

00323

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

64



FACULTAD DE CIENCIAS

"ESTUDIO POR ESPECTROFOTOMETRIA INFRARROJA Y METODOS DE ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL DE LA HIDROXIAPATITA SINTETICA CON CONCENTRACION CALCIO - FOSFORO DE 1:57 EN DIFERENTES TEMPERATURAS Y PRESIONES"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
F I S I C O
P R E S E N T A :
ADRIAN RIVERA LEON



DIRECTOR DE TESIS: DR. RAMIRO GARCIA GARCIA



2003

A

FACULTAD DE CIENCIAS SECCION ESCOLAR



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
DE AYSÉN
AYSEN

DRA. MARÍA DE LOURDES ESTEVA PERALTA

Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a Usted que hemos revisado el trabajo escrito:

"Estudio por Espectrofotometría Infrarroja y Métodos de Análisis Térmico
Diferencial de la Hidroxiapatita Sintética con Concentración Calcio-Fos-
foro de 1.57 en Diferentes Temperaturas y Presiones"

realizado por Adrián Rivera León

con número de cuenta 9554303-7

quién cubrió los créditos de la carrera de Física

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario

Dr. Ramiro García García

Propietario

Dra. Susana Orozco Segovia

Propietario

Dra. Cristina Piña Barba

Suplente

M. en C. Luis Manuel León Rossano

Suplente

Dr. Eligio Orozco Mendoza

Susana Orozco Segovia

Luis Manuel León Rossano

Consejo Departamental de Física

Dra. Patricia Goldstein Menache

B

Agradecimientos

A toda mi familia

Al Dr. Ramiro Garcia Garcia

Y a todos mis compañeros en la facultad, en especial a rtt

Introducción.

La Hidroxiapatita (HA) es una de las cerámicas más importantes en la ciencia de materiales, ya que es la componente cuya mayor parte forma el esmalte dental del ser humano y, de los huesos. Por lo cual el estudio de las propiedades de la HA, debidas a la variación de temperatura y presión, son de gran interés en el campo de biomateriales.

En este trabajo se caracteriza la emisión de componentes de la HA sintética, al ser sometida a tratamiento térmico y de presión, mediante técnicas de análisis térmico (Análisis Térmico Gravimétrico, Calorimetría de Barrido Diferencial y Temperatura Programada de Desorción), Espectroscopía Infrarroja y Microscopía Electrónica. Por las técnicas de análisis térmico se obtiene que la muestra pierde masa con el aumento de temperatura, con la técnica de Espectroscopía Infrarroja se obtiene información sobre el tipo de materia que es emitida. Lo cual sugiere que las componentes emitidas están constituidas de Oxígeno e Hidrógeno (OH). Con la ayuda de la Microscopía Electrónica se obtiene la composición por elementos de la muestra, así como la información superficial.

El trabajo se desarrolla en los siguientes capítulos:

En el capítulo 1, se tratan los aspectos teóricos básicos y principios del funcionamiento del equipo y procedimiento experimental para el análisis térmico, mediante las técnicas de Análisis Térmico Gravimétrico (TGA), Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) y Temperatura Programada de Desorción (TPD). En la técnica TGA se calienta la muestra en una atmósfera de aire seco, para ver si hay cambios en el peso y por tanto variación en la cantidad de masa. En la técnica DSC se calienta la muestra y se observa la disminución en la absorción de calor con el aumento de temperatura. En la técnica TPD, se calienta la muestra en una atmósfera compuesta de un gas noble y lo que se observa es un cambio en la conductividad térmica del gas noble debido a la emisión gaseosa de la muestra.

En el capítulo 2, se tratan los aspectos teóricos básicos y principios del funcionamiento del equipo para el análisis por Espectroscopía Infrarroja y Microscopía Electrónica. Mediante la Espectroscopía Infrarroja se identifica que componentes de la muestra son emitidos debido al aumento de temperatura. La muestra se mezcla con Bromuro de Potasio que sirve como matriz, para luego ser compactada en una pastilla suficientemente delgada para ser transparente, posteriormente se introduce en un horno para ser sometida a tratamiento térmico, para después ser introducida en el espectrofotómetro. Con la ayuda de la Microscopía Electrónica se obtiene la composición por elementos de la HA y las imágenes de la superficie de la

muestra y su matriz compactadas de la misma forma que para Espectroscopía Infrarroja.

En el capítulo 3, se muestran las gráficas con sus descripciones respectivas como resultado de los experimentos realizados. También se muestran las imágenes de la superficie de las muestras usadas en Espectroscopía Infrarroja y Microscopía Electrónica obtenidas mediante el microscopio electrónico.

En el capítulo 4, se hace la discusión de los resultados derivados de las gráficas y se presentan las conclusiones de este trabajo.

INDICE

Capítulo 1

Aspectos teóricos, descripción de equipo y proceso experimental para análisis térmico.

- 1.1 Hidroxiapatita.
- 1.2 Aspectos termodinámicos
- 1.3 Análisis Térmico Gravimétrico
- 1.4 Calorimetría de Barrido Diferencial
- 1.5 Temperatura Programada de Desorción
- 1.6 Equipo y procedimiento experimental.

Capítulo 2

Aspectos teóricos, descripción de equipo y procedimiento experimental para análisis por Microscopía Electrónica y Espectroscopía Infrarroja.

- 2.1. Espectrometría Infrarroja
 - 2.1.1. Descripción de equipo de espectrometría infrarroja
 - 2.1.2. Procedimiento experimental
- 2.2. Microscopía Electrónica
 - 2.2.1. Teoría de operación del microscopio de barrido
 - 2.2.2. Procedimiento Experimental.

Capítulo 3

Resultados

Capítulo 4

Discusión y Conclusiones

4.1 Discusión

4.1.1 Análisis Termogravimétrico

4.1.2 Calorimetría de Barrido Diferencial

4.1.3 Temperatura Programada de Desorción

4.1.4 Espectroscopía Infrarroja

4.1.5 Microscopía electrónica

4.2 Conclusiones

4.3 Bibliografía

Capítulo I

1.1 Hidroxiapatita

La Hidroxiapatita (HA) es la componente más importante del esmalte dental del ser humano y también de los huesos de ahí su importancia en la ciencia de materiales (biomateriales). Los elementos que la componen son Calcio, Fósforo, Oxígeno e Hidrógeno, relacionados por la fórmula química: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Se puede tener diferentes tipos de Hidroxiapatita en relación a su concentración Calcio Fósforo (Ca/P), en este caso se estudio Hidroxiapatita con concentración de 1.57.

1.2 Aspectos termodinámicos.

La termodinámica permite utilizar métodos generales para el estudio y comprensión de los fenómenos físicos complejos. Un sistema termodinámico, es un sistema muy simple definido como macroscópicamente homogéneo, isotrópico, y no se toma en cuenta el tiempo, también que es bastante grande para que los efectos de superficie sean ignorados. Se puede ver como un conglomerado de un enorme número de electrones y núcleos atómicos, con una interacción muy compleja, pero con fuerzas bien definidas al cual se le aplica el principio de conservación de la energía y se supone está en equilibrio. Los únicos conceptos y magnitudes que intervienen en termodinámica son las propiedades macroscópicas de la materia que se pueden medir experimentalmente, de modo que se pueden conocer y relacionar estas propiedades. Dentro de estas magnitudes se encuentran, entre otras, la presión, P; el volumen, V; la temperatura, T; la energía, E; las cuales se emplean para especificar el estado de un sistema termodinámico, por lo cual, se denominan como variables o funciones de estado, ya que sus valores dependen solamente del estado del sistema termodinámico. Un aspecto importante de las funciones de estado, es que cuando se altera el estado de un sistema, la variación que experimenta cualquier función de estado depende solamente de los estados inicial y final del sistema.

La primera ley de la termodinámica establece que cualquier cambio en la energía interna de un sistema es la suma del calor Q, comunicado al sistema menos el trabajo W, realizado por el sistema:

$$\Delta E = Q - W$$

(1.2.1)



El hecho de que la energía interna sea una función de estado, tiene una utilidad inmediata en los estudios de procesos químicos. El valor de cambio de energía, ΔE , para una reacción química realizada a temperatura constante es una indicación cuantitativa de los valores relativos de las fuerzas de enlace y de las fuerzas intermoleculares de los reactivos y productos. Teniendo en cuenta la ecuación (1.2.1) y utilizando la expresión del trabajo mediante presión y volumen, se puede hallar el valor de ΔE para una reacción química puesto que:

$$dE = dQ - PdV \quad (1.2.2)$$

La variable energía no se puede medir directamente así que, se introduce una transformada de Legendre, que relaciona la energía y la entalpía.

La relación esquemática entre la energía (E) y la entalpía (H) es la siguiente:

$$E = E(S, V, N_1, N_2, N_3, \dots, N_r) \quad H = (S, P, N_1, N_2, N_3, \dots, N_r)$$

$$-P = \frac{\partial E}{\partial V} \quad V = \frac{\partial H}{\partial P}$$

$$H = E + PV \quad E = H - PV$$

Eliminando a E y V da:

$$H = (S, P, N_1, N_2, N_3, \dots, N_r)$$

Eliminando H y P da:

$$E = (S, V, N_1, N_2, N_3, \dots, N_r)$$

Donde S es la entropía, P la presión, V el volumen y las N_i ($i = 1, 2, 3, \dots, r$) son el número del tipo de partícula en el sistema.

$$H = E + PV \quad (1.2.3)$$

Algunas de las propiedades de la entalpía se pueden deducir hallando su diferencial dH a partir de la ecuación (1.2.3):

$$dH = dE + d(PV)$$

$$dH = dE + PdV + VdP \quad (1.2.4)$$

En el caso de procesos bajo presión constante, el término $VdP=0$, quedando la ecuación de la siguiente forma:

$$dH= dE+PdV \quad (1.2.5)$$

Sustituyendo la ecuación (1.2.2) en la ecuación anterior, se obtiene:

$$dH= dQ-PdV+PdV$$

Y finalmente:

$$dH= dQ \quad (1.2.6)$$

Esto nos lleva a que la variación de la entalpía es igual al calor absorbido, solamente cuando un proceso se realiza a presión constante. Para cualquier proceso a presión constante en que el sistema se desprende del calor, el valor de ΔH es un número negativo, y se llama proceso exotérmico. Por otra parte, si un sistema absorbe calor, el valor de ΔH es positivo y el proceso se dice que es endotérmico.

1.3 Análisis Térmico Gravimétrico.

El método térmico gravimétrico, consiste en tomar en cuenta los cambios de peso de una muestra en función de la temperatura o el tiempo, en presencia de una variedad de atmósferas controladas. La técnica es útil en situaciones donde se dan transformaciones que conllevan la absorción o liberación de gases de una muestra que está en una fase condensada. La muestra se sitúa en una charola de platino que se encuentra en el horno y está suspendida de una balanza de alta precisión, el horno posee una resistencia de baja masa térmica que puede ser enfriada o calentada rápidamente. Un termopar se encuentra cercano a la charola sin entrar en contacto con ella para llevar el registro de la temperatura dentro del horno. La balanza está compensada electrónicamente de modo que la cazueta no se mueva cuando la muestra gane ó pierda peso.

