeña porción y fue disuelta en alcohol isopropílico y puesta por 10 minutos en el ultrasonido para obtener una dispersión homogénea, después con un capilar se tomó una gota que fue puesta en una rejilla de cobre previamente preparada. La rejilla se colocó en un portamuestras de doble inclinación para observar la muestra con una aceleración de voltaje de 200 kV, una longitud de cámara de 120 cm y una longitud de onda de 0.0251 Å.

Para este caso se estudiaron 2 morfologías, la primera fueron partículas del orden de 178 nm (figura 3.110a) identificándose como whitlockita a partir de la indexación del patrón de difracción obtenido en la dirección $[0\ 1\ 0]$ como se muestra en la figura 3.110b.

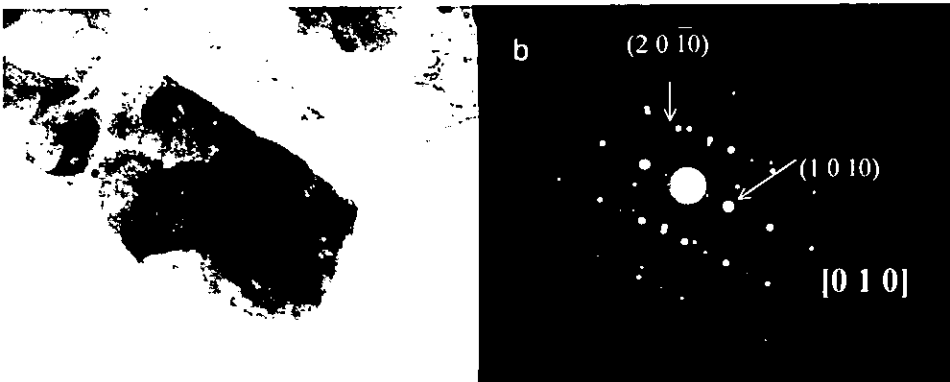


Figura 3.110. Micrografías obtenidas por TEM. a) Micrografía de campo claro de un cristal de whitlockita de 178nm. b) Patrón de difracción en la dirección $[0\ 1\ 0]$.

La segunda estructura analizada consiste en fibras del orden de 800nm de longitud y 160nm de diámetro (figuras 3.111a y 3.111d) que crecen en forma de ramilletes y que corresponden a la hidroxiapatita de acuerdo a la indexación de los patrones de difracción obtenidos de las fibras y que se muestran en las figuras 3.111b y 3.111c, siendo característicos de esta fase en las direcciones $[0\ 0\ 0\ 1]$ y $[1\bar{2}\bar{1}0]$. También se puede mencionar que las fibras de HAp encontradas son del orden de nanómetros, como se observa por TEM, hasta del orden de micras, observadas por SEM.

