

00378



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA
HIDROXIAPATITA POR PROCEDIMIENTOS DE
VÍA HÚMEDA”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

I. Q. CAROLINA GUZMÁN VÁZQUEZ

TUTORA: Dra. Ma. Cristina Piña Barba





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.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA



“Nada proporciona mayor placer al investigar que el realizar nuevos descubrimientos; pero su alegría es doble cuando éstos tienen aplicación directa en su vida práctica”

Louis Pasteur

(1822-1895)

A mis padres
Luisa Vázquez Monsalvo y
José Guzmán Rangel †,
quienes me dieron
el maravilloso regalo
de la vida.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la
UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el
contenido de mi trabajo recepcional,
NOMBRE: Carolina Guzman
Vazquez
FECHA: 2 de junio 2004
FIRMA: [Firma]

Agradecimientos

Por el sendero de mi vida he convivido con varias personas, algunas de ellas me motivaron y alentaron en cada uno de los pasos que he dado para alcanzar el grado de maestría, por lo que contribuyeron directa o indirectamente con la elaboración de este trabajo.

En primer lugar, quiero mencionar a la Dra. Ma. Cristina Piña Barba y al Dr. Pedro Bosch Giral, agradeciéndoles por compartir conmigo su experiencia en la investigación, orientarme en la fase experimental y aclararme cada duda que me surgía en el momento de redactar esta tesis. También merece que le reconozca su valiosa colaboración al M. en C. Jaime Santoyo Salazar, compañero de clase, por su paciencia y disposición para enseñarme el funcionamiento de algunos de los equipos del instituto que utilice en la caracterización de mis muestras; de esta relación profesional surgió una gran amistad, que espero que perdure por mucho tiempo.

También hago extensivo este agradecimiento a la I. Q. Leticia Baños López, a la Q. Carmen Vázquez Ramos y al Téc. Acad. Carlos Flores Morales, técnicos del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM), por el tiempo que dedicaron para afinar las caracterizaciones de las muestras. A la Q. Nadia Munguía Acevedo, técnica de la Facultad de Química, quien me asesoró e instruyó en los principios del funcionamiento del equipo ICP – OES; indicándome la manera de interpretar los datos obtenidos. Por otra parte, las imágenes de algunos de los resultados experimentales se las debo a la destreza que posee el Sr. Eduardo A. Caballero Rodríguez, fotógrafo de IIM, con los equipos fotográficos.

Tengo una deuda muy profunda con el Dr. José A. Chávez Carvayar, desde que lo conocí me ha estado orientando en mi camino, aconsejándome fraternalmente en algunas de las dificultades con las que me he tropezado. Al Dr. Raúl Valenzuela Monjarás, que en su momento, me motivó a una constante superación en todos los ámbitos de mi vida.

Durante la travesía del posgrado estuve acompañada por el maravilloso grupo de biomateriales, ellas y ellos ostentan una gran calidad humana. En nuestras reuniones habituales intercambiábamos información, lo que contribuyó a incrementar mi bagaje cultural. Así que quedo especialmente agradecida con la Ing. Nelly Medina Molotla, la M. en C. Adriana Tejeda Cruz, la Ing. Reyna Quintero Cano, la Dra. Ma. del Pilar Gutiérrez Salazar, el M. en C. Roberto B. Palma Cortés, el I. Q. Edgar Benjamín Montufar Jiménez y el Ing. Alfredo Amor Márquez.

Mención especial merecen la Dra. Ma. Inés Rosales Vázquez (Instituto de Investigaciones en Materiales), el Dr. Lauro Bucio Galindo (Instituto de Física), el Dr. Arturo Barba Pingarrón (Facultad de Ingeniería) y el Dr. Enrique Ruiz Trejo (Facultad de Química); por la revisión final que hicieron al trabajo, sus aportaciones me sirvieron para mejorar la presentación y la profundidad de la información que presentó en esta tesis.

Por otra parte, en Santiago de Compostela, España, estuve rodeada de bellísimas personas, se ocuparon para que obtuviera el mayor provecho de la estancia de investigación en el Instituto de Cerámica. Agradezco por la amistad que me brindaron a Inés Sánchez Neira, Ma. del Mar Rodríguez Couselo, Carme Sastre Romero, Eva Vaamonde Couso, Gabriel Pereiro López, Jaime Franco Vázquez, Alfredo Rodríguez C. y Pablo Sierra Sobrino.

A mis hermanos: Pedro, Rosa María, Jorge, José Luis, Beatriz, Alicia y Raúl por su comprensión y apoyo moral que siempre me han brindado, no sólo en esta etapa de mi vida, sino a lo largo de mi existencia.

Por último, quiero agradecer a las instituciones que participaron de algún modo en el financiamiento de la investigación son IIM - UNAM, DGAPA - UNAM (Dirección General de Asuntos del Personal Académico), ENP - UNAM (Escuela Nacional Preparatoria) y CONACYT.

Contenido

Resumen	1
Introducción	4
Capítulo 1: Generalidades	
Fisiología del hueso.....	7
Naturaleza	7
Composición	7
Estructura	9
Células óseas	10
Hidroxiapatita	14
Apatitas	14
Hidroxiapatita	15
Hidroxiapatita hexagonal y monoclinica	17
Estructura cristalina de la hidroxiapatita	18
Capítulo 2: Procedimientos químicos	
Soluciones coloidales	25
Definición	25
Solución sol	25
Gel	27
Precipitación	29
Solubilidad molar	29
Producto de solubilidad	29
Diagrama de solubilidad	30
Nucleación	31
Formación de precipitados	32
Coprecipitación	34
Envejecimiento de precipitados	35
Proceso sol – gel	36
Antecedentes	36
Precursores químicos	37
Transición sol – gel	38
Sustitución nucleofílica (S_N)	39
Reacción de hidrólisis	39
Reacción de condensación	40
Productos cerámicos	42
Sinterización	43
Capítulo 3: Técnicas de caracterización	
Difracción de rayos X	46
Introducción	46
Generación de rayos X	46
Planos cristalinos	49

Ley de Bragg	51
Difractómetro de rayos X	53
Análisis térmico	55
Definición	55
Análisis termogravimétrico	55
Termobalanza	56
Atmósfera	56
Gráficas del TGA	57
Espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente	60
El átomo y la espectroscopia atómica	60
Leyes cuantitativas de la absorción	62
Funcionamiento del ICP - OES	64
Microscopio electrónico de barrido	67
Principios	67
Componentes del SEM	69
Formación de señales en el SEM	70
Sistemas de detección del SEM	72
Preparación de las muestras	73
Capítulo 4: Procedimiento experimental	
Procedimiento por precipitación	75
Técnica experimental	75
Primera reacción química por precipitación	75
Segunda reacción química por precipitación	83
Procedimiento por sol – gel	86
Reacción química del PSG	86
Capítulo 5: Resultados y discusión	
Rendimiento de las reacciones químicas	94
Efecto del pH	95
Procedimiento por precipitación	95
Proceso sol – gel	97
Difracción de rayos X	98
Difractograma de HA	98
Reacciones químicas por precipitación	99
Proceso sol – gel	102
Procedimientos de precipitación y PSG	105
Análisis termogravimétrico (TGA)	108
Proceso sol – gel	108
Caracterización por ICP – OES	111
Razón molar de Ca/P	111
Concentraciones de elementos traza	115

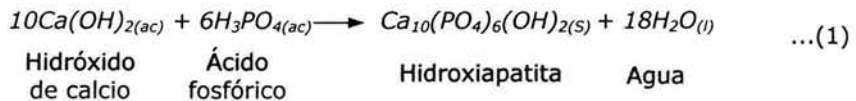
Estimación del tamaño promedio de los cristales	117
Microscopía electrónica de barrido (SEM)	118
Conclusiones	121
Bibliografía	124

Resumen

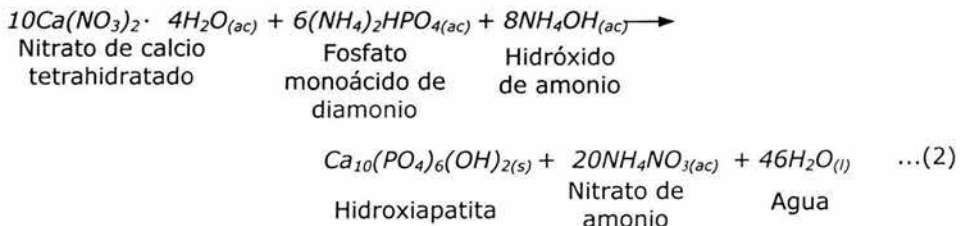
El desarrollo de este trabajo comprende la síntesis de la hidroxiapatita (HA), material cerámico, a partir de soluciones líquidas que contienen los precursores de calcio y fósforo. Este material se emplea para reparar o reconstruir el tejido óseo enfermo o dañado.