Las muestras se someten a una velocidad de calentamiento en un intervalo de temperatura que puede ir desde temperatura ambiente hasta 1000 °C. En el analizador se emplea un flujo de gas, el cual mantiene a la muestra en una atmósfera inerte, reductora u oxidante según sea el caso, que arrastra los productos volátiles de las distintas reacciones que presente la muestra debido al tratamiento térmico. El flujo del gas es casi laminar, por lo que no afecta las mediciones al provocar movimiento de la charola. El flujo de gas, bajo y constante también sirve para evitar que los productos reaccionen ó se impregnen en las paredes del Analizador.

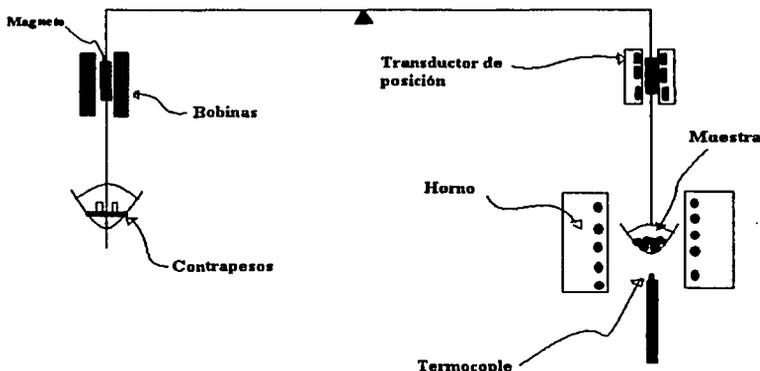


Fig. 1 Diagrama esquemático del analizador termogravimétrico

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.4 Calorimetría de Barrido Diferencial.

La calorimetría de barrido diferencial, CBD, es un método que permite la medición directa y precisa de distintos parámetros termodinámicos, como la entalpía, la entropía, la temperatura máxima y la capacidad calorífica, así como la obtención de información respectiva a mecanismos de transiciones dependientes de la temperatura.

Existen dos tipos de calorímetros de barrido diferencial; el de compensación de potencia y el de flujo de energía. El principio de operación de la CBD para el caso de la calorimetría de compensación de potencia es el siguiente: en el instrumento se encuentran dos celdas idénticas; en la primera se sitúa un crisol de aluminio, en el cual, se introduce la muestra bajo investigación, mientras que la segunda celda sirve como referencia, por lo que se coloca un crisol de aluminio vacío. Ambas celdas son calentadas por flujos de calor similares y constantes, si las dos muestras presentan propiedades termodinámicas idénticas, la temperatura dentro de las celdas cambiara idénticamente, lo que da origen a la señal conocida como línea base que en condiciones ideales, a lo largo de todo el intervalo de temperatura del tratamiento, se presentará como una línea recta. Por otro lado, si las dos muestras difieren en dichas propiedades, surgirá una diferencia de temperatura entre ambas.

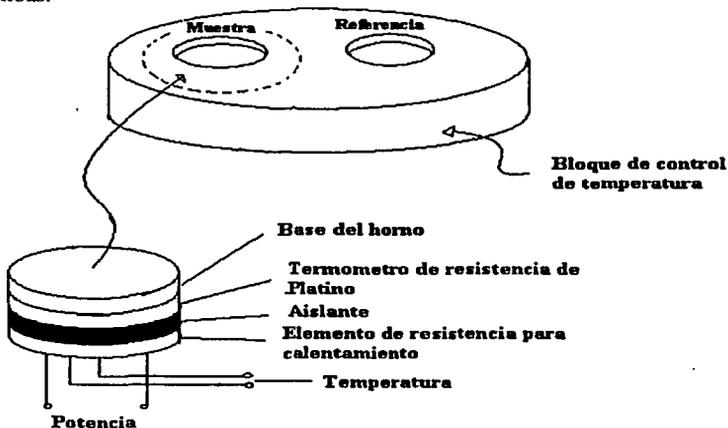


Fig. 2 Diagrama esquemático de un calorímetro de barrido diferencial.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En ese instante, un sistema electrónico cambia el régimen de calentamiento de las celdas de forma que las temperaturas entre estas se igualen. El valor del flujo de calor adicional requerido para esta compensación de temperatura, es transformado mediante un juego de termopares en una señal eléctrica, que es medida por el calorímetro en mW y graficada contra la temperatura para obtener así una curva termoanalítica, que refleja la diferencia de las propiedades entre la muestra bajo investigación y la referencia. Esto significa que existe un cambio de la energía interna de la muestra durante el intervalo de temperatura en que se aprecia dicho proceso.

En el caso de la calorimetría de barrido diferencial mediante flujo de calor, sólo existe una sola celda de calentamiento, en la cual se introducen ambos crisoles. El instrumento tiene instalado un programa de computo, que convierte la diferencia de voltaje obtenida a partir del termopar, que anteriormente había sido amplificada, en energía por unidad de tiempo, en este caso por miliwatts (mW), que es graficada contra la temperatura hasta la cual se realizó el análisis. Esta técnica fue la empleada en el presente trabajo teniendo el instrumento una sensibilidad de $10 \mu\text{W}$.

Existen dos tipos de curvas termoanalíticas, exotérmicas y endotérmicas, ambos procesos se representan como picos en el termograma con una temperatura máxima de la transición que están caracterizando. Así mismo, existen también otras propiedades termodinámicas que no se presentan como picos. Estas originan un cambio de la línea base o un cambio de pendiente. Así es posible caracterizar transiciones vítreas y la capacidad calorífica de un compuesto.

El analizador térmico permite obtener distintos parámetros termodinámicos experimentalmente, como la capacidad calorífica y la entalpía. A continuación se presenta una ecuación para obtener la constante de celda del instrumento, a partir de la cuál, se puede obtener una ecuación, para la obtención de la entalpía de un compuesto. La ecuación para obtener la constante de celda del Manual de Operación del Calorímetro de flujo de energía es la siguiente:

$$E = \frac{(\Delta H)m}{60AB\Delta Q_s} \quad (1.4.1)$$

donde E es la constante de celda, ΔH es la entalpía por unidad de masa (Joule/gramos), m es la masa de la muestra (mg), A es el área bajo la curva del termograma (cm^2), B corresponde a los valores sobre el eje de las abscisas (min/cm) y ΔQ_s a los valores sobre el eje de las ordenadas (mW/cm).

Como se observa, el poder trabajar con centímetros presupone la utilización de una impresión del termograma sobre la cual realizar las medidas. Para simplificar este procedimiento, se empleo el programa Origin 6.0, mediante el cual se obtiene el área bajo la curva en [mW°C], pero esto provoca los siguientes cambios en la ecuación (1.4.1).

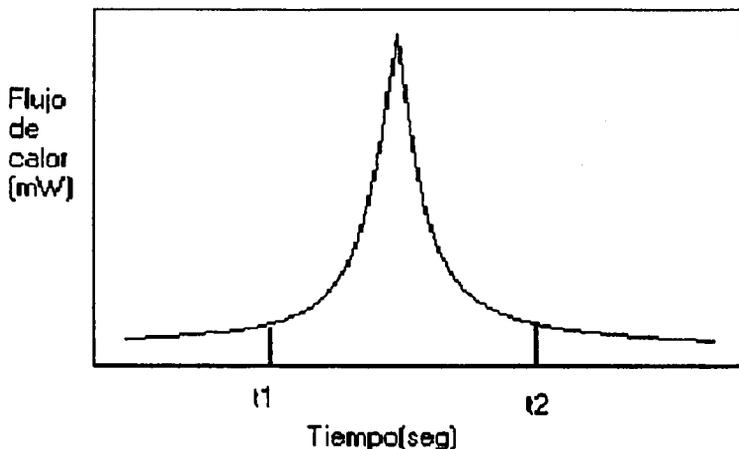


Fig. 3 Termograma

Como se muestra en la figura 3, se tiene un termograma de determinados valores de q' (q es el calor, q' es la derivada de q o el flujo de calor) en función del tiempo " t ", donde:

$$q' = \frac{\Delta q}{\Delta t} \text{ se mide en [mWatts]} \quad (1.4.2)$$

de ahí que la entalpía pueda ser medida a partir de la siguiente integral,

$$\Delta H = \int q' dt \text{ entre } t_1 \text{ y } t_2 \quad (1.4.3)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Cuando se realiza un análisis de calorimetría de barrido diferencial la muestra se somete a una velocidad de calentamiento específica (v), el cual se especifica en [$^{\circ}\text{C}/\text{seg}$], esto es cambio de temperatura (T) sobre tiempo (t)

$$v = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{dT}{dt} \quad (1.4.4)$$

del cual se obtiene,

$$dt = \frac{1}{v} dT \quad (1.4.5)$$

sustituyendo (1.4.5) en (1.4.3) se llega a,

$$\Delta H = \frac{1}{v} \int q' dT \quad \text{entre } T_1 \text{ y } T_2 \quad (1.4.6)$$

ahora los límites de integración son $T_1 = T(t_1)$ y $T_2 = T(t_2)$ y lo que se tiene dentro de la integral corresponde a [$\text{mW}^{\circ}\text{C}$] que es igual al área [a] bajo la curva de la figura 3, dando como resultado,

$$\Delta H = \frac{a}{v} \quad (1.4.7)$$

En el análisis de calorimetría de barrido diferencial la velocidad de calentamiento se da en unidades de [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$] y en la ecuación (1.4.4) el Δt se da en [seg] por lo cual resulta necesario introducir en la ecuación (1.4.7) un factor de 60 para obtener así la variable utilizada, en el instrumento. Además se debe introducir la constante de celda "E" que esta relacionada con la obtención del ΔH como se muestra en la ecuación (1.4.1), con la cual se obtiene,

$$\Delta H = \frac{60aE}{v} \quad (1.4.8)$$

por último, la entalpía que hasta ahora se ha manejado debe ser expresada en unidades de masa [m] de la muestra utilizada en la medición, para obtener un

valor significativo del ΔH y que pueda ser comparado con otras muestras. Se tiene que:

$$\Delta H' = \frac{\Delta H}{m} = \frac{60aF}{mv} \quad (1.4.9)$$

$\Delta H'$ es justamente el valor de entalpía por unidad de masa de la muestra. Las unidades de esta $\Delta H'$ son las siguientes,

$$\frac{[mW^{\circ}C]}{[mg][\frac{^{\circ}C}{min}]} = \left[\frac{J}{g}\right]$$

Finalmente, se obtiene la ecuación (1.4.9) en la cual, se utilizan los datos obtenidos del área directamente a partir de la integración de la curva hecha mediante el programa Origin 6.0, junto con la masa y la velocidad de calentamiento empleados en el experimento.

1.5 Temperatura Programada de Desorción (TPD)

Algunos materiales al ser calentados, empiezan a emitir gases a una cierta temperatura, en especial los biomateriales, que son de moléculas complejas.

La idea básica de la técnica es el monitoreo de superficie o el volumen de reacción de un sólido catalítico con su medio ambiente gaseoso, para conformar un análisis de la fase gas.