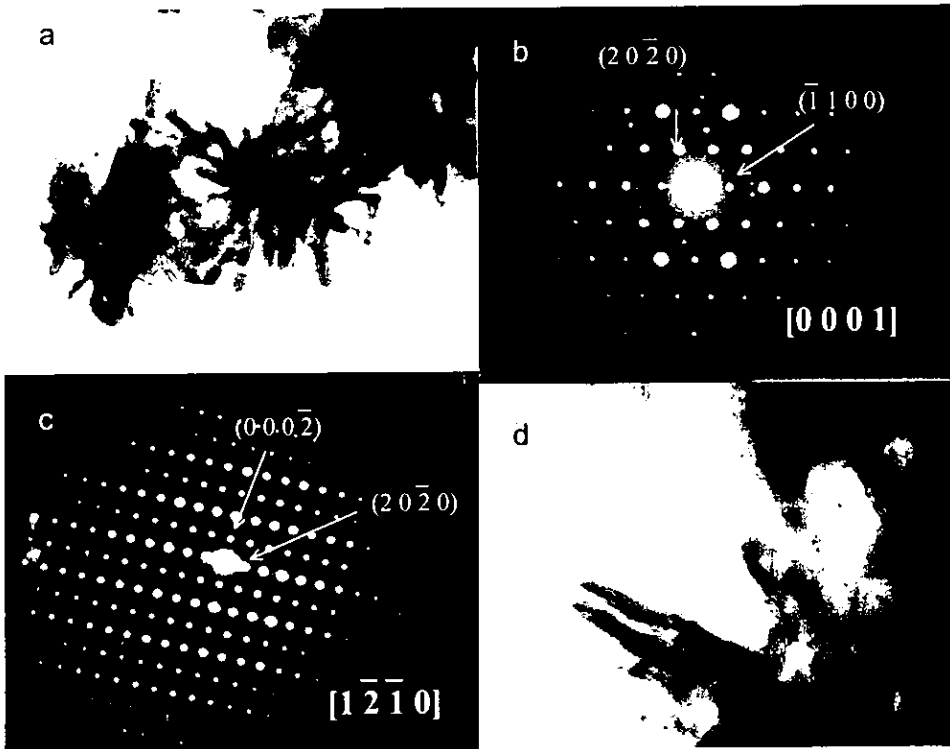


Figura 3.111. Micrografías obtenidas por TEM. a) y d) Micrografías de campo claro de fibras de hidroxiapatita en forma de ramilletes del orden de 800nm de longitud y 160nm de diámetro. b) y c) Patrones de difracción en las direcciones $[0\ 0\ 0\ 1]$ y $[1\bar{2}\bar{1}0]$.

4. CONCLUSIONES

Las características de los precursores, así como las condiciones de síntesis, juegan un rol muy importante en las propiedades finales del producto, por ello se consideró adecuado emplear un precursor con características microestructurales bien definidas, como es el caso de la *mellita Eduardobarrosi sp. nov.*, que proporciona el calcio necesario para la reacción, y otro precursor de fácil acceso y alta pureza como la brushita ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), que actúa como fuente de iones fosfato durante la síntesis de hidroxiapatita.

En todos los casos se logró sintetizar fibras de hidroxiapatita, con una relación Ca/P entre 1.23 y 1.67, así mismo se observa la presencia de precursor sin reaccionar y la generación de subproductos de reacción como la monentita, portlandita, calcita y whitlockita.

En la síntesis a partir de CaCO_3 y brushita en cantidades estequiométricas y con diferentes tiempos de reacción (2, 4, 6, 8, 10 y 20 horas) se observó que los cristales de hidroxiapatita fueron aumentando en cantidad y en relación Ca/P hasta 1.56 conforme aumentaba el tiempo de reacción, mientras que las morfologías correspondientes a las otras fases (prismas y aglomerados) fueron disminuyendo. La intensidad de los máximos de difracción para las fases también mostraron variaciones donde se pudo apreciar el incremento de la fase de hidroxiapatita hasta llegar a un valor máximo para 20 horas. Cabe mencionar que en general las mejores características se presentaron a 20 horas.

Al mantener constante la cantidad de brushita y generar excesos de CaCO_3 (40%, 80%, 120%, 160% y 200%) no se favoreció la producción de hidroxiapatita, pues el máximo de difracción de esta fase disminuye al aumentar la cantidad de calcita, y se observó la presencia de precursores y subproductos como calcita, monentita y whitlockita, mostrando las mejores características en un 40% de exceso, donde la intensidad de la fase de hidroxiapatita es máxima, y la mayor parte de los cristales crecieron con una relación Ca/P de 1.55 a 1.67, y una composición de Ca, P y O; sin embargo, la homogeneidad y cristalinidad del producto están por debajo de las obtenidas en condiciones estequiométricas.

Se puede considerar como una alternativa de estudio el intervalo entre las condiciones estequiométricas y un 40% de exceso de CaCO_3 , pues en ambos casos se obtienen buenas características del producto, como fibras de tamaño constante, homogeneidad en la composición elemental y buena cristalinidad.

Para el caso donde se utilizó brushita y óxido de calcio, ambos en condiciones estequiométricas, y con diferentes intervalos de tiempo (2, 4, 6, 8, 10 y 20 horas) se observó que al aumentar el tiempo de reacción se favorece la producción de hidroxiapatita, pues el mejor resultado se obtuvo a 20 horas, donde se observó la mayor cantidad de fibras por medio de microscopía, cuya composición elemental fue P, Ca, O y Mg, con una relación Ca/P de 1.62, sin embargo las fibras de hidroxiapatita no tienen el mismo grado de cristalinidad que en el caso donde se usó calcita y brushita, y son menos homogéneas pues se observan diferentes tipos de crecimientos, además de subproductos como monetita, portlandita, calcita y whitlockita con morfologías de prismas y aglomerados. La variación en los máximos de difracción también presentó un comportamiento favorable para la hidroxiapatita conforme aumentaba el tiempo de reacción, aunque el ensanchamiento de los picos fue mucho mayor que en el caso calcita-brushita.