Se utilizaron dos procedimientos químicos generales, los cuales fueron: precipitación y proceso sol - gel (PSG).

A partir de análisis bibliográfico se seleccionaron dos reacciones químicas para la técnica de precipitación. La primera de ellas fue una reacción de neutralización, ácido - base. Su ecuación química es:

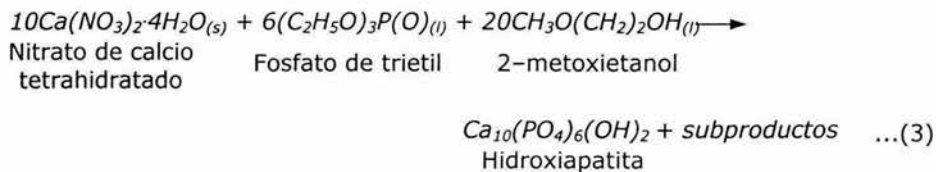


En la segunda reacción química se mezcló una sal ternaria de calcio con un ácido que tuviera el radical fosfato, además se adicionó una solución básica para incrementar el pH de la solución. La ecuación química es:



Las etapas que comprende el procedimiento de precipitación es: mezclado, reflujo (únicamente para la primera reacción química), envejecimiento, lavado, filtración, secado y calcinación. La acidez de la solución es la principal variable a controlar en las tres primeras etapas, con ello se consigue disociar la molécula de fosfato. Por otra parte, en la etapa de envejecimiento ocurren reacciones químicas secundarias que ocasionan la reprecipitación de diferentes fases de fosfato de calcio. En la última etapa que corresponde a la calcinación, la HA cristaliza en el rango de temperatura de $800^\circ\text{C} < T < 1200^\circ\text{C}$.

El alcóxido de calcio que se empleó en el PSG fue sintetizado a partir de una sal doble de calcio y un éter. Posteriormente, se le hace reaccionar con un alcóxido de fósforo (éster) para obtener la HA. La ecuación química es:



El PSG contiene las siguientes etapas: mezclado, envejecimiento, gelación, calcinación y lavado. En la primera etapa se genera una solución sol mediante una reacción de hidrólisis; este mecanismo concluye en el envejecimiento cuando se generan compuestos con una reactividad química intermedia entre el éster y su correspondiente ácido, cuya fórmula química general es $(\text{OH})_{3-x}(\text{OC}_2\text{H}_5)_x\text{P}(\text{O})$, en donde $0 < x < 3$. Durante la gelación ocurren una serie de reacciones de deshidratación y alcoxolación para condensar el producto. La calcinación tiene el propósito de eliminar el agua y los subproductos orgánicos que se generaron en las reacciones químicas. Asimismo, la HA se lavó para remover la fase de CaO que afecta la biocompatibilidad del producto.

En términos generales, las tres reacciones químicas presentan un buen rendimiento en cuanto a la cantidad de producto obtenido, el rango de porcentaje se encuentra entre 92.54% y 96.60%. El PSG produce menor cantidad de HA, y la primera reacción química por precipitación generó mayor cantidad de apatita.

Los productos sintetizados en cada una de las reacciones químicas fueron caracterizados por difracción de rayos X. Para identificar las fases se cotejaron diferentes archivos JCPDS. Las muestras por precipitación están formadas esencialmente por HA; en cambio, las elaboradas por PSG presentaron tres distintas fases (HA, CaO y CaCO_3). Además, se compararon las HAs obtenidas en los diferentes procedimientos químicos, concluyendo que la procesada por PSG cristaliza por debajo de los 600°C , que es una temperatura menor que la requerida para las reacciones químicas de precipitación.

El gel generado por PSG fue sometido a un análisis termogravimétrico (TGA) con la finalidad de determinar los cambios de masa en función de la temperatura. La cantidad de masa que se perdió se realizó en dos etapas. La primera de ellas se efectuó entre $0^{\circ}\text{C} < T < 364^{\circ}\text{C}$, la disminución de masa fue asociada a los siguientes procesos: evaporación del agua, combustión del metanol, calcinación del dimetóxido de calcio y descomposición de compuestos nitrogenados; estas sustancias se formaron durante la fase experimental. En la segunda etapa, cuyo intervalo de temperatura fue de $364^{\circ}\text{C} < T < 600^{\circ}\text{C}$, se eliminaron los hidrocarburos remanentes en el producto.

Para determinar la razón molar $[Ca/P]$ de las HAs se utilizó la técnica de espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente, ICP – OES. Las muestras se prepararon de acuerdo al siguiente procedimiento: pesar, digerir, aforar y medir. En primer lugar, se pesó aproximadamente 0.1 g de cada producto. Esta cantidad de masa se disuelve en una mezcla ácida que se somete a un tratamiento térmico con el propósito de romper los enlaces químicos entre los elementos que forman la HA $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$, de esta manera se generan los iones que se requieren para la medida de la razón molar, los cuales son: Ca^{2+} , PO_4^{3-} ; esta operación recibe el nombre de digestión. La solución que se obtuvo se aforó a 100 mL para diluirla, a continuación se introduce al equipo ICP – OES para realizar las mediciones por triplicado en tres ocasiones diferentes. Con los datos recabados se deduce que la HA generada por PSG es estequiométrica, y la de precipitación es deficiente en calcio.

Para determinar el tamaño y morfología de la partícula de HA, fue realizado un análisis por microscopia electrónica de barrido, SEM. Las micrografías revelan que las HAs preparadas por precipitación tienen un tamaño de partícula heterogénea y las obtenidas por PSG son homogéneas.

Introducción

En los últimos 30 años, la síntesis de compuestos de fosfato de calcio ha generado un gran interés, puesto que tienen una amplia variedad de aplicaciones biomédicas. Por ejemplo, la hidroxiapatita (HA), $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, se utiliza para reparar o reconstruir tejido óseo dañado o enfermo, ya que su composición y estructura química se asemeja a la fase mineral contenida en el esqueleto; esta similitud favorece la formación de enlaces con el hueso, siendo por consiguiente un material biocompatible, bioactivo y bioabsorbible.

La HA presenta una amplia composición química, que se determina a partir de la razón molar de los elementos de calcio y fósforo, Ca/P . Este compuesto en estado puro tiene una razón molar de 1.67, por lo que es una sustancia estequiométrica; por otra parte, el esmalte dental es un material anestequiométrico y su razón molar es de 1.63.

La hidroxiapatita se puede obtener a partir de huesos humanos, especies animales (bovino) e inclusive de materiales naturales (coral); pero hoy en día se esta sintetizando en los laboratorios mediante diferentes procedimientos químicos, como son: técnicas en estado sólido, métodos hidrotérmicos, precipitación y proceso sol-gel, entre otros.

El desarrollo de este trabajo consiste en sintetizar la HA a partir de los procesos de precipitación y sol-gel (PSG); estas técnicas se conocen como *métodos en vía húmeda*, ya que utilizan reactivos en solución líquida y las reacciones químicas involucradas ocurren en este estado de agregación.

La HA es casi insoluble en agua, así que la precipitación en solución acuosa es el procedimiento experimental más empleado. El producto que se obtiene es denso y policristalino y puede ser tanto estequiométrico como anestequiométrico, su fórmula química general es: $Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}$, en donde $0 \leq x \leq 2$ ^[1,57].

Por otra parte, el PSG se utiliza para producir óxidos, nitruros o mezclas de óxidos cerámicos puros a partir de alcóxidos o sales inorgánicas metálicas, los reactivos se disuelven en agua o en un solvente orgánico para generar una

disolución homogénea de iones metálicos. Este proceso involucra la formación de las soluciones coloidales sol y gel; la primera se produce mediante reacciones de hidrólisis y la segunda por reacciones de condensación. La HA que se obtiene con este método es porosa y estequiométrica.