El método TPD detecta gas emitido por medio de la variación de la conductividad térmica de un gas noble, tomado como referencia, al ser contaminado por la emisión gaseosa, aunque no siempre pueda caracterizarse el tipo de emisión.

Un gas cualquiera, tiene una conductividad térmica específica a una temperatura y presión constantes. Si el gas, sufre una contaminación, cambia la conductividad térmica. La variación depende del tipo y cantidad del material, en este caso sólo se obtienen datos cuantitativos, no del tipo de material.

1.6 Equipo y procedimiento experimental.

1.6.1 Análisis Térmico Gravimétrico(ATG)

Los análisis térmico gravimétricos se realizaron en un Módulo TGA, Thermal Analysis System 9900, Du Pont 951. La muestra de Hidroxiapatita se prepara en polvo, se introduce en una charola de platino que funciona como platina del analizador térmico gravimétrico.

Para tener una atmósfera controlada se tiene un flujo de aire seco, para evitar la oxidación, y que el material expulsado por la muestra no se acumule en el ambiente. El flujo del aire seco no afecta significativamente el resultado, ya que la fuerza de la corriente no es suficientemente importante como para tomar en cuenta los efectos en la sustentación de la muestra. En ambos casos la velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min, en la primera muestra se colocó una cantidad de 19.8mg y en la segunda 24 mg de HA, ambas con un flujo de aire seco de 150 ml/min.

1.6.2 Calorimetría de Barrido Diferencial.

Observar y caracterizar la emisión de masa por medio del cambio en la absorción de calor, es lo que proporciona la Calorimetría de Barrido Diferencial.

El experimento de calorimetría se realizó en el equipo Thermal Analysis System 9900, Du Pont 910 Módulo DSC. La muestra estudiada de Hidroxiapatita se coloca en un crisol de aluminio, junto con la referencia, que es un crisol de aluminio vacío, la cantidad de muestra puede variar ya que eso no afecta los resultados.

1.6.3 Técnica de temperatura programada de desorción (TPD)

Esta técnica se utiliza para caracterizar la emisión de masa por incremento de temperatura

Las muestras se analizaron en un equipo RIG-100, ISRI, In-Situ-Research Instruments.

La muestra en polvo se coloca en el portamuestras, no importa mucho la cantidad de masa ya que sólo se pretende observar la emisión de masa, y la temperatura se aumenta de manera constante.

Se tienen dos tubos por donde circula el gas noble, que en este caso es una mezcla de Helio y Argón, un tubo se mantiene aislado de la muestra, y el otro es el que está conectado a la cámara de la muestra. La conductividad térmica cambia al ser contaminado el gas noble, ese cambio de conductividad da una señal que es lo que se tiene para obtener una gráfica de conductividad térmica contra temperatura.

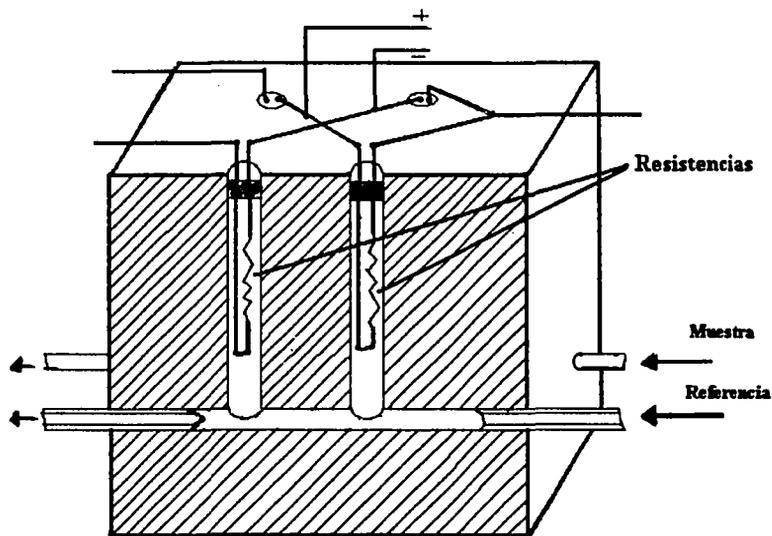


Fig. 4 Diagrama esquemático de un analizador TPD.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 2

2.1 Espectroscopía Infrarroja

Radiación infrarroja, se denomina así al campo electromagnético cuya longitud de onda se encuentra entre la región visible (más allá de la parte roja) y la región de microondas. La frecuencia de oscilación y la longitud de onda, están relacionadas a través de la expresión:

$$c = \lambda \nu$$

donde $c \approx 3 \times 10^{10}$ cm/seg., es la velocidad de la luz en el medio (en m/seg.), ν es la frecuencia (en Hz) y λ es la longitud de onda (en m). El número de onda se define como $K = 2\pi/\lambda$ y se expresa en cm^{-1} . El número de onda se utiliza muy frecuentemente en espectroscopía infrarroja. En el intervalo de $10000\text{-}100\text{cm}^{-1}$ la radiación infrarroja es absorbida típicamente por las moléculas orgánicas y convertida en energía de vibración molecular.

La región del infrarrojo se divide en tres regiones conocidas como el próximo ó cercano, el medio ó el fundamental y el lejano que abarcan a los números de onda desde 13333 cm^{-1} hasta 4000 cm^{-1} . El infrarrojo medio comprende entre $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ y en esta región aparecen las bandas de absorción debidas a las vibraciones fundamentales de las moléculas (estiramiento, flexión y balanceo) por lo que es la más importante y más empleada en espectroscopía infrarroja. (Referencia 2).

Tabla 1

Región	Intervalo de Número de onda (cm^{-1})	Intervalo de longitudes de onda (μm)
Infrarrojo próximo (armónicos)	13300-4000	0.75-2.5
Rotación-vibración fundamental	4000-400	205-25
Infrarrojo lejano (vibraciones de estructura)	400-20	25-500

La espectroscopía infrarroja, se apoya en las reglas de selección cuánticas y en el hecho de que la oscilación o vibración que presentan los

átomos que conforman una molécula, tienen una frecuencia de la misma magnitud que de la radiación infrarroja, por lo que se da una absorción de la energía de la radiación por parte de las moléculas. El espectro infrarrojo es el registro de la fracción de la radiación absorbida por una sustancia en función del número de onda de la radiación infrarroja incidente. El espectro de absorción, se obtiene por la irradiación con luz infrarroja de sucesivas frecuencias y por la medida simultánea de la radiación transmitida.

El número de onda de una línea del espectro es directamente proporcional a la variación de la energía existente de acuerdo a la expresión $E = h\nu$. E representa los niveles energéticos de los diferentes estados en que pueden existir los átomos ó moléculas; por esto, en espectroscopia suele considerarse el cm^{-1} como una unidad de energía. Los espectros moleculares pueden ser de tres clases: espectros de rotación, de vibración y electrónicos. Los espectros de rotación se originan por la absorción de fotones por parte de las moléculas, con la conversión completa de la energía del fotón en energía de rotación de la molécula y son continuos. Los espectros de vibración aparecen cuando la absorción de energía radiante produce cambios en la energía de vibración molecular. Sólo están permitidas ciertas energías discretas en las moléculas, y la absorción de luz corresponde a una transición entre dos niveles de energía, por esta razón, los espectros de vibración y electrónicos son discontinuos. Las diferencias de energía encontradas en los espectros de vibración son, aproximadamente, cien veces mayores que las correspondientes a los espectros de rotación. Puesto que los cambios espectrales de rotación son relativamente pequeños, tienen como efecto el ensanchar la banda de vibración-rotación. Las moléculas pueden absorber fotones cuyas energías sean exactamente iguales a la diferencia entre dos niveles de energía de vibración, y, como consecuencia de ello resulta un espectro de vibración. En primera aproximación, una molécula puede considerarse como un conjunto de partículas y resortes, representando las partículas los núcleos y los resortes los enlaces químicos, tal sistema puede vibrar de acuerdo con un amplio número de esquemas complejos. Puede esperarse un espectro de absorción bastante complejo, para la mayoría de los compuestos, porque una molécula que tenga n átomos tiene $3n-6$ modos vibracionales normales ($3n-5$ para una molécula lineal). Una frecuencia fundamental característica estará asociada a cada una de estas vibraciones normales.

Los grados de libertad $3n-6$ se obtienen de la siguiente manera: Para describir por completo el movimiento de los núcleos de una molécula, tienen que especificarse tres coordenadas para cada núcleo; por ejemplo, las

coordenadas cartesianas X, Y y Z. De este modo, para una molécula con n átomos, se requieren en total $3n$ coordenadas, y se dice que la molécula tiene $3n$ grados de libertad. Sin embargo, no todos éstos son grados de vibración. Tres de ellos describen la traslación de la molécula como un sistema rígido. Esta puede caracterizarse completamente empleando las tres coordenadas del centro de masa.

Asimismo, la rotación de una molécula no lineal está dada completamente por tres coordenadas; por ejemplo, por dos ángulos que describen la orientación de una línea fijada sobre la molécula con referencia al sistema de coordenadas fijada sobre la molécula con referencia al sistema de coordenadas fijado en el espacio, y por un tercer ángulo que describe la rotación alrededor de esta línea, también pueden utilizarse los ángulos de Euler. Los restantes $3n-6$ grados de libertad tienen entonces que describir movimientos relativos de los núcleos, entre sí con el sistema como un todo fijado en el espacio, esto es, describen movimientos vibratorios. Por tanto, hay un total de $3n-6$ vibraciones fundamentales. Esto es debido a que sólo se necesitan dos ángulos para describir la rotación, pues la rotación alrededor del eje molecular no tiene ninguna componente.

No se tiene que esperar que aparezca en el espectro exactamente este número de bandas. El número puede aumentarse por bandas que no son fundamentales, a saber, tonos de combinación, armónicos (sobretonos) y tonos de diferencia. Un tono de combinación es la suma de dos o más frecuencias deferentes. Algunas frecuencias de vibración están prohibidas, es decir, no aparecen en el espectro infrarrojo de acuerdo con las reglas de selección. Estas reglas de selección son más restrictivas para moléculas muy simétricas. El requerimiento general para la actividad infrarroja de una vibración es que la vibración tiene que producir un cambio periódico del momento dipolar. Si no ocurre tal cambio la vibración es prohibida en el infrarrojo. Por supuesto la molécula puede todavía efectuar la vibración, pero no será activada por la absorción de la radiación infrarroja, y, por este motivo, no será detectada en el espectrofotómetro infrarrojo.

Las vibraciones fundamentales son siempre simétricas o anti-simétricas con respecto a un centro de simetría. Una vibración que es simétrica con respecto al centro de simetría es aquella para la que el vector de desplazamiento con respecto a cualquier otro átomo, cuando se refleje en el centro de simetría, coincidirá con el vector del correspondiente átomo que sea su imagen especular. Para una vibración anti-simétrica, cada vector de desplazamiento, cuando se refleja en el centro de simetría, sería el opuesto del vector real de desplazamiento del átomo que sea su imagen especular. Las vibraciones que son simétricas al centro de simetría no pueden producir un

cambio en el momento dipolar. El momento dipolar es cero para la configuración de equilibrio y permanece con dicho valor durante la vibración completa, puesto que un desplazamiento del átomo está contrarrestado por el desplazamiento del átomo opuesto.