Al generar un exceso de óxido de calcio y mantener constante la cantidad de brushita se inhibe el crecimiento de hidroxiapatita, mientras que la fase de portlandita se ve ampliamente favorecida y el resto de subproductos como monetita, calcita y whitlockita no sufren cambios significativos. Así, para el caso de 200% de exceso a partir de las cantidades estequiométricas, los cristales de hidroxiapatita tienen una pobre cristalinidad y una composición de C, O, Ca, P y Mg. Estos cristales se encuentran en muy pocas cantidades y tienen una relación Ca/P de 1.33.

En este caso, las mejores condiciones se presentaron con un 40% de exceso de óxido de calcio, donde se encuentran fibras con una razón Ca/P de 1.58 y la menor cantidad de monetita, portlandita, calcita y whitlockita, aunque el producto es de menor cristalinidad y menos homogéneo con respecto al obtenido de calcita-brushita.

De todo lo anterior se determinó que las mejores condiciones de reacción fueron a 20 horas, en condiciones estequiométricas de carbonato de calcio y brushita, donde se observó, por medio de microscopía electrónica de barrido, la mayor homogeneidad y cantidad de cristales en forma de fibras, con un tamaño de 25 μ m a 100 μ m de largo por 1 μ m a 10 μ m de diámetro, y algunos cristales de menos de 5 μ m de longitud, así como cantidades menores de monetita, calcita y whitlockita que fueron confirmadas por FTIR.

Además, los cristales presentaron un crecimiento uniforme y una buena cristalinidad, que fue confirmada por difracción de rayos X, donde se observa que el pico de difracción a 33

grados 2θ tiene el menor ensanchamiento y la mayor intensidad, que se relacionan con la cristalinidad y cantidad del producto.

La relación Ca/P es un factor importante en las características del producto y aunque la muestra obtenida en condiciones estequiométricas de carbonato de calcio y brushita a 20 horas de reacción tiene una razón Ca/P relativamente baja (1.56). Otro factor importante es la pureza del material ya que se observó que las fibras obtenidas a partir de óxido de calcio y brushita contienen $\pm 0.5\%$ peso de magnesio, mientras que en el caso de 20 horas con cantidades estequiométricas de brushita y calcita las fibras no presentan magnesio en su estructura, y éste se distribuye en el resto de las fases.

Con el objeto de mejorar las propiedades del producto obtenido, así como el grado de conversión de los reactivos, se puede estudiar el comportamiento de la síntesis al variar la cantidad de agua en el sistema y el pH del mismo, que son variables importantes.

Las fibras obtenidas de hidroxiapatita se pueden utilizar como biomateriales, formando piezas a las cuales se les puede brindar una porosidad determinada mediante un proceso de conformado y diversas técnicas adicionales, como son la electroforesis, adición de peróxido de hidrógeno al agua, etc, que implican un proceso extra en la elaboración de artículos cerámicos.

Otra aplicación que se le puede dar a las fibras es como material reforzante en la elaboración de materiales composites para así aumentar sus propiedades de bioactividad y biocompatibilidad de diversos materiales o para brindarle características diferentes a otro material y darle otro uso según las necesidades requeridas.

La producción de este tipo de materiales a partir de precursores como la mellita *Eduardobarrosoi* sp nov. representan una buena alternativa por ser una fuente de fácil acceso y que no daña al ambiente, como en el caso del coral, ya que no se extraen de su hábitat, sino que se encuentran como desecho sobre las playas.