El producto sintetizado con los diferentes procedimientos se caracterizó mediante difracción de rayos X (XRD), espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP – OES) y por microscopia electrónica de barrido (SEM), también se aplicó análisis termogravimétrico (TGA) al gel que se obtuvo en el PSG. Estas técnicas se emplearon para determinar las fases presentes en los productos, composición química en cada uno de ellos, morfología y tamaño de partícula; asimismo, en el gel se definieron los cambios de masa en función de la temperatura.

Los datos que se recabaron con las diferentes técnicas de caracterización, nos sirven para comparar cualitativa y cuantitativamente las propiedades de los productos y de los procedimientos químicos empleados.

Capítulo 1: **Generalidades**

Fisiología del hueso

Naturaleza

Composición

Estructura

Células óseas

Hidroxiapatita

Apatitas

Hidroxiapatita

Hidroxiapatita hexagonal y monoclinica

Estructura cristalina de la hidroxiapatita

Fisiología del hueso

Naturaleza

El hueso es un tejido conjuntivo especializado, se conoce como tejido óseo. En conjunto proporciona el soporte estructural por la rigidez que presenta, ayuda en la locomoción del organismo, protege órganos vitales, se producen las células de la sangre en la médula ósea y actúa como un reservorio de sustancias químicas (por ejemplo: iones de calcio y de fósforo, que son necesarios para una amplia variedad de funciones metabólicas).

Además, el hueso tiene la capacidad de regenerarse, es decir, lentamente se reabsorbe el viejo tejido óseo y al mismo tiempo se forma otro; este proceso se realiza continuamente toda la vida, durante el crecimiento se reajusta a las nuevas dimensiones de los órganos. También cuando una persona se fractura se reconstruye el tejido óseo.

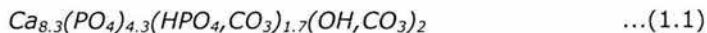
Las constantes presiones y tensiones que se ejercen sobre el hueso remodelan su estructura, por lo cual es un tejido dinámico^[2]. Durante la infancia de una persona, el crecimiento del hueso se realiza mediante la combinación de los mecanismos de formación y reabsorción del tejido óseo; una vez que se ha alcanzado la etapa adulta, estos procesos se efectúan a un ritmo más lento.

Composición

En general, la composición química del tejido óseo varía de una persona a otra e inclusive dentro de ella misma según la edad, sexo o tipo de hueso. Esta constituido por una fase líquida y otra sólida. La fase líquida consta esencialmente de agua en aproximadamente un 10% en peso del hueso; el resto, la fase sólida, esta compuesta por una matriz orgánica y otra inorgánica (fase mineral). Dado lo anterior, el hueso es considerado como un material compuesto.

La matriz orgánica está constituida entre un 30 a 40% del peso del hueso. Aproximadamente $\frac{9}{10}$ partes de este porcentaje la constituye la colágena tipo I; el resto le corresponde a la sustancia fundamental amorfa que esta integrada por varias proteínas no colágenas como: glicoproteínas, mucopolisacáridos, ácidos y lípidos.

El 50 al 60% del peso del hueso le corresponde a la fase mineral compuesta principalmente por calcio y fosfato, recibe varios nombres: "hidroxiapatita biológica" o "hidroxiapatita carbonatada" o simplemente "dahllita"^[3], es deficiente en calcio; su fórmula química es:



Además, la hidroxiapatita biológica contiene elementos traza de magnesio, flúor, sodio, potasio, entre otros^[2,4].

Inicialmente el calcio y el fosfato se depositan como sales amorfas de fosfato de calcio en los espacios que hay a lo largo de las fibras de colágena, posteriormente cristalizan con la estructura cristalina de las apatitas, los cristales crecen en forma de delgadas tabletas alargadas que llegan a medir 40 X 25 X 3 nm y están envueltos por sustancia fundamental amorfa^[3], véase la figura 1.1.

La sustancia fundamental amorfa esta formada principalmente por complejos de mucopolisacáridos y proteínas. Los mucopolisacáridos son glúcidos de peso molecular elevado, formados por la polimerización de una unidad constituida por un ácido urónico y una hexosamina^[4].

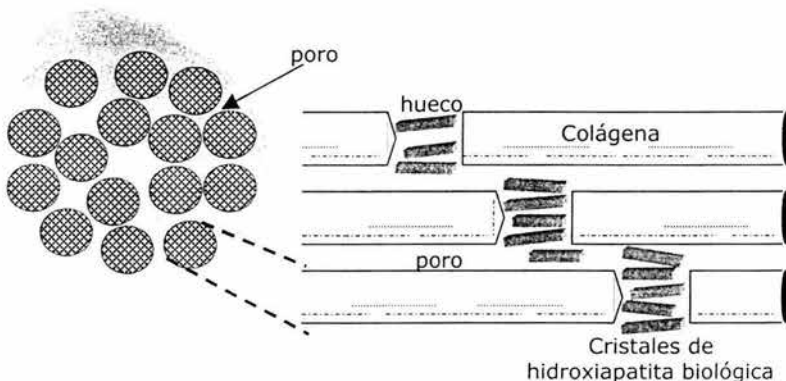


Figura 1.1. Distribución los cristales de hidroxiapatita dentro de la colágena (Glimcher - 1984).

Asimismo, la superficie de los cristales de hidroxiapatita está hidratada; esto facilita la adhesión de los iones de los elementos traza, primordialmente de cationes de sodio (Na^+) y de potasio (K^+), para permitir que se efectúe el fenómeno de intercambio iónico.

El esqueleto almacena cerca del 99% del calcio corporal^[2,4]. Este elemento es de suma importancia, está involucrado en diversos procesos enzimáticos como la coagulación y es el responsable de la contracción muscular y la transmisión de impulsos nerviosos.

La dureza y resistencia del tejido óseo proviene principalmente del grado de mineralización que posee el hueso; por otra parte, la elasticidad se origina a partir de la cantidad de material orgánico presente. El hueso tiende a ser flexible cuando presenta bajas cantidades de la fase mineral, por el contrario, es extremadamente frágil cuando disminuye el porcentaje de la matriz orgánica. Esto se refleja en la elasticidad de los huesos de los niños, ya que a esta edad la sustancia que predomina es la colágena; mientras que en los ancianos las fracturas son más recurrentes, puesto que sus huesos se calcifican en mayor proporción.

La fase mineral es indispensable para el crecimiento y la construcción ósea. Cuando los huesos están sometidos a constantes cargas mecánicas se van robusteciendo, al depositarse más cantidad de cristales de hidroxapatita en regiones que son necesarias y si se requiere se reducirá en otras zonas.

Estructura

La superficie interna y externa de todos los huesos está recubierta por dos membranas conjuntivas que forman el endostio y el periostio, respectivamente; pero en las zonas donde se encuentran las articulaciones y se insertan los ligamentos y tendones no hay periostio^[4].

Estas capas conjuntivas están provistas de vasos sanguíneos que se ramifican y penetran en la matriz ósea para suministrar los nutrimentos que necesita el tejido.

Con base a su morfología, los huesos se han clasificado en largos o huecos, anchos o planos y cortos.

La diáfisis es la parte media con forma cilíndrica de los huesos largos de un adulto. Está constituida por una gruesa capa de tejido óseo cortical o compacto; éste es un material altamente denso con diminutos canales, en los extremos se

ubica la epífisis, tiene forma abultada. La diáfisis esta articulada a la epífisis mediante la metáfisis, que es una región cónica. Tanto la epífisis como la metáfisis están compuestas por tejido óseo esponjoso o trabecular, rodeadas a su vez por una delgada capa de tejido óseo cortical, véase la figura 1.2.

La distribución del tejido óseo cortical y esponjoso varía entre los diferentes tipos de hueso; por ejemplo, el cúbito tiene un 92% de tejido óseo cortical y un 8% de tejido óseo esponjoso, y una vértebra contiene un 62% de tejido óseo cortical y un 38% de tejido óseo esponjoso.

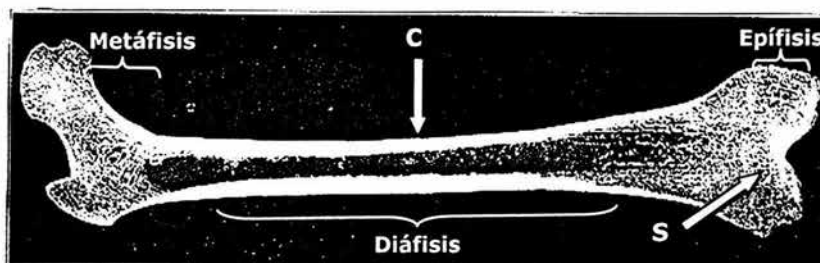


Figura 1.2. Regiones de un hueso largo. C es el tejido óseo cortical y S es el tejido óseo esponjoso o trabecular.