Tales vibraciones están prohibidas en el infrarrojo (referencia 2).

Los átomos de cualquier molécula están oscilando de manera constante alrededor de su posición de equilibrio. Las amplitudes de estas vibraciones son extraordinariamente pequeñas (10^{-9} a 10^{-10} cm), y sus frecuencias son altas (10^{13} a 10^{14} Hz). Puesto que estas frecuencias son del mismo orden de magnitud que las correspondientes a las radiaciones infrarrojas, puede que exista alguna relación directa entre los movimientos de los átomos dentro de las moléculas y sus efectos sobre la radiación infrarroja incidente sobre ellos. De hecho, aquellas vibraciones moleculares que están acompañadas de una variación del momento dipolar (las llamadas vibraciones activas al infrarrojo) absorben por resonancia toda o parte de la radiación incidente, siempre que la frecuencia de ésta coincida exactamente con las correspondientes a las vibraciones intramoleculares. Así, si una muestra de moléculas de naturaleza sencilla se irradia sucesivamente por una serie de bandas monocromáticas de radiación infrarroja, y el porcentaje de radiación transmitida se representa como función de la longitud de onda o de la frecuencia, la gráfica resultante puede interpretarse en el sentido de movimiento característico intramolecular. Aunque, en una primera aproximación, estos movimientos atómicos parecen ser muy complicados, puede demostrarse mediante un análisis detallado que son la suma de cierto número de oscilaciones sencillas. Cada una de estas vibraciones sencillas está asignada a un modo de vibración "fundamental" o "normal" de vibración.

Un modo normal de vibración se define como un modo en que el centro de gravedad de la molécula no se mueve, y en que todos los átomos se mueven en la misma frecuencia y en fase. Excepto para casos de degeneración accidental (dos o más estados de vibración que tienen la misma energía, se dice que son degenerados), cada modo normal es independiente de los otros, es decir, que cualquiera puede presentarse sin afectar a los demás. Por tanto, es posible que todas estas vibraciones se presenten al mismo tiempo, reteniendo cada una de ellas su frecuencia característica. Así, un análisis de un espectro infrarrojo representa un análisis de la mecánica de la molécula en cuestión.

2.1.1 Descripción del equipo de espectroscopía infrarroja

El espectrofotómetro de infrarrojo.

La instrumentación empleada en la detección de radiación infrarroja se basa en general en los mismos principios ópticos que los espectrofotómetros de ultravioleta y visible. Los tres componentes básicos que caracterizan a todos los espectrofotómetros modernos son: una fuente de radiación infrarroja, que suministra la radiación incidente sobre la muestra que se estudia; un monócronador, que dispersa la energía radiante en sus muchas frecuencias, y, luego, por una serie de rendijas o aberturas, selecciona la banda estrecha de frecuencias que incide sobre el detector. Este último componente transforma la energía de la banda de frecuencias en una señal eléctrica, que se amplifica lo suficiente para ser registrada (Referencia 2).

En forma esquemática, estos componentes están representados en la fig. 5.

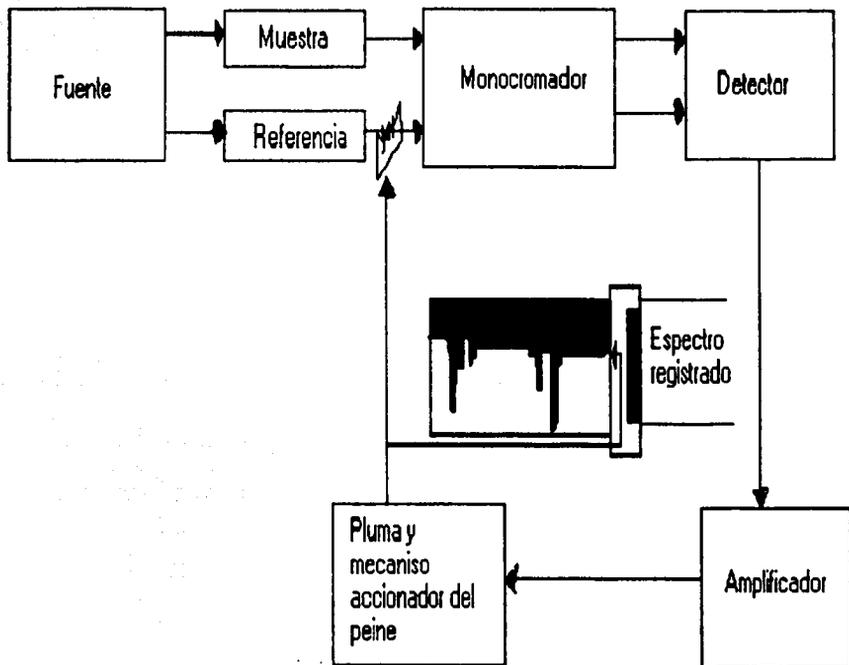


Fig 5 componentes de un espectrofotómetro típico infrarrojo de doble haz

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Dos tipos de ordinario se emplean para suministrar la energía radiante para el trabajo en la región infrarroja. Estos materiales pueden ser sustancias refractarias que se calientan al rojo o un embobinado de hilo de nicrom que se calienta por resistencia hasta la incandescencia. La radiación de estos materiales se emite en una distribución de onda característica de la temperatura de los mismos, la posición del máximo de radiación emitida depende de la temperatura del material emisor. La energía radiante decae con mucha rapidez en función de la longitud de onda a cada lado del máximo de energía. según la ley de Stefan-Boltzmann, la radiación total emitida varía con la cuarta potencia de la temperatura. En consecuencia, las fuentes de este tipo crean dos problemas principales. Primero, la variación de la intensidad con la longitud de onda o la frecuencia tiene que ser adecuadamente controlada con el fin de obtener una representación lineal de los espectros; en segundo lugar, la respuesta térmica muy sensible del material de la fuente tiene también que controlarse con cuidado. De los materiales refractarios más utilizados como fuentes, el filamento de Nernst y el Globar son los más empleados en los aparatos comerciales. El filamento de Nernst es en general un tubo de óxidos de Circonio e Ytrio que se calienta eléctricamente a unos 1750 °C. Por otro lado, el filamento Globar es una barra calentada también eléctricamente de carburo de silicio sinterizado que opera a temperaturas entre 750 y 1200 °C. El filamento de Nernst produce una radiación más intensa, pero, debido a su mayor temperatura de trabajo, es también algo más delicado y menos duradero. El filamento Globar, a causa de su susceptibilidad a la oxidación, no puede trabajar a temperaturas más altas sin una manifiesta reducción de su vida.

En la región del infrarrojo cercano (13333 cm^{-1} a 4000 cm^{-1}), el problema de los materiales utilizables como fuentes es mucho más sencillo. Las lámparas de Wolframio empleada de ordinario en espectrofotometría visible da una radiación continua hasta 3333 cm^{-1} . Por debajo de esta frecuencia no es efectiva, a causa de la absorción de la radiación emitida por la envoltura de vidrio de la lámpara. Debe advertirse que puede emplearse una lámpara de incandescencia ordinaria, aproximadamente de 5000 cm^{-1} , en estudios de infrarrojo próximo.

Los análisis de espectroscopía infrarroja se realizaron en un equipo Nicolet 680.

2.1.2 Procedimiento experimental.

Observar la emisión de -OH a diferentes presiones y, con la variación de temperatura.

Para llevar a cabo los análisis, se fabricaron pastillas de Hidroxiapatita y Bromuro de potasio sobre las cuales inciden los haces láser de infrarrojo, la muestra se mezcla con Bromuro de Potasio (KBr), moliendo en un mortero la muestra hasta tener un polvo muy fino, lo más fino que se pueda, en una proporción de 1:1000. Esta proporción resulta la mas adecuada, ya que si la cantidad de HA es mayor la pastilla no queda muy transparente y, si la cantidad de HA es menor, el espectro no resulta bien definido. Se requiere que tanto KBr como la hidroxiapatita estén finamente molidos para que la pastilla se obtenga lo más homogénea posible y delgada de tal manera que el haz pueda atravesarla y alcanzar el detector. También la muestra es sometida a un tratamiento térmico y de presión, la temperatura va desde 20 °C hasta 500 °C, las diferentes presiones son 2500, 3000 y 4000 lb/pulg².

El tratamiento térmico consiste en introducir la muestra en una mufla a las diferentes temperaturas (20, 100, 200, 350, 400, 450 y 500 °C) durante 5min, el análisis de espectroscopía se realiza a temperatura ambiente, se calienta la pastilla en el horno y se saca cuidadosamente debido a que es muy delgada, posteriormente se enfría hasta la temperatura ambiente.

En la tabla 2 se muestran los grupos funcionales de la HA, los cuales, son los más notorios en el espectro y, también los números de onda que absorben.

Tabla 2. Asignaciones de las respectivas bandas de los grupos funcionales del espectro IR de la Hidroxiapatita (Referencia 9, 10).

Grupo funcional	Número de onda (cm ⁻¹)
(OH) ⁻¹	3570,633
(PO ₄) ⁻³	1090, 560, 600
(CO ₃) ⁻²	1545, 1455, 1420
H-O-H	1620

2.2 Microscopía Electrónica

Definida muy simplemente, la microscopía electrónica es la ciencia y la tecnología de usar un haz de electrones, para que mediante su longitud de onda magnificar imágenes de una muestra.

La principal ventaja de usar electrones, en vez de luz, es que se tiene, miles de veces mayor resolución que con luz, porque la longitud de onda de los electrones es mucho menor, y por lo tanto se pueden distinguir detalles más finos.

El poder de resolución de un microscopio óptico, en el mejor de los casos es de 200nm, mientras que un microscopio electrónico de transmisión tiene un poder de resolución de aproximadamente 0.2nm, y un microscopio electrónico de barrido un poder de resolución de aproximadamente 3nm.

Los dos tipos de microscopios electrónicos, el de transmisión (TEM) y el de barrido (SEM) producen una imagen única. Los microscopios electrónicos operan en condiciones de alto vacío, con excepción de un tipo de SEM que funciona al medio ambiente o bajo vacío. Las muestras a analizar en microscopio electrónico requieren de una mayor preparación que para análisis en microscopio óptico, la siguiente tabla es de comparación entre los microscopios ópticos y los electrónicos.

Tabla 3 Características de los microscopios electrónicos y ópticos.