REFERENCIAS

1. William F. Smith. Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales. Editorial McGraw Hill. Segunda edición, agosto 1993.
2. Joon Bu Park. Biomaterials Science and Engineering. Plenum Press. N.Y. 1984.
3. Ma. C. Piña Barba. Biocompatibilidad de Materiales. Revista mexicana de física. Junio 1999 45 suplemento 1. 105-111..
4. Biocerámicas Sintéticas. R. García Carrodeaguas. Centro de biomateriales. Universidad de la Habana. La Habana Cuba.
5. George Y. Onoda, jr. Ceramic Processing Before Firing. A Wiley-Interscience Publication.
6. Mel M. Schuartz. Handbook of Structural Ceramics. McGraw-Hill Inc. USA. 1992.
7. Mechanical and Physical Behaviour of Metallic and Ceramic Composites. S.I. Andersen, H. Lilhof. 9th Riso International Symposium on Metallurgy and Materials Science, 1988
8. S. K. Des, C.P. Bahard. High Performance Composites for the 1990's. A publication of TMS.
9. Toughened Composites. Symposium on Toughened Composites Sponsored by ASTM. ASTM Special Technical Publication 937.
10. Mineralogía Descriptiva
11. Miguel Angel Araiza Téllez, Caracterización ultraestructural de la Mellita Eduardobarrosoi Sp. Nov y la valoración in vivo de su capacidad como biomaterial, facultad de Odontología UNAM, 1994.
12. James A. Kents. Manual de Riegel de Química Industrial. Cía. Editorial Continental. México. 1984
13. Pierre Becker. Phosphates and Phosphoric Acid. Raw Materials, Technology and economics. 2nd. Edition. Edit Marcel Dekker Inc. N.Y. 1989
14. E. Bres, P. Hardouin. Calcium Phosphate materials. Fundamentals. Sauramps Médical. Montpellier. France. 1998.
15. Joaquin Mollfulleda. Minerales, descripción y clasificación. Ed. Omega s.a. primera edición Barcelona 1996.

16. Paul W. Brown and Brent Constant. Hydroxiapatite and Related Materials. Editors. C. R. C. Press. 1994.
17. Estudios por Difracción de Rayos X de Algunas Sustancias Iónicas en la Estructura de la Hidroxiapatita. L. Lazos, A. Heredia.. Departamento de Estado Solido UNAM. México.
18. Mueller-Mai C. M. Nanoapatite and Organoapatite Implants in Bone: Histology and Ultrastructure of the Interface. Journal of Biomedical Materials Research. (1995), Vol 29 :1 pags 9-18.
19. Masahiro Hirano. Preparation and Sintering of Hydroxyapatite Ceramics. Researchs and Development Center, Ceramics, Saitana.
20. M. Yoshimura and H. Suda. Hydrothermal Procesing of Hydroxylapatite: Past, Present and Future. Researchs Laboratory of Engineering Materials, Tokyo.
21. Notas del Curso de Microscopía Electrónica. Jose Reyes G. Curso de Microscopía Electrónica. ININ. Marzo del 2000 ININ.
22. M. J. Yacamán y J. Reyes. Microscopía Electrónica. Una Visión del Microcosmos. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. Fondo de cultura económica. México. 1995.
23. M. J. Yacamán, A. Gomez. Notas de Física. Publicación del Inst. de Física, UNAM, volumen 4 N° 4 1981
24. www.geocities.com/CapeCanaveral/Lab/1987/main.html
25. Notas del seminario de Microscopia Electrónica de Barrido de Bajo Vacío. Demetrio Mendoza. Microscopia Electrónica de Barrido de Bajo Vacío. ININ. Febrero del 2001 ININ.
26. D. B. Williams and C. B. Carter. Transmission Electron Microscopy. A Text Book for Materials Science. Plenum Press. N. Y. 1996
27. Salvador Galindo, Breve Introducción a la Espectroscopia, UAEM 1983.
28. H. W. Vander Marel and H. Beutelspacher. Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures. Elsevier Scientific Publishing Co. Netherlans. 1976
29. Beatriz M. Millan Malo. Difracción de rayos X por el método de Debije-Scherrer para detectar cambios dimensionales pequeños en la celda unidad de los cristales. UNAM. 1991

30. B. D. Cullity. Elements of X-ray Diffraction. Addison-Wesley Publishing Co. Inc. USA. 1967.
31. David W L Hukins. X-ray Diffraction by Disorderer and Orderer Systems. Pergamon Press, Great Britain. 1981.
32. www.icp.csic.es/cyted/Espania.html
33. Lourdes Castillo Granada. Notas de Apoyo y Cartas de Correlación para el Curso de Espectroscopía en el Infrarrojo. UNAM. FES Zaragoza. México. 1998.
34. EDS software isis riv 3.2 oxford.
35. Base de datos JCPDF, difractometro de rayos X SIEMES-d5000.
36. R. V. Santos and R. N. Clayton. The carbonate content in high-temperature apatite: an analytical method applied to apatite from the Jacuripanga alkaline complex. American Mineralogist. (1995) vol. 80 pag 336-344.