El tejido óseo cortical es una masa sólida altamente densa en forma de láminas que están organizadas en diminutos cilindros concéntricos alrededor de unos conductos paralelos al eje longitudinal del hueso, esta disposición le confiere propiedades isotrópicas. Por otra parte, el tejido óseo esponjoso es un material ortotrópico, formado por celdas tridimensionales que generan una estructura porosa^[5].

Células óseas

El tejido óseo está constituido por tres tipos de células: osteoblastos, osteocitos y osteoclastos. Aunque estas células forman una pequeña fracción del volumen óseo, desempeñan un papel vital en el funcionamiento del esqueleto

En general, las células óseas mantienen el equilibrio de la concentración de calcio en el organismo (homeostasis mineral), son las responsables de la reabsorción y formación del tejido óseo en respuesta a las fuerzas aplicadas (homeostasis esquelética)^[6], éstas son sólo dos de las funciones indispensables que realizan, véase la figura 1.3.

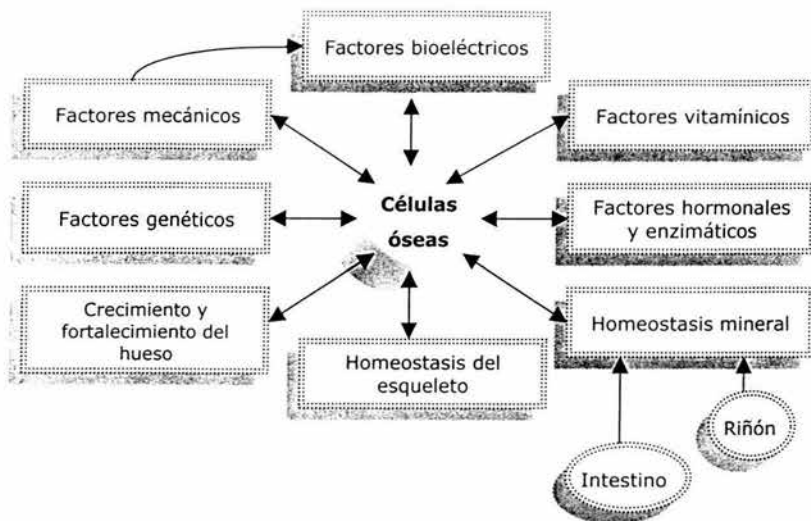


Figura 1.3. Factores que influyen en la actividad vital de las células óseas.

En periostio tiene una capa monocelular de osteoblastos, véase la figura 1.4. Estas células son las responsables de sintetizar el componente orgánico (colágeno y glucoproteínas), dejan huecos para los sitios de nucleación de los cristales de hidroxapatita, moderan de esta forma la cantidad de sales minerales que se depositan. En general, controlan los mecanismos de crecimiento y mineralización de los huesos; también tienen la función de regular el proceso de remodelación ósea en cualquier grado de fractura.

Dentro del hueso compacto, aproximadamente el 15% de los osteoblastos quedan aprisionados en la matriz ósea que van formando, convirtiéndose en osteocitos, son células aplanadas con forma de almendra, y al espacio que ocupan se denomina laguna ósea. Tanto el osteocito como su cavidad adquieren un aspecto estrellado, véase la figura 1.5. Las lagunas óseas se comunican entre si y con las células vecinas mediante pequeños túneles denominados canalículos, que sirven como puentes de transporte de nutrientes, metabolitos y de pulsos eléctricos a través del tejido óseo.

El osteocito tiene escasa movilidad y gran sensibilidad a los esfuerzos mecánicos y a las microlesiones de la matriz ósea. La información que registra se envía a la superficie del hueso por medio de señales químicas o electroquímicas para activar la función de los osteoblastos.

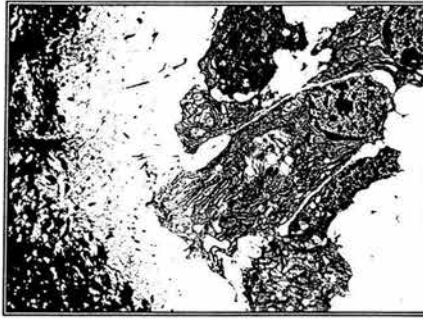


Figura 1.4. Osteoblasto sobre un ribete de osteoide. Obsérvese que el osteoblasto del centro presenta el núcleo en el extremo opuesto a la zona de contacto con el hueso. El osteoide se observa como un material finamente fibrilar de color gris y por debajo del mismo se sitúa el hueso mineralizado en color negro (Microscopia electrónica x 3400).

Estudios histoquímicos han demostrado que los osteoblastos y los osteocitos contienen fosfato de calcio unido a una proteína o glucoproteína; en consecuencia estas células son capaces de concentrar calcio en su citoplasma^[4].

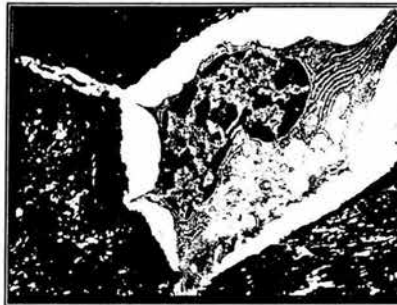


Figura 1.5. Osteocito en el interior de una laguna. La matriz ósea mineralizada es de color negro y en el margen superior izquierdo de la imagen, se observa el canalículo. (Microscopia electrónica x 5700).

El osteoclasto (figura 1.6) es otra clase de célula semejante y de mayor tamaño que el osteoblasto; contiene de 6 a 50 núcleos y frecuentemente se sitúa en las depresiones de la matriz ósea, lagunas de Howship^[4].

Se encarga de reabsorber el tejido óseo viejo moviéndose activamente a lo largo de la superficie del hueso. El proceso inicia cuando libera iones H^+ en dirección hacia el hueso para acidificar el microambiente ($3.5 < \text{pH} < 4.0$). Con esta condición, la fase mineral se disuelve y se elimina mediante subsecuentes reacciones; a continuación digiere la matriz orgánica utilizando diversas enzimas.

Durante la reabsorción, una fracción de los cationes de calcio [Ca^{2+}] penetran en el interior del osteoclasto a través de canales situados en su membrana, inhibiendo de esta forma su actividad. Al completar el proceso de reabsorción para remodelar el hueso, la célula ósea muere por apoptosis. Los restos celulares son fagocitados por células macrófagas.

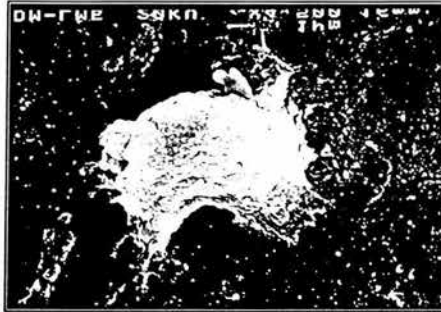


Figura 1.6. Osteoclasto humano cultivado sobre una lámina de dentina. Sus ribeteadas prolongaciones de citoplasma se adhieren a la matriz. Se aprecia una cavidad por debajo de la célula ósea. (Microscopía electrónica de barrido x 4500).

Del equilibrio entre las actividades de los osteoblastos y osteoclastos, formadores y destructores del tejido óseo, respectivamente, depende el sostenimiento, forma y tamaño del hueso.

Apatitas

Los minerales son productos naturales de la corteza terrestre. Hoy en día se conocen más de 3000 especies diferentes. Se caracterizan por ser compuestos inorgánicos con una composición química homogénea. La mayoría de ellos tienen estructuras cristalinas.

En 1786, Werner utilizó por primera vez el término “*apatita*” (del griego *απαταειν*, engañar), para nombrar a una familia de minerales que a menudo se confundían con algunas piedras preciosas^[7,8,9].