Característica	Microscopio Óptico	Microscopio electrónico de transmisión	Microscopio electrónico de barrido
Uso general	Morfología de superficie y secciones (1-40 μm)	Secciones (40-150nm)	Morfología
Fuente de Iluminación	Luz visible	Electrones de alta velocidad	Electrones de alta velocidad
Mejor resolución	200 nm	0.2 nm	3-6 nm
Rango de magnificación	10-1000	500-500000	20-150000
Profundidad de campo	0.002-0.05 nm	0.004-0.006 nm	0.003-1 mm
Tipo de lentes	Cristales	Electromagnéticos	Electromagnéticos
Formación de La imagen proyectada	Sobre el ojo por Lentes	Sobre placa fosforescente por lentes	Sobre tubo de rayos catódicos por medio de barrido

2.2.1 Fundamentos de la operación del microscopio de barrido.

La base teórica del procesamiento digital de imágenes en un microscopio electrónico es la siguiente. De la teoría de difracción de electrones se sabe que la imagen es aproximadamente la proyección del potencial cristalino de la muestra. Es decir, la imagen no es más que un mapa de la distribución de potencial. En términos matemáticos se podría decir que da una imagen, las lentes del microscopio electrónico actúan como transformadores de Fourier, de tal manera que el patrón de difracción resulta ser la transformada de Fourier del potencial cristalino en la muestra y la imagen es la segunda transformada de Fourier de dicho potencial. Es decir que se tiene que pasar por la operación de transformación de Fourier para llegar a la imagen. Esto da la base para el procesamiento digital de imágenes (Referencia 8).

El cañón de electrones produce un haz de electrones que es atraído por el ánodo y confinado por los lentes condensadores y, el haz es enfocado en un punto muy fino sobre la muestra por los lentes objetivos. Un conjunto de pequeños carretes de alambre, llamados bobinas de barrido, están localizados dentro de los lentes objetivos. Las bobinas de barrido están energizadas por un voltaje variable producido por el generador de barrido y crean un campo magnético que deflecta el rayo de electrones atrás y adelante con un patrón controlado, como un barrido. Este barrido es análogo al barrido que lleva a cabo el rayo de electrones en un monitor de televisión.

El voltaje variable del generador de barrido se aplica a un conjunto de bobinas deflectoras alrededor del cuello del tubo de rayos catódicos. El campo magnético de estas bobinas causa la deflexión de una mancha de luz de un lado a otro de la superficie del tubo de rayos catódicos. El patrón de deflexión del rayo de electrones sobre la muestra es exactamente el mismo que el patrón de deflexión de la mancha de luz sobre el tubo de rayos catódicos.

Diagrama esquemático del SEM.

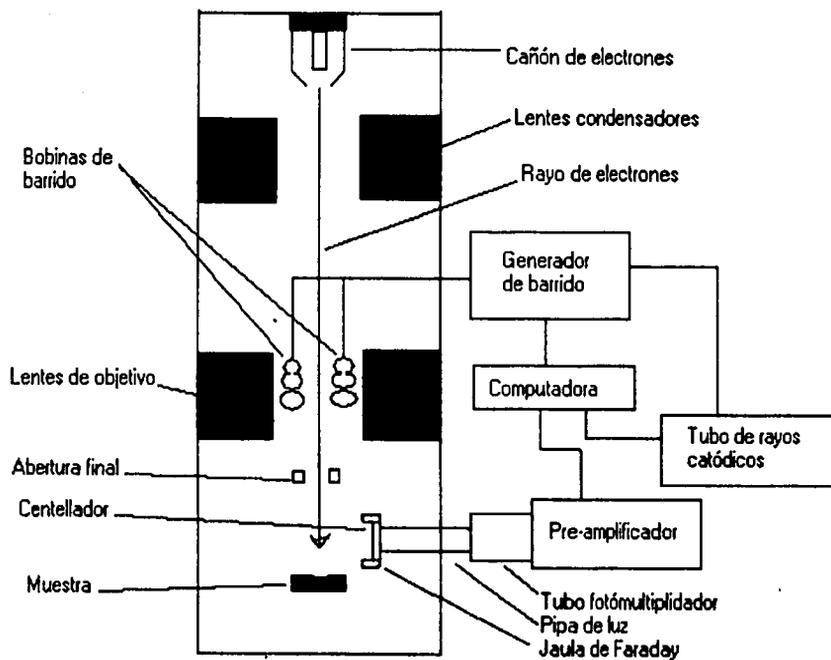


Fig. 6 Diagrama esquemático del microscopio de barrido

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Cuando el haz de electrones golpea la muestra, ocurre una compleja serie de interacciones, resultando la producción de electrones secundarios de la muestra, los cuales son colectados por el detector, convirtiendo la señal a voltaje, y el cual es amplificado. El voltaje amplificado es aplicado a la rejilla del tubo de rayos catódicos y modula o cambia la intensidad de la mancha de luz en la superficie. Por ejemplo, si en un instante dado, el rayo sé está proyectando sobre la muestra, un gran número de electrones secundarios serían detectados, causando un alto voltaje en el detector que resulta en una mancha brillante sobre la superficie del tubo de rayos catódicos. Si el rayo de electrones se mueve a una depresión sobre la muestra, pocos electrones serían detectados y un pequeño voltaje sería desarrollado en el detector, resultando en una mancha oscura sobre la superficie sobre el tubo de rayos catódicos. La imagen del microscopio de barrido, entonces, consiste de miles de manchas de intensidad variable sobre la cara del tubo de rayos catódicos, que corresponde a la topografía de la muestra.

El detector Everhart-Thornley es un componente clave en el SEM. El frente del detector tiene una estructura llamada jaula de Faraday o abrigo colector, el cual es una malla de alambre o un anillo metálico con un potencial de 300 V que atrae los electrones secundarios de baja energía. Una vez en el interior de la jaula de Faraday, los electrones secundarios son acelerados por un voltaje de 12000 V aplicado al centellador, el cual es un disco cubierto de metal que actúa como colector. Cuando los electrones secundarios golpean el centellador, emiten un fotón, la luz emitida es transmitida a través de la pipa de luz, la cual termina fuera de la cámara de la muestra. El fotón sale de la pipa de luz y entra a un tubo fotomultiplicador, donde este golpea el primer electrodo, causando la emisión de electrones, los electrones lanzados atrás y adelante entre una serie de placas cargadas en el interior del tubo, y con cada lanzamiento el número de electrones es multiplicado en manera de cascada, produciendo finalmente una ganancia de 10^6 electrones. El voltaje de salida del fotomultiplicador es amplificado por el pre-amplificador. La amplificación del voltaje de salida del fotomultiplicador modula la intensidad de la mancha de luz sobre el tubo de rayos catódicos.

El detector Everhart-Thornley detecta casi todos los electrones secundarios que escapan de la superficie de la muestra, porque tienen baja energía y pueden ser deflectados fácilmente a grandes ángulos. El detector también detecta electrones retrodispersados, los cuales ya viajan directamente hacia el centellador, porque por su alta energía no pueden ser deflectados fácilmente. La jaula de Faraday es necesaria para proteger el rayo de

electrones de los 12000 V sobre el centellador, sin ésta serían deflectados por el voltaje y esto causaría distorsión en el haz. La jaula de Faraday confina la acción del campo de fuerza debido a los 12000 V, y, entonces el rayo sólo es influenciado por los 300 V de la jaula de Faraday.

El centellador es un pequeño disco de alrededor de 8mm a 20mm de diámetro, cuya función previamente mencionada, es convertir los electrones secundarios y los electrones retrodispersados en un chispazo de luz. Originalmente los centelladores se hicieron de un tipo de plástico emisor de luz, en la actualidad la mayoría de los SEMs usan centelladores cubiertos con fósforo que produce luz bajo bombardeo de electrones. Todos los centelladores deben estar cubiertos con una delgada capa de aluminio para hacerlos conductores eléctricamente y evitar que haya acumulación de cargas que provoquen distorsiones, el aluminio no obstruye el paso de los electrones en el centellador.

Las imágenes de los SEMs se producen en un tubo de rayos catódicos (TRC). La mayoría de los SEMs emplea dos tipos de tubos de rayos catódicos, uno para vista y otro para fotografía. La parte que sirve como pantalla sobre el tubo de rayos catódicos, tiene una capa firme de fósforo, que resplandece durante segundos, después de que ha terminado el bombardeo con electrones, como las imágenes tardan en desvanecerse, entonces son fáciles de ver. Desafortunadamente, la capa de fósforo es grano muy grueso, y da una pobre resolución, y por tanto, una imagen defectuosa. Por esta razón la fotografía es hecha con un segundo tubo de rayos catódicos (llamado de memoria), que tiene un grano fino de fósforo de corta persistencia, y así muy alta resolución.

La imagen del tubo de memoria es difícil de ver, porque sólo las líneas de registro están presentes y no la imagen. Una cámara está montada en el frente del tubo de rayos catódicos, y la imagen es registrada línea por línea sobre la película, la cual no requiere persistencia de la imagen. Cuando un rayo de electrones choca con la superficie de la muestra, este sufre una serie de complejas interacciones con los núcleos y electrones de los átomos de la muestra. Las interacciones producen una variedad de productos secundarios, tales como electrones de diferentes energías, rayos-x, calor y luz. Mucho de estos productos se usa para generar las imágenes, y para obtener datos adicionales de la muestra.

Cuando el rayo de electrones interactúa con la muestra, cada interacción causa el cambio de dirección de los electrones, esto causa la pérdida de energía gradualmente. La interacción es un proceso de dispersión en el cual no hay un límite definido exactamente para la extensión de la dispersión, que

varía directamente con el voltaje de aceleración e inversamente con la media del número atómico de la muestra (referencia 4).

Las interacciones entre la muestra y los electrones incidentes son de dos tipos: elásticas e inelásticas.

Las interacciones elásticas se dan entre los electrones incidentes y los núcleos de los átomos de la muestra, y son caracterizadas por un gran ángulo de dispersión de los electrones y una pequeña pérdida de energía. Las interacciones inelásticas ocurren entre los electrones incidentes y los electrones orbitales y son caracterizados por un pequeño ángulo de dispersión y una gran pérdida de energía por parte de los electrones incidentes. Una interacción inelástica de gran importancia para el SEM es la que se debe a los electrones secundarios, los cuales son producidos por la interacción entre los electrones incidentes y la capa de conducción débilmente amarrada de los átomos de la muestra. La energía media de los electrones secundarios es alrededor de 3 eV a 5 eV. Debido a su baja energía, los electrones secundarios son atraídos por los 300 V en la jaula de Faraday, y una alta proporción de los electrones emitidos por la muestra son detectados, aunque su dirección inicial haya sido lejos del detector. La imagen estándar en el SEM esta compuesta principalmente por electrones secundarios, los cuales son producidos en el área de interacción entre el rayo y la muestra entera. Debido a su baja energía, sin embargo, son fuertemente absorbidos por la muestra. Únicamente los producidos cerca de la superficie pueden escapar. En general, únicamente alrededor del uno por ciento de todos los electrones secundarios realmente escapa y contribuye a la formación de la imagen. La profundidad máxima de escape ha sido calculada como 5 nm en metales y 50 nm en aislantes, pero la mayoría de las muestras biológicas son cubiertas con una capa de metal de 10 nm a 20 nm, sin embargo, los 5 nm de profundidad de escape es probablemente un valor apropiado para el rango de escape de los electrones secundarios de una muestra semejante.

En el caso del análisis químico de la superficie de la hidroxiapatita comprimida, se utilizo la técnica de emisión secundaria de electrones. Los átomos al ser bombardeados, son excitados o ionizados. Al desexcitarse emiten fotones, con energía definida para cada capa del átomo. El fotón emitido es característico de la capa de cada tipo de átomo, esto es, que los valores de la energía de los fotones, son discretos y diferentes. En este caso la caracterización proviene de la capa K del átomo, aunque se puede usar cualquier capa para caracterizar el material, en el equipo usado se hizo la calibración para que esto se diera. La energía característica de la capa K, del Carbono, Oxígeno, Fósforo y Calcio son respectivamente: 0.282Kev, 0.526

Kev, 2.02 y 2.14 Kev, 3.69 y 4.01 Kev. Los fotones emitidos, en general, son fotones de rayos-x.

El experimento se llevo a cabo en un microscopio de barrido, con un detector compuesto de Germanio y Litio.

2.2.2 Procedimiento experimental

La mayoría de las muestras son colocadas sobre rejillas metálicas, los contenedores vienen en una variedad de diseños y tamaños, y son usualmente de Aluminio o Cobre, la mayoría de los SEMs acepta sólo un tipo y tamaño específico de contenedor. Las muestras deben ser fijadas a las rejillas, pegamento y tapas es lo más común para hacerlo, y deben ser estables bajo bombardeo de electrones, no interferir con la apariencia y morfología, no gasificar mucho en alto vacío, tener estabilidad mecánica y buena conductividad eléctrica.

Para que no se presenten problemas con la imagen, las muestras dieléctricas se cubren con una capa de pintura de Plata ó de Carbón, esto permite que no haya acumulación de carga eléctrica en la superficie de la muestra y cause deflección de la trayectoria de los electrones secundarios. El microscopio usado es un microscopio digital.

La muestra es un pedazo de una pastilla de un grosor muy pequeño, que es de una proporción de 1:1000, esto es, una parte de Hidroxiapatita y mil de Bromuro de Potasio, lo cual en si, se utiliza para análisis FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy).

Para hacer la pastilla, se mezclan, la hidroxiapatita y el Bromuro de Potasio, se muelen en un mortero, hasta que se tiene un polvo homogéneo y muy fino, el cual se coloca en una prensa para compactación, y así, obtener los discos o pastillas, muy delgados para que sean lo más transparentes posible (grosor máximo 0.1 mm). El tipo de muestra es el mismo para el análisis de superficie y de composición.

Capítulo 3

RESULTADOS

3.1 Análisis Térmico Gravimétrico

En la fig. 7 se muestra la curva termogravimétrica de la Hidroxiapatita, entre 23 °C y 716 °C, y en la fig. 8 se muestra la curva entre 26 °C y 714 °C, también se observa una parte del enfriamiento, entre 714 °C y 170 °C. En ambas gráficas se observa una pérdida de masa importante, de más de un miligramo. En la fig. 8, se observa que la curva termogravimétrica de enfriamiento (parte casi plana u horizontal), no muestra reabsorción de masa, por parte de la HA.

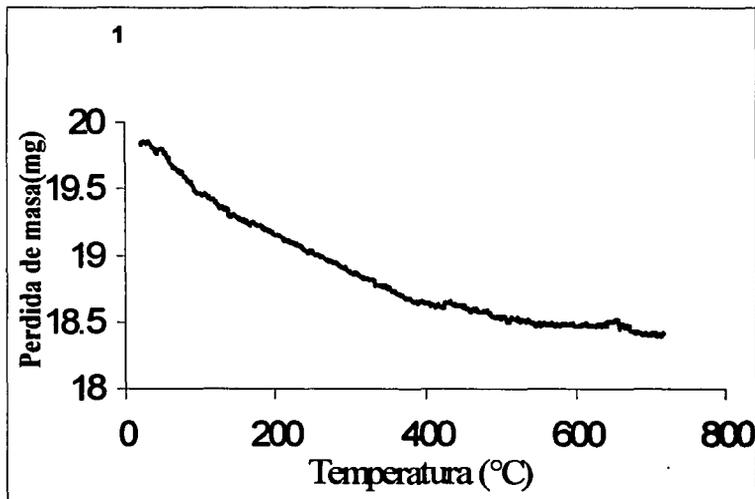


Fig. 7 Curva termogravimétrica de HA

TEST O
FALLA DE ORIGEN

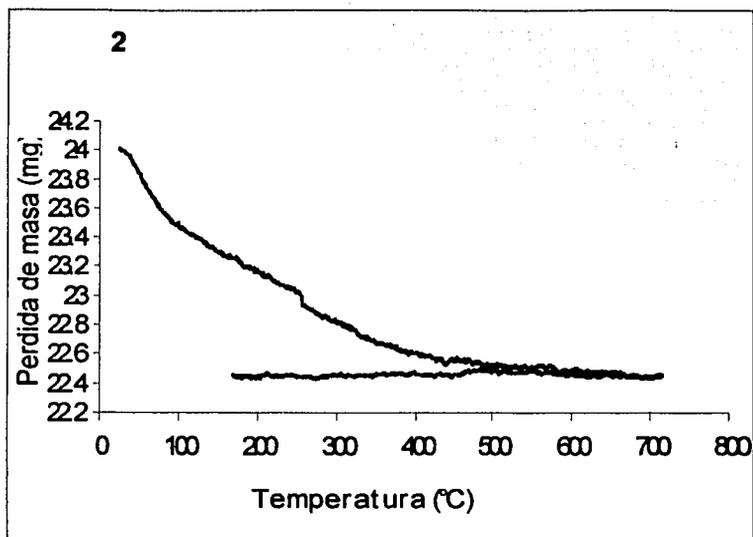


Fig. 8 Curva termogravimétrica de HA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.2 Calorimetría de Barrido Diferencial.

En la fig. 9 se muestra el térmograma de la Hidroxiapatita entre 25 °C y 614 °C, con una muestra de 1.4 mg. En la gráfica se observa que el flujo de calor disminuye con la temperatura, lo que indica que hay menos masa en el crisol, además, de ser el indicativo de la energía que tiene lugar en el proceso.

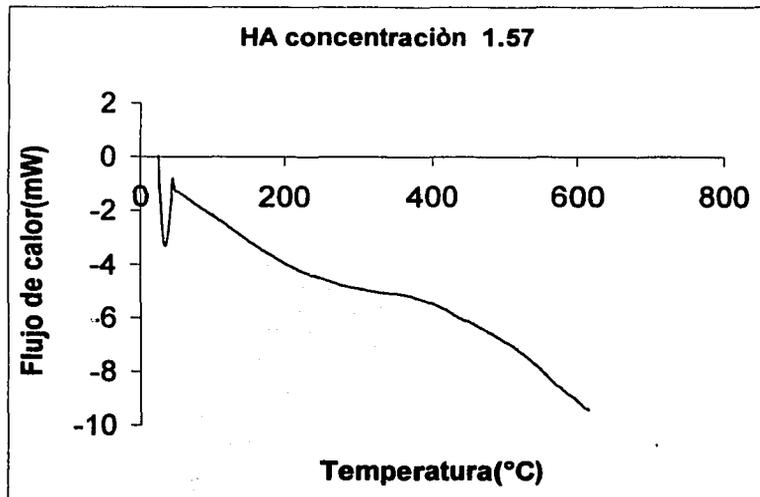


Fig. 9 Térmograma de HA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.3 Temperatura Programada de Desorción.

En la fig. 10 se muestran dos curvas; la "a" corresponde a mediciones de la conductividad térmica en una atmósfera de Helio, y la curva "b" corresponde a mediciones de la conductividad térmica en una atmósfera de Helio-Hidrógeno en función de la temperatura. En el intervalo de 15 °C a 574 °C. En ambas curvas se observa un pico muy pronunciado, en la curva "a" entre 80 °C y 90 °C y en la curva "b" entre 180 °C y 190 °C, lo que indica que a esas temperaturas hubo una mayor emisión de material, también alrededor de los 400 °C hay unos picos notables de emisión de materia.

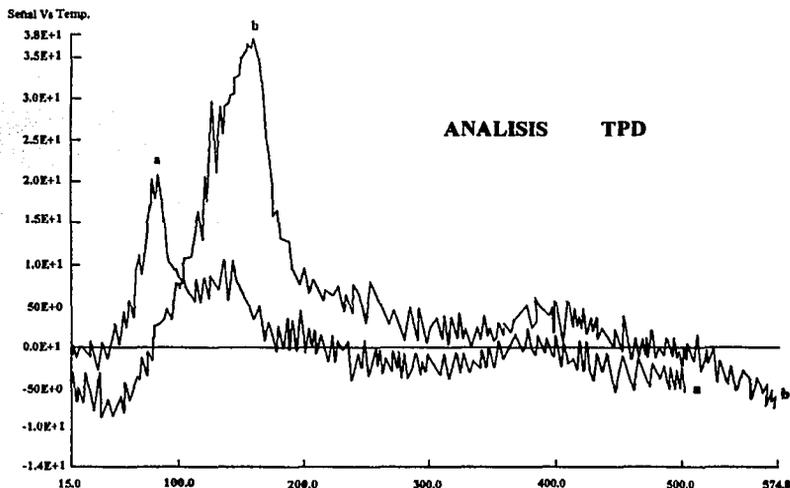


Fig. 10 Curvas de análisis TPD de HA

TESIS CON
FALLA DE COPIEN

3.4 Espectrometría Infrarroja.

En las figuras 11, 12 y 13 se muestran los espectros IR de la Hidroxiapatita en tres diferentes presiones y siete diferentes temperaturas. La región de mayor interés está alrededor de 3570 cm^{-1} que es el número de onda que absorbe el OH en su movimiento de extensión, se observa en las gráficas que la absorción entre 3250 y 3750 cm^{-1} disminuye con el aumento de temperatura. El número de onda 633 cm^{-1} , corresponde a el movimiento de liberación del OH (Referencia 11,12 y 14). En esta sección también es posible observar una disminución de la absorción. En ninguno de los dos casos se puede observar un cambio debido a la presión, al menos no resulta evidente de las gráficas.