Los minerales de las apatitas tienen estructuras cristalinas similares, es decir, son compuestos isomorfos. La fórmula molecular general es: $M_{10}(TO_4)_6N_2$ ^[7,10]. La letra *M* representa a un catión divalente o trivalente (raramente monovalente), su número de coordinación es de 7 ó 9. Por otra parte, *T* simboliza un catión con número de coordinación de 4 (esta rodeado por cuatro oxígenos) y presenta una geometría tetraédrica; la combinación TO_4 forma un radical negativo. En cambio, *N* caracteriza a un anión o radical negativo con número de coordinación de 3, puesto que interactúa con tres vecinos *M*.

En la tabla 1.1 se especifican diferentes iones o radicales, que al combinarse se obtienen diversos isomorfos de apatitas.

Tabla 1.1. Elementos que integran las *Apatitas*^[7,8].

<i>M</i>	$Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{2+}, Re^{2+}, Pb^{2+}, U^{3+}$
TO_4	CO_3^{2-} (raras veces), SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , SiO_4^{4-}
<i>N</i>	$F, Cl^-, Br^-, I^-, OH^-, CO_3^{2-}, S^{2-}, O^{2-}$, sitios vacantes

Los componentes del sitio *N* son los que producen cambios más significativos, tanto en la estructura cristalina como en sus propiedades. Por ejemplo, el grupo espacial varía con el tamaño de *N*; al incrementar el radio iónico se genera una apatita con menor simetría. La sustitución se vuelve aún más compleja cuando se trata de un radical no simétrico; como es el caso del radical hidroxilo [OH^-], la

orientación del enlace $H - O$ puede presentarse en diferentes direcciones, modificando de esta forma, la interacción y la distancia que hay con los cationes M , esto genera que la cristalización de una apatita se realice en un sistema cristalino hexagonal o monoclinico, este caso se detallará en la última sección.

Asimismo, se pueden obtener apatitas más complejas al combinar dos o más diferentes iones del mismo componente, como es el caso de: $Ca_{10}(PO_4)_6(F_{0.58}, Cl_{0.94}, OH_{0.48})$.

En la siguiente tabla se presentan algunos ejemplos de las apatitas más comunes.

Tabla 1.2. Diferentes minerales de apatitas^[8].

Nombre	Fórmula molecular
Hidroxiapatita de calcio*	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
Hidroxiapatita de bario	$Ba_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
Hidroxiapatita de cadmio	$Cd_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
Hidroxiapatita de plomo	$Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
Hidroxiapatita de estroncio	$Sr_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
Hidroxivanadinita	$Ca_{10}(VO_4)_6(OH)_2$
Fluorapatita	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$
Fermorita	$Ca_{10}(AsO_4)_6F_2$
Clorapatita	$Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$
Clorapatita de cadmio	$Cd_{10}(PO_4)_6Cl_2$
Clorapatita de cadmio y arsénico	$Cd_{10}(AsO_4)_6Cl_2$

*En la actualidad se utiliza solamente el término hidroxiapatita.

Hidroxiapatita

El 99% de la corteza terrestre está constituida principalmente por ocho elementos, los cuales son: oxígeno, silicio, aluminio, hierro, calcio, sodio, potasio y magnesio. La superficie de la Tierra contiene alrededor del 3.4% en peso de calcio y 0.10% en peso de fósforo^[3]. Combinando estos dos últimos elementos con oxígeno y/o agua, se forman diferentes compuestos de ortofosfato de calcio, véase la tabla 1.3.

Tabla 1.3. Compuestos de ortofosfato de calcio.

Nombre del compuesto	Fórmula molecular	Abreviatura
Hidroxiapatita	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	HA
Fosfato de calcio amorfo	$Ca_x(PO_4)_y \cdot nH_2O$	ACP
α - fosfato tricálcico	$\alpha-Ca_3(PO_4)_2$	α -TCP
β - fosfato tricálcico	$\beta-Ca_3(PO_4)_2$	β -TCP
Fosfato de tetracalcio	$Ca_4(PO_4)_2O$	TTCP
Fosfato de octacalcio	$Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$	OCP
Fosfato de dicalcio anhidro	$CaHPO_4$	DCPA
Fosfato de dicalcio dihidratado	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	DCPD

La HA puede ser de origen mineral o biológico, véase la figura 1.7. En ambas, la estructura cristalina y la composición química es muy semejante; esto fue demostrado por primera vez en 1926 por De Jong, la técnica que utilizó fue la difracción de rayos X^[8].

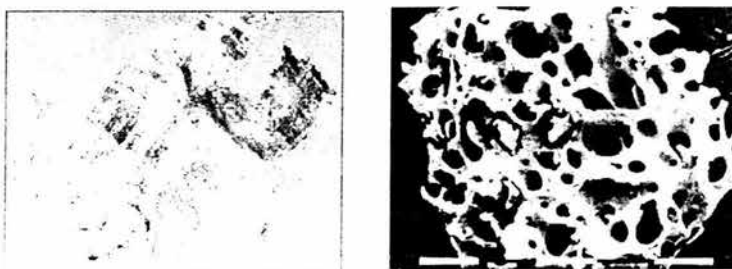


Figura 1.7. HA: a) Cristales de hidroxiapatita mineral, b) Hueso calcinado. Los componentes orgánicos se eliminan por calcinación, los residuos corresponden a la HA (20.4x).

En un principio, la HA se obtuvo a partir de corales o de huesos humanos y bovinos, a los que se les eliminaba la matriz orgánica por medio de calcinación. Recientemente se le ha sintetizado mediante diferentes procedimientos químicos, por ejemplo: reacción en estado sólido, procedimiento hidrotérmico, electrodeposición, precipitación, proceso sol-gel, entre otros.

La HA biológica forma parte del tejido óseo; es más complicada que la mineral, su red cristalina contiene iones y/o radicales traza y como es deficiente en calcio su composición química es anestequiométrica. La HA es estequiométrica cuando

tiene una razón molar de calcio y fósforo de $\frac{Ca}{P} = 1.667$. Por ejemplo, el esmalte dental, la dentina y el hueso tienen razones molares de 1.63, 1.61 y 1.67, respectivamente; estos valores se incrementan con la edad.

Debido a su extensa aplicación en la medicina para regenerar, crecer y sustituir hueso, la HA se considera un elemento trascendental del grupo de los biomateriales.

Hidroxiapatita hexagonal y monoclinica

La estructura cristalina de la hidroxiapatita ha sido investigada por varios científicos. Por ejemplo, De Jong observó que los cristales de la HA biológica son extremadamente pequeños y no están bien definidos; sin embargo, no especificó el arreglo espacial de las muestras estudiadas. Fue hasta 1951, que el grupo de trabajo de Posner determinó la estructura cristalina de HA sintetizada en laboratorio; los resultados fueron comprobados por Kay *et al.* A principio de los 70's, R. A. Young demostró que la HA presenta dos sistemas cristalinos^[8,11,12,13,14]. En la tabla 1.4 se especifican sus parámetros de red.

La HA mineral natural y la contenida en dientes y huesos presenta el sistema hexagonal, en tanto que la del esmalte es monoclinica; la sintetizada en laboratorio presenta los dos sistemas, esto depende del proceso químico que se utilice y de las impurezas que se incorporen en la red cristalina.

En los dos sistemas cristalinos, la celda unitaria de la HA está constituida por diez cationes de calcio [Ca^{2+}], seis radicales de fosfato [PO_4^{3-}] y dos de hidroxilo [OH^-]; organizados de tal forma que se obtienen tres sales dobles idénticas de fosfato de calcio [$Ca_3(PO_4)_2$] y un hidróxido de calcio [$Ca(OH)_2$]^[8]. Su fórmula química es $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.

Estructura cristalina de la hidroxiapatita

La posición de los diferentes iones y radicales que constituyen la HA se ilustran en la figura 1.8, que es una proyección sobre el plano xy ^[9,11,14]. La celda unitaria está acotada por los círculos remarcados (○). En el esquema se definen las aristas a y b , en tanto c esta sobre una perpendicular a la hoja de papel.

Tabla 1.4. Sistemas cristalinos de la HA.

Red cristalina	Hexagonal	Monoclónica
Distancias unitarias	$a = 0.9432 \text{ nm}$ $b = 0.9432 \text{ nm}$ $c = 0.6881 \text{ nm}$	$a = 0.9419(3) \text{ nm}$ $b = 1.8848(6) \text{ nm}$ $c = 0.6884(2) \text{ nm}$
Ángulos	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 119.98(2)^\circ$
Grupo espacial	$P6_3/m$	$P2_1/b$
Estructura cristalina		

Los cationes Ca^{2+} se simbolizan mediante círculos con doble línea (☉, ☺ y ☻); los valores que encierran indican la altura (z) a la que se encuentran en la celda. Estos iones se les ha clasificado como Ca(I) y Ca(II) de acuerdo a las diferentes posiciones que ocupan dentro de la celda.