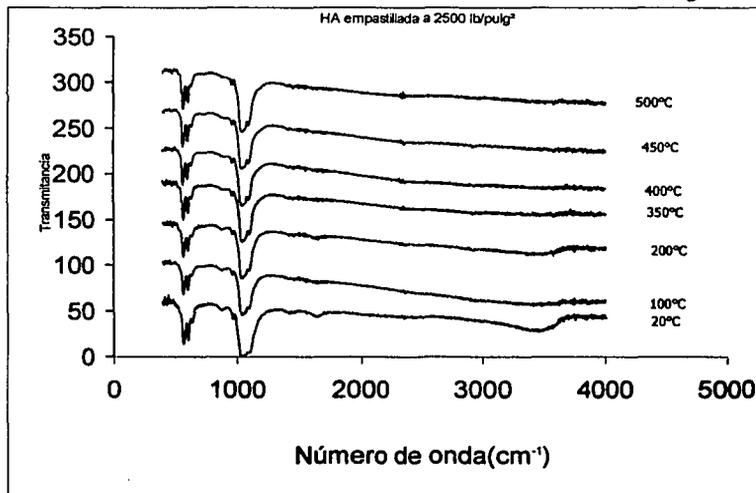


Fig. 11 Espectros IR de HA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

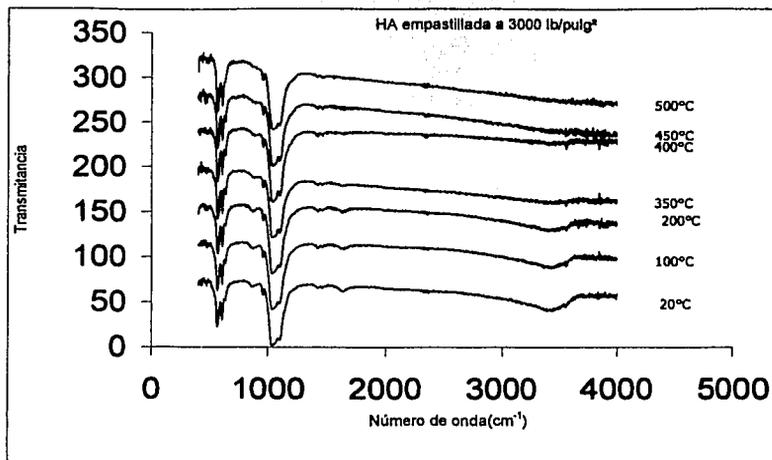


Fig. 12 Espectros IR de HA

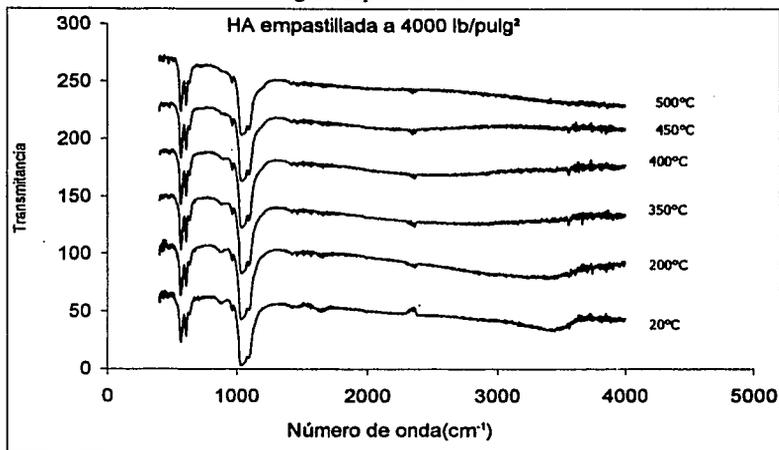


Fig. 13 Espectros IR de HA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.5 Microscopía Electrónica.

Los elementos constitutivos de la Hidroxiapatita de acuerdo a la fórmula química: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Las figuras 14, 15, 16 y 17 sirven como referencia, se muestran los espectros de rayos x, que dan la composición por elementos de la muestra. El Hidrógeno no aparece en la gráfica de la figura 14, porque la energía de los fotones emitidos por el mismo, son de muy baja energía, como para ser detectados.

Se observa un pico que indica carbono, esté no forma parte de la muestra, es contaminación debido a la bomba de vacío, la cual utiliza un aceite con alto contenido de Carbono.

Las figuras 15, 16 y 17 muestran gráficas idénticas, estas gráficas corresponden a la muestra completa: Hidroxiapatita y Bromuro de Potasio.

El Bromuro de Potasio sirve como matriz de la muestra de Hidroxiapatita, en una proporción de 1 a 1000, esto es, una parte de Hidroxiapatita y mil de Bromuro de Potasio. Debido a la proporción Hidroxiapatita-Bromuro de Potasio, es que, se explica, los muy pronunciados picos de Potasio y Bromo. En ninguna de las 3 se alcanzan a observar cambios debido a la presión.

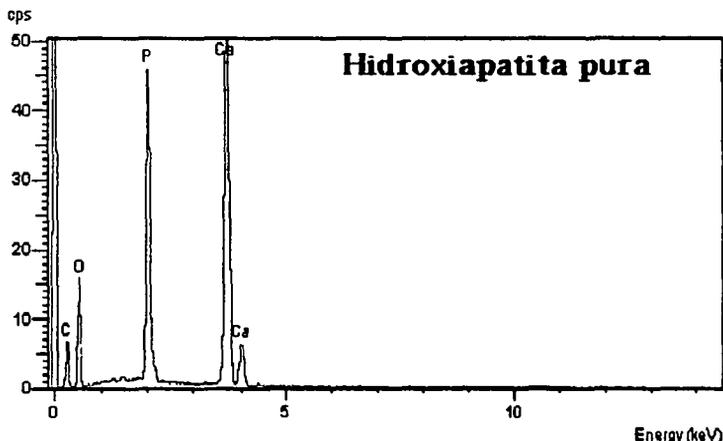


Fig. 14 Espectro de emisión de rayos x de HA pura

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

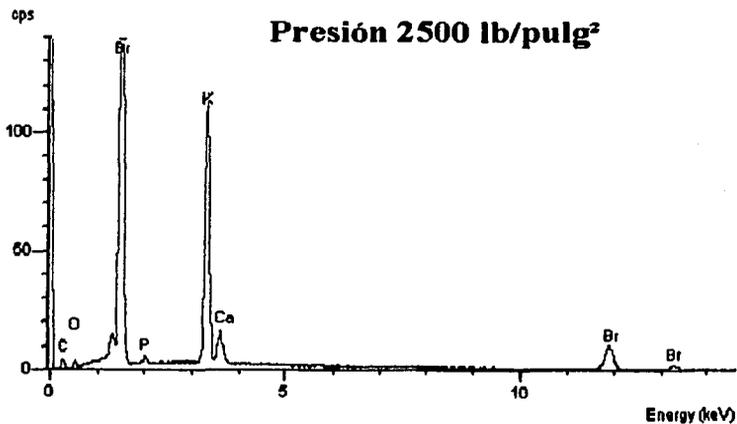


Fig. 15 Espectro de emisión de rayos x de HA con matriz.

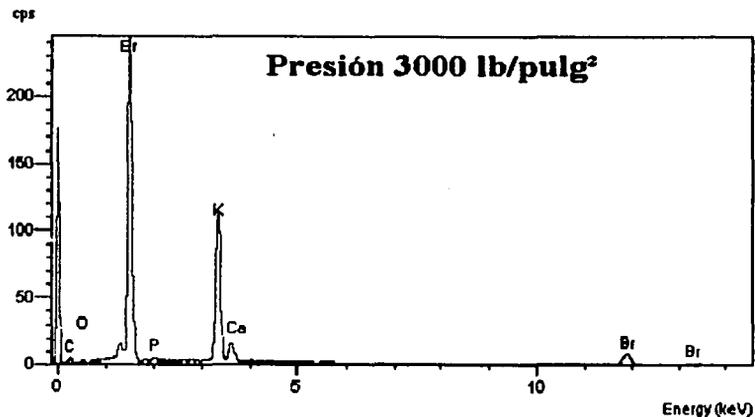


Fig. 16 Espectro de emisión de rayos x de HA con matriz.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

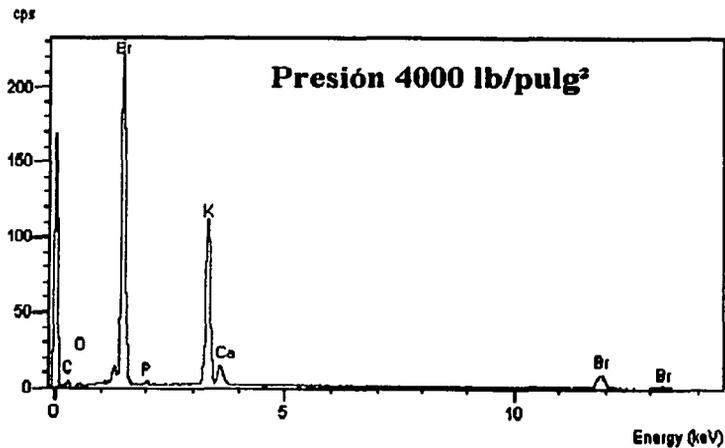


Fig. 17 Espectro de emisión de rayos x de HA con matriz.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las figuras 18, 19 y 20 muestran la superficie varias veces aumentada, de las muestras empastilladas, las tres son idénticas. No se observan cambios en la forma en que se acomodan los granos debido a la presión.

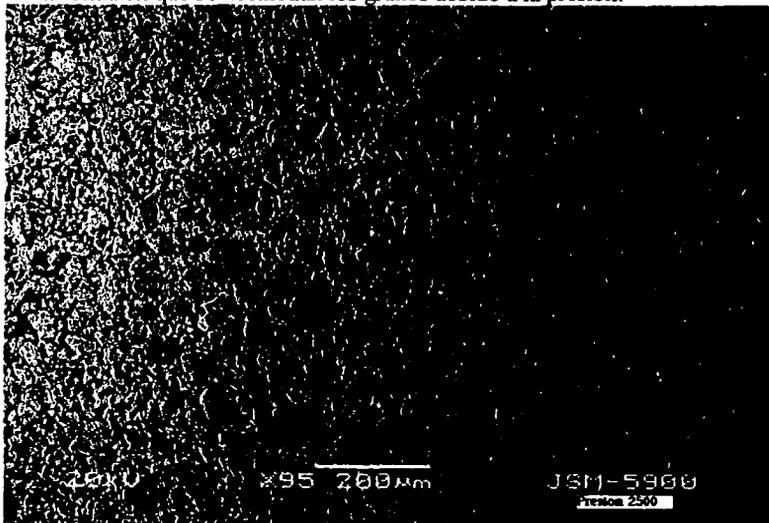


Fig. 18 Fotografía de la superficie de la muestra a presión de 2500 lb/pulg²

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

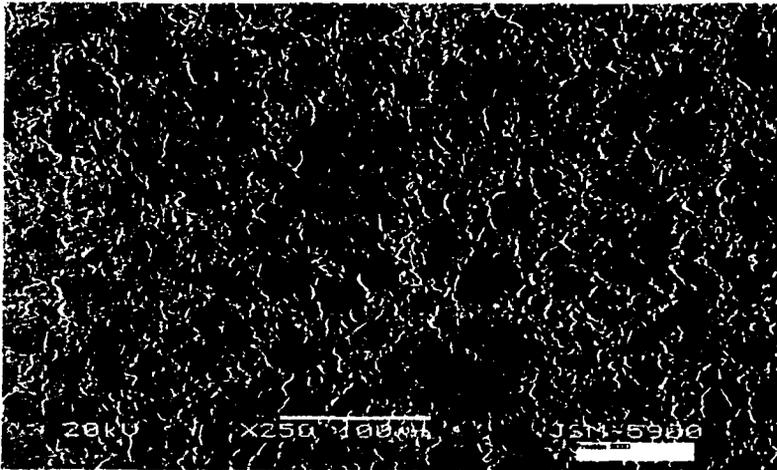


Fig. 19 Fotografía de la superficie de la muestra a presión de 3000 lb/pulg²

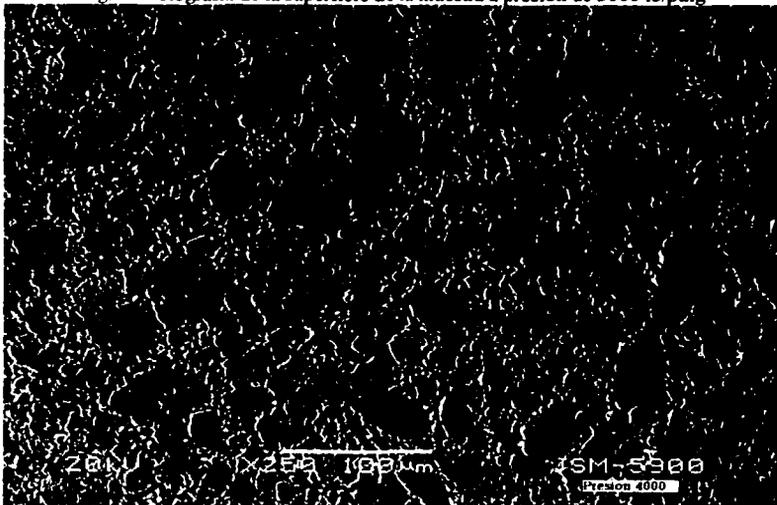


Fig. 20 Fotografía de la superficie de la muestra a presión de 4000 lb/pulg²

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 4

Discusión y conclusiones.