Los Ca(I) están representados por el círculo ☉. Dentro de la celda unitaria hay dos de estas figuras y, a su vez, cada una de ellas constituye dos cationes que se ubican en la posición $z = 0.0010$ y $z = 0.5$, contabilizan un total de cuatro iones de esta clase. Los cationes están en un sitio octaédrico y se coordinan con nueve átomos de oxígeno.

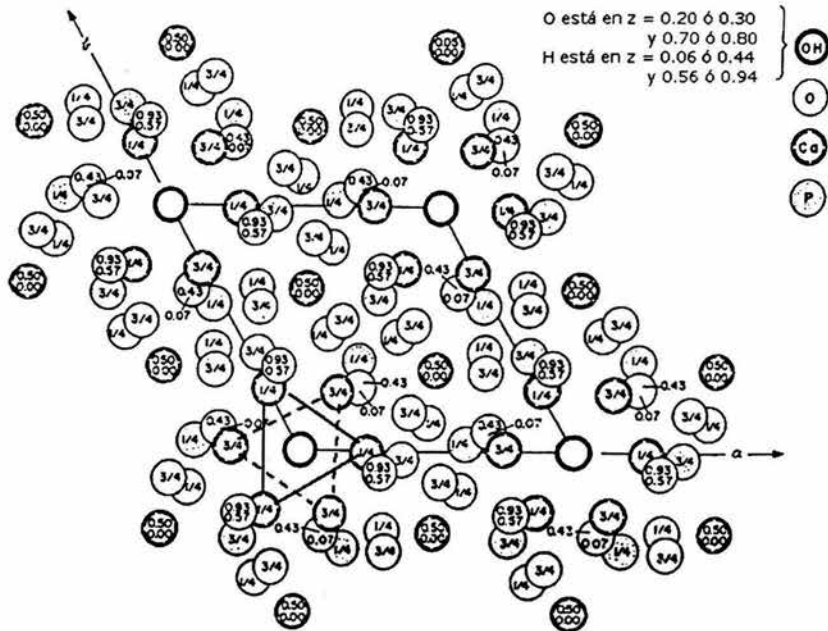


Figura 1.8. Estructura de la HA proyectada sobre el plano basal xy .

Los restantes seis cationes Ca^{2+} de la HA corresponden a los Ca(II). Para familiarizarnos con la distribución de estos iones, recortemos la porción que aparece en el extremo izquierdo inferior de la figura anterior.

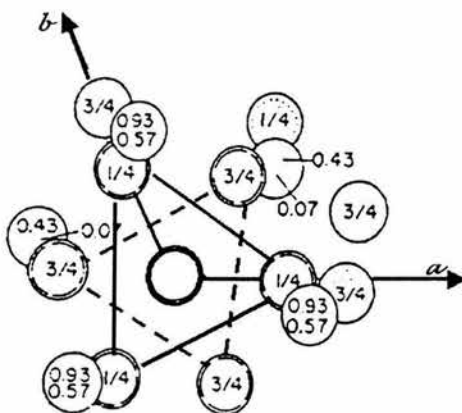


Figura 1.9. Los cationes Ca^{2+} rodean a los radicales OH^- .

En la figura 1.9, el \odot indica que tres Ca(II) se ubican a una altura de $z = \frac{1}{4}$, en forma de un triángulo equilátero; y otros tres Ca(II) están en $z = \frac{3}{4}$ (\ominus). Los triángulos presentan una rotación de 60° y su baricentro se sitúa sobre el eje z . El número de coordinación de estos cationes es de siete, interactúan con seis átomos de oxígeno del radical fosfato y con un grupo de hidroxilo que se encuentra en el centro de la figura triangular.

Los círculos remarcados (\odot) se encuentran sobre las aristas c del paralelepípedo de la celda unitaria, cada uno de ellos representa a dos radicales OH^- .

Cada OH^- está desplazado ± 0.5 nm a partir del baricentro del correspondiente triángulo equilátero de calcio; el centro de cada oxígeno de los radicales hidroxilos se puede encontrar en las posiciones $z = 0.20$ ó $z = 0.30$ y en $z = 0.70$ ó $z = 0.80$; en cambio, el centro de los hidrógenos están en $z = 0.06$ ó en $z = 0.44$ y en $z = 0.56$ ó en $z = 0.94$. A pesar de que la dirección del enlace $O - H$ está sobre el eje z , nunca corta el plano triangular de los Ca(II), véase la siguiente figura.

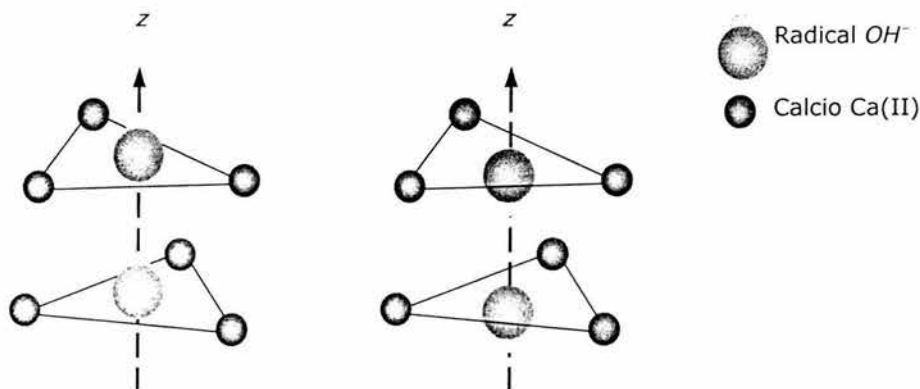


Figura 1.10. Posiciones que puede presentar el radical OH^- con respecto al plano triangular de Ca(II). Obsérvese como los radicales no atraviesan el plano triangular, sino que siempre se encuentran ya sea por arriba o por debajo de éste.

A pesar del ligero desplazamiento entre los iones OH^- y Ca^{2+} , existe una interacción electrostática bastante fuerte entre el oxígeno y los cationes de calcio, debido a sus respectivas densidades electrónicas.

Cuatro átomos de oxígeno (\ominus) y uno de fósforo (\oplus) integran un radical fosfato [PO_4^{3-}], este grupo presenta una geometría tetraédrica ligeramente distorsionada, véase siguiente figura.

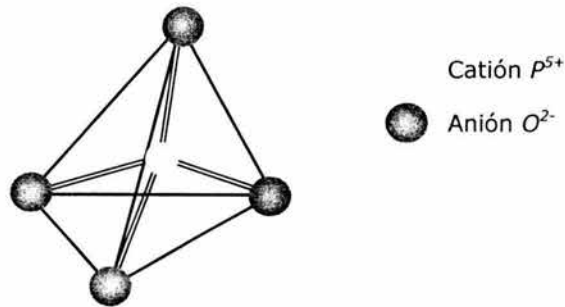


Figura 1.11. Forma tetraédrica de los radicales fosfatos, PO_4^{3-} .

En celda unitaria, tres de los radicales fosfato se encuentran en $z = \frac{1}{4}$, mientras que otros tres se localizan en $z = \frac{3}{4}$. Tienen una disposición helicoidal, véase la figura 1.12. Sus oxígenos se han clasificado en función de los vecinos con que interactúan y de las posiciones que ocupan, como: O(I), un O(II) y dos O(III).

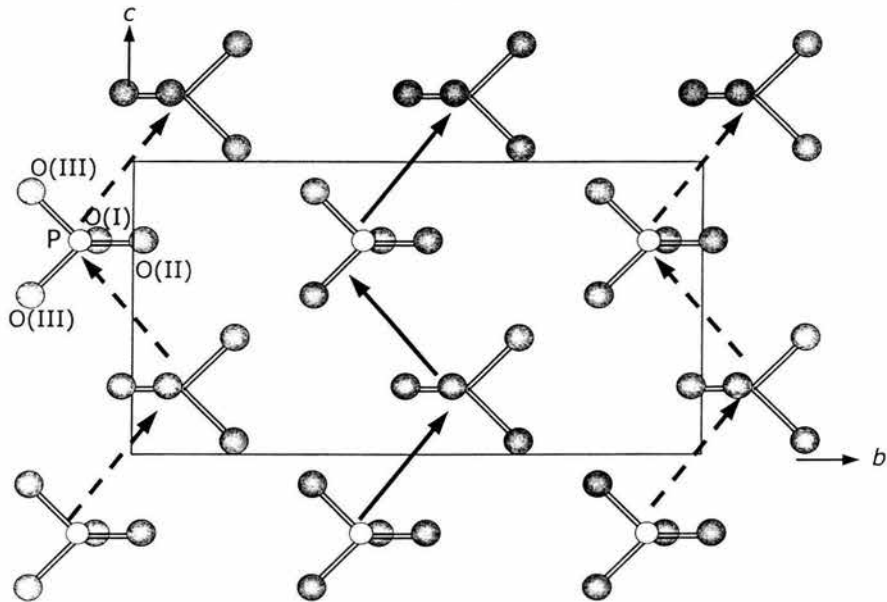


Figura 1.12. Proyección sobre un plano xy . Los grupos PO_4^{3-} tienen una posición de helicoidal en la celda unitaria de la HA.

En la tabla 1.5, se especifican los sitios de algunos elementos de la HA en un celda unitaria hexagonal, se hace referencia a un sistema xyz ^[8] porque solo se considera una tercera parte de la celda.

Como ya se mencionó con anterioridad, la orientación del enlace $H - O$ del radical hidroxilo define la estructura cristalina de la HA, ya sea hexagonal o monoclinica. En la red cristalina, este enlace se puede encontrar orientado hacia la misma dirección ($HO - HO - HO \dots HO - HO \dots$) o alternado en un orden de corto alcance ($HO - HO - HO \dots OH - OH \dots$)^[13], véase la figura 1.13.

Cuando la mayoría de los enlaces del $H - O$ están dispuestos en la misma dirección, se forma el sistema hexagonal. Para que estén orientados de esta forma, se necesita remplazar algunos de los OH^- por aniones de menor tamaño, por ejemplo el flúor, e inclusive pueden ser sitios vacantes. La apatita que resulta es anestequiométrica^[10].

Tabla 1.5. Posiciones de los elementos de la HA.

Partícula	Elemento	Posición		
		x^*	Y	z
Calcio (Ca^{2+})	Ca(I)	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0.0010
	Ca(II)	0.99300	0.24706	$\frac{1}{4}$
Fosfato (PO_4^{3-})	P	0.36860	0.39866	$\frac{1}{4}$
	O(I)	0.48500	0.32890	$\frac{1}{4}$
	O(II)	0.46490	0.58710	$\frac{1}{4}$
	O(III)	0.25800	0.34350	0.0703
Hidroxilo (OH^-)	O	0	0	0.2000
	H	0	0	0.06170

*En el sistema hexagonal el eje x no es ortogonal al eje y .

En el sistema monoclinico, encontramos que el enlace $H - O$ se orienta hacia la misma dirección sobre una de las aristas del paralelepípedo de la celda y, en la otra se invierte, alternándose de esta manera. Esta apatita es estrictamente estequiométrica^[14], véase la figura 1.14.

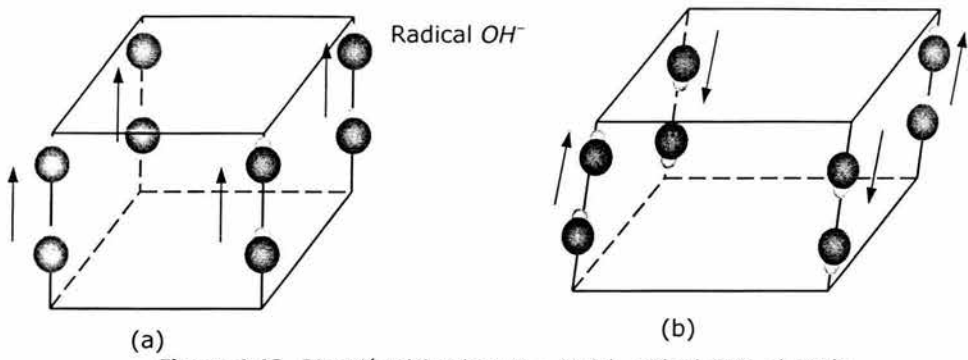


Figura 1.13. Dirección del enlace $H - O$ del radical OH^- : a) en la estructura hexagonal el enlace está orientado en la misma dirección, b) en la estructura monocónica, la dirección del enlace se alterna.

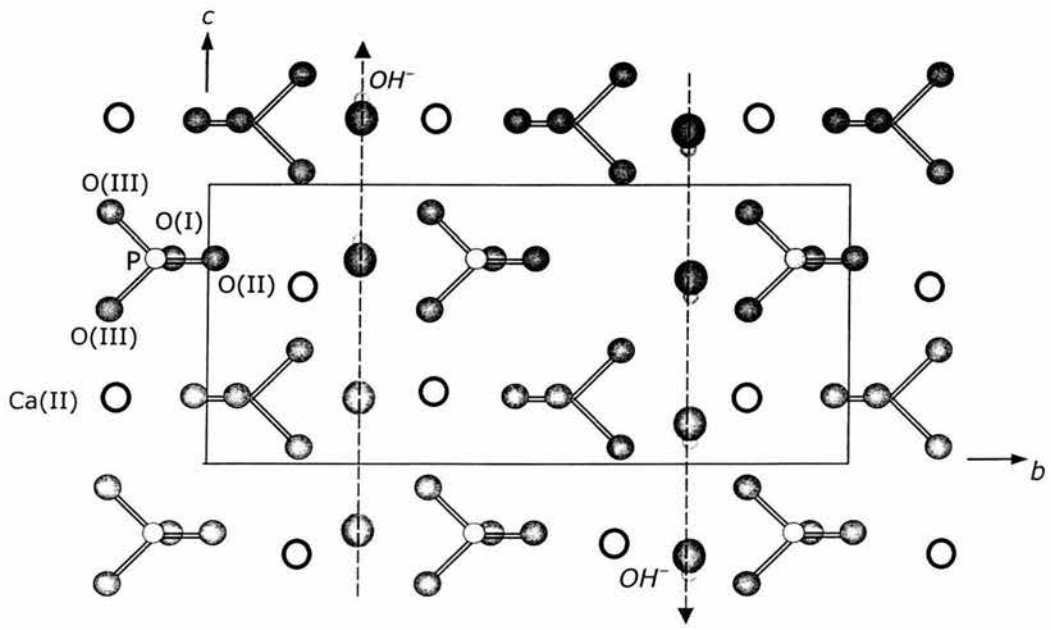


Figura 1.14. Configuración atómica de la HA monocónica proyectada sobre el plano zy . Los radicales hidroxilo se encuentran invertidos a lo largo de las columnas.

Capítulo 2: **Procedimientos químicos**

Soluciones coloidales

Definición

Solución sol

Gel

Precipitación

Solubilidad molar

Producto de solubilidad

Diagrama de solubilidad

Nucleación

Formación de precipitados

Coprecipitación

Envejecimiento de precipitados

Proceso sol – gel

Antecedentes

Precusores químicos

Transición sol – gel

Sustitución nucleofílica (S_N)

Reacción de hidrólisis

Reacción de condensación

Productos cerámicos

Sinterización

Soluciones coloidales

Definición

Una solución coloidal (del griego *kolla* y *eidos* que significa "especie de cola") esta compuesta por dos fases: dispersiva (medio continuo de dispersión) y dispersa. Para que una solución adquiera propiedades de un sistema coloidal, el diámetro (φ) de las partículas de la fase dispersa deberá estar comprendido en el rango: $1\mu\text{m} > \varphi > 1\text{nm}$ ^[15].

Las partículas coloidales pueden estar formadas por una molécula, en cuyo caso se trata de una macromolécula, o por agregados de muchas partículas más pequeñas.

Solución sol

La solución sol consiste esencialmente de una fase dispersa sólida en una fase dispersiva líquida, el sistema coloidal adquiere un aspecto líquido. La fase dispersa es de naturaleza inorgánica, presenta alta insolubilidad y poca afinidad al medio dispersante^[16], véase la figura 2.1.