4.1 Discusión

4.1.1 Análisis Térmico Gravimétrico

La pérdida de peso por la muestra entre la temperatura ambiente y 100 °C, se debe en gran parte a la evaporación de la humedad y de posibles contaminantes que volatilizan con un aumento de temperatura. Después de los 100 °C, la pérdida de peso, ya se puede atribuir a que la muestra está emitiendo masa de su propia estructura y, también haya emisión de humedad, claramente provenientes de sus componentes. La diferencia entre las muestras, es únicamente, en la cantidad. En una muestra sólo se tomaron los datos del calentamiento, en la segunda muestra se tomaron también los datos del enfriamiento, sin llegar a los 100 °C, para que no se presentara la reabsorción de humedad ambiental.

4.1.2 Calorimetría de Barrido Diferencial

Igual que en el Análisis Térmico Gravimétrico, hasta los 100 °C, la humedad contenida en la muestra es la causa mayor de que la muestra disminuya su absorción de calor. Sin embargo después de los 100 °C se presenta aun una pendiente, mayor a 4.33 (en valor absoluto) en la mayor parte de la curva, que es la pendiente de la línea de referencia o de calibración, por lo que se deduce que hay pérdida de masa por parte de la muestra. Entre los 250 °C y 350 °C hay una porción de la curva que sugiere estabilidad térmica en este intervalo de temperatura.

4.1.3 Temperatura Programada de Desorción

La gráfica resultante indica que la mayor pérdida de masa ocurre a una temperatura menor de 200 °C. La curva "a" indica mayor pérdida de masa entre los 80 °C y 100 °C, y la curva "b" indica mayor pérdida de masa entre los 150 °C y 190 °C, está diferencia se debe a que diferentes gases con la misma contaminación presentan diferentes conductividades. Lo que es claro de la gráfica es que hay pérdida de masa y ocurre principalmente temperaturas alrededor de 200 °C, y variaciones significativas en 400 °C.

4.1.4 Espectroscopía Infrarroja

Esta técnica permite una cierta tipificación de lo que se emite y aproximadamente en que proporción. Las gráficas muestran una disminución en la absorción (o aumento en la Transmitancia) entre el número de onda 3250 cm^{-1} y 3750 cm^{-1} , en este intervalo, se encuentra el valor de 3570 cm^{-1} , que corresponde a la longitud de onda que absorbe el OH (Referencia 12) para vibrar en modo de extensión con respecto al resto de la molécula de Hidroxiapatita, también alrededor de el número de onda 633 cm^{-1} se observa una pequeña disminución en la absorción de radiación, este valor corresponde a la longitud de onda que absorbe el OH para su movimiento de liberación (Referencia 14). En el resto del espectro no se presentan cambios apreciables en la Transmitancia debido a la variación en la temperatura y la presión.

La mayor variación de la absorción se nota a temperatura inferior de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, esto se debe a la evaporación del agua y de las sustancias volátiles, después de los $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ya se puede atribuir a cambios en la Hidroxiapatita.

4.1.5 Microscopía Electrónica

La fórmulas químicas $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ y KBr muestran que elementos y en que proporción conforman la Hidroxiapatita y el Bromuro de Potasio. En la fig. 21 y 22 se muestra la estructura cristalina de la Hidroxiapatita.

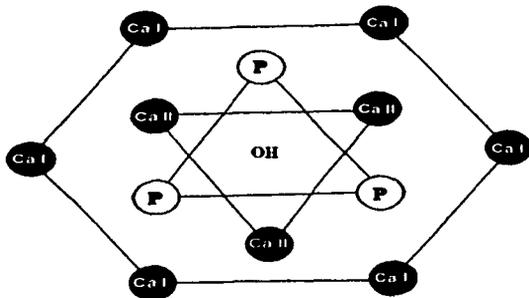


Fig. 21

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

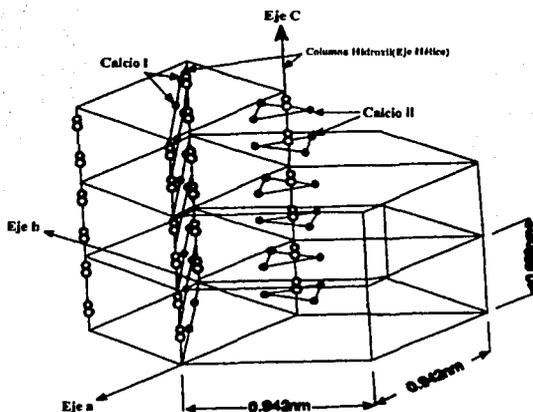


Fig. 22

Sin embargo, mediante Microscopía Electrónica, se puede obtener los elementos constitutivos de las muestras, con excepción de que no se puede detectar al Hidrógeno, debido a que la energía de los fotones emitidos por excitación, son de muy baja energía. Los demás elementos si aparecen con suficiente nitidez, tanto en la muestra de Hidroxiapatita pura como en las muestras de Hidroxiapatita en una matriz a presión.

En las fotografías de la superficie de las muestras a presión, no se aprecia un cambio significativo en la forma de arreglo granular local, o que sugiere estabilidad mecánica, al menos hasta una presión de 4000 lb/pulg²

El arreglo de los átomos se encuentra en una geometría de hexágono y corresponde a la representación de grupo $P6_3/m$ (referencia 10).

En cambio el arreglo del $Ca_3(PO_4)_2$ corresponde al grupo $P6_3$ (referencia 10) que carece de la simetría de tornillo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.2 Conclusiones

1. Apartir del Análisis Térmico Gravimétrico, se puede concluir que la Hidroxiapatita pierde masa al someterla a tratamiento térmico, con temperaturas desde 20 °C hasta 600 °C, y que la pérdida se hace más rápida alrededor de los 100 °C. Sin embargo, cambios arriba de esta temperatura, sugieren modificaciones de la muestra.
2. La gráfica de Calorimetría de Barrido Diferencial, muestra una disminución en la absorción de calor, lo que sugiere una disminución de masa de la muestra por emisión de la misma, en el intervalo de temperatura 15 °C a 614 °C, además que procesos importantes ocurren a temperaturas mayores de 100 °C, donde el H₂O ambiental ya no es dominante.
3. La técnica de Temperatura Programada de Desorción aporta una gráfica en la que se observa variación de la conductividad térmica, con una gran variación entre los 50 °C y 200 °C, lo que indica que se emite masa, por lo tanto, hay pérdida de masa en la muestra de Hidroxiapatita, en el intervalo de temperatura de 15 °C a 574 °C, remarcándose un evento importante a 350 °C, respecto del H₂O emitido.
4. Los espectros IR muestran que la absorción disminuye (aumenta la Transmitancia) con el aumento de temperatura alrededor del valor de número de onda 3570 cm⁻¹ que corresponde al movimiento de extensión del OH y alrededor del valor 633 cm⁻¹ que corresponde al movimiento de liberación. De lo que se deduce que la muestra emite OH (emisión de partículas constituidas de Oxígeno e Hidrógeno).
5. La Microscopía Electrónica (EDS) da la composición por elementos de la Hidroxiapatita, en la que no se observan cambios apreciables entre las muestras a diferentes presiones, de lo que se deduce que la presión en el intervalo estudiado, no afecta la composición. También las imágenes de la superficie de las muestras no muestran cambios apreciables en la forma del arreglo superficial debido a la variación de la presión.

La importancia física del estudio radica en entender el desprendimiento evidente del radical (OH) de la estructura de la HA, lo que implica cambiar de la simetría $P6_3/m$ a la $P6_3$, debido a la variación de la temperatura. La trascendencia aparece en las propiedades físicas como las mecánicas, eléctricas, así como, la aplicabilidad del bio-material sintético.

4.3 Referencias

1. Robert F. Speyer, Thermal Analysis of Materials, Marcel Dekker Inc. NY, 35-79: 111-113, 1993.
2. M. G. Mellon, Analytical Absorption Spectroscopy, John Wiley & Sons Inc. NY, 439-514, 1950.
3. Peter R. Buseck, John M. Cowley, Leroy Eyring, High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques, Oxford University Press., Oxford NY, 519-600, 1992.
4. Stanley L. Flegler, John W. Heckman Jr., Karen L. Klomparens, Scanning and Transmission Electron Microscopy An Introduction, W. H. Freeman and Company NY., 63-93: 151-158.
5. Ralph A. Sawyer, Experimental Spectroscopy, Dover Publications Inc. NY., 50-86: 288-305, 1963.
6. Cecil E. Hall, Introduction to Electron Microscopy, Mc Graw-Hill Book Company, Second Edition, 44-199, 1953.
7. Linus Pauling, Samuel Goudsmit, The Structure of Line Spectra, NY., 1-12: 226-240, 1930.
8. Miguel José Yacamán, José Reyes Gasga, Microscopía Electrónica una visión del microcosmos, Segunda edición, Fondo de Cultura Económica y Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, México, 1998.
9. Leonid V. Azároff, Introduction to Solids, McGRAW-HILL, Toronto Canada, 1960.
10. Marisol Reyes Reyes, Estudio cristalográfico del esmalte dental humano por microscopía electrónica, difracción electrónica y por haz convergente, Tesis de maestría, Facultad de Ciencias, UNAM, 2000.
11. Haitong Zeng and William R. Lacefield. XPS, EDX and FTIR analysis of pulsed laser deposited calcium phosphate bioceramic coatings: the effects of various process parameters. Biomaterials 21, pp.23-30. 2000.
12. J. L. Arias, F. J. García-Sanz, M. B. Mayor, S. Chiussi, J. Pou, B. León, M. Pérez-Arns. Physicochemical properties of calcium phosphate coatings produced by pulsed laser deposition at different water vapour pressures. Biomaterials 19, pp. 883-888. 1998.
13. J. Reyes-Gasga, R. García-García. Analysis of the electron-beam radiation damage of TEM samples in the acceleration energy range from 0.1 to 2MeV using the standard theory for fast electrons. Radiation Physics and Chemistry 64, pp. 359-367. 2002.
14. Racquel Z. LeGeros, Gilbert Bonel and Renee Legros. Calcified Tissue Research 26, pp. 111-118. 1978.