Este tipo de solución coloidal se clasifica en sistemas:

- Monodispersos, en la que sus partículas se distinguen por tener la misma forma e igual tamaño.
- Polidispersos, el tamaño y la distribución de la fase dispersa es heterogénea, es decir, es una mezcla de macromoléculas que se diferencian por el grado de polimerización (número de unidades elementales que forman una determinada cadena).

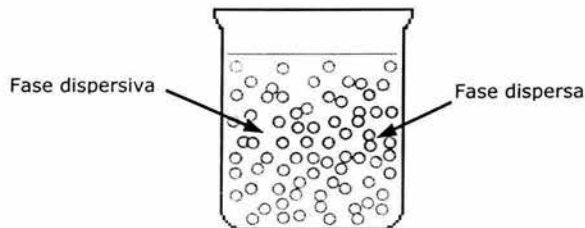


Figura 2.1. Sol es una dispersión coloidal de fase dispersiva líquida o continua en la que tiene una fase dispersa sólida o discontinua.

Las partículas de la fase dispersa del sol se encuentran en equilibrio dinámico. Ellas se mantienen suspendidas en la fase dispersiva debido a varios factores que a continuación se describirán.

Uno de ellos es el movimiento Browniano que poseen las pequeñas partículas sólidas, esta movilidad les permite trasladarse dentro del líquido, impidiéndoles que se sedimenten fácilmente^[17].

Al aproximarse dos partículas con carga neutra, la distribución electrónica se va distorsionando paulatinamente y, en cada una se genera un dipolo orientado por pequeñas fuerzas atractivas, este fenómeno recibe el nombre de polarización, figura 2.2. Esta situación también se presenta cuando las partículas colisionan directamente.

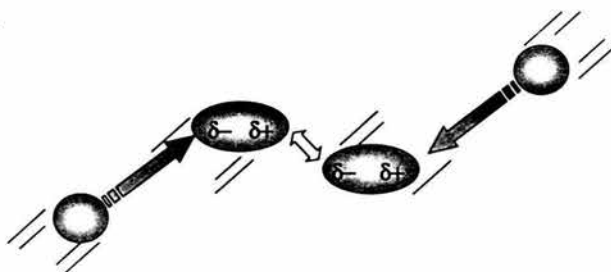


Figura 2.2. Las moléculas se distorsionan al polarizarse, generando dipolos que ocasionan fuerzas de atracción.

En caso de que las partículas posean un dipolo permanente, se van alineando bajo la influencia de los campos eléctricos. Las orientaciones atractivas corresponden a estados con más baja energía.

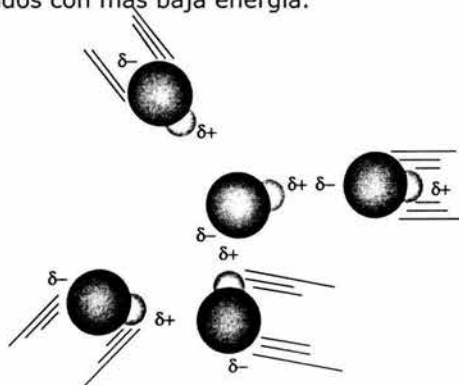


Figura 2.3. Tendencia de las moléculas a orientarse bajo la influencia de campos eléctricos moleculares vecinos.

La polarización y la influencia de los campos eléctricos de las partículas les permite mantenerse en un continuo movimiento a través de la fase dispersiva del coloide.

Por otra parte, el agua es el disolvente por excelencia, sobre todo de los compuestos inorgánicos. Es una molécula dipolar. Mediante una atracción electrostática, las moléculas de agua rodean a las partículas iónicas o polares de la fase dispersa, este proceso se conoce como solvatación. De esta manera, separan las partículas sólidas y evitan que se formen aglomerados de mayor tamaño que pudiesen precipitar.

En soluciones ácidas o básicas ocurre con mayor intensidad el proceso de solvatación, debido a la presencia de partículas con carga.

Gel

El gel es otra sustancia coloidal, el sistema está formado por dos componentes, cuya naturaleza semisólida encierra a una fase continua o líquida, la estructura es similar a una red entrecruzada de forma tridimensional. Su aspecto es gelatinoso. Para que se forme un gel debe existir una afinidad entre las sustancias de la solución. El sistema se llama hidrogel cuando la fase continua es agua.

Como las partículas del gel se unen para formar largas cadenas, las moléculas que resultan se consideran polímeros ya sea inorgánicos u orgánicos.

El gel se forma a partir de un proceso irreversible, conocido como gelación, se caracteriza por un incremento en la viscosidad de la solución. El procedimiento puede ser natural o inducido. El natural depende del pH de la solución y de los iones presentes, en tanto, el inducido se realiza mediante enfriamiento de soles o por adición de agentes para promover que moléculas adyacentes formen enlaces químicos.

No existe un tiempo estándar para indicar que la gelación ha concluido, pues se encuentra en función de las propiedades químicas de las sustancias involucradas.

En general, los geles son óptica y mecánicamente isotrópicos, excepto cuando están bajo tensión.

Durante la gelación las moléculas se juntan químicamente hasta formar una red, en los espacios queda retenida la fase continua. Sin embargo, cuando todo el líquido no es retenido dentro de la red, sino que se acumula por encima del semisólido que se forma, dando la impresión que el gel se ha encogido; a este fenómeno se conoce como "sinéresis"^[18,19].

Cuando el gel permanece en completo reposo, se dice que esta envejeciendo, en esta etapa las cadenas de moléculas continúan creciendo.

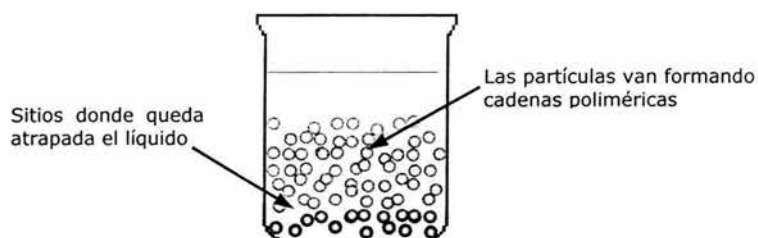


Figura 2.4. Durante el proceso de gelación, las partículas de sol se van enlazando químicamente hasta formar una red, quedando las moléculas del solvente atrapadas en ella.

Precipitación

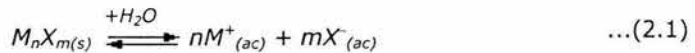
Solubilidad molar

Se define solubilidad molar de un compuesto iónico, a la cantidad máxima de moles de sólido (soluto) puro que se disuelven en un litro de disolvente a una determinada temperatura^[20,21] para formar una solución saturada; cuando el sistema tiene menor cantidad de soluto se le denomina no saturada y sobresaturada si tiene exceso, en cada uno de los casos la sal debe estar completamente disuelta.

Sin embargo, existen algunos solutos que no son solubles, principalmente tenemos a aquellos compuestos iónicos cuyos aniones y cationes tienen tamaños similares, poseen estructuras compactas que maximizan las interacciones eléctricas y por consiguiente la energía de la red cristalina es alta, esto impide que las moléculas de la fase acuosa solvaten las partículas que integran el cristal. La incorporación de impurezas a la red cristalina también afecta la solubilidad del compuesto; por ejemplo, los iones de sodio [Na^+], potasio [K^+], magnesio [Mg^{2+}], hierro [Fe^{2+}] y flúor [F^-], así como los radicales de amonio [NH^+] y carbonato [CO^{3+}] al integrarse a la estructura de la HA promueven que la apatita sea insoluble^[22].

Producto de solubilidad

Para comprender el tema de esta sección consideraremos la disociación de un sólido iónico en un medio acuoso (ac), cuyos iones son monovalentes; la ecuación química general es:



en donde M y X son los elementos del compuesto y, por otra parte, n y m representan el número de átomos o la cantidad molar de cada uno de ellos.

La variable que se relaciona con la solubilidad molar y describe el estado de equilibrio dinámico entre el soluto y sus iones es el "producto de solubilidad" [K_{ps}], se define como: "el producto de la concentración de los iones del compuesto, y cada concentración está elevada a una potencia igual al número de

veces que el ión está presente en la solución acuosa^[23]”; algebraicamente se expresa como sigue:

$$K_{ps} = \{M^+\}^n \{X^-\}^m \quad \dots(2.2)$$

en donde $\{M^+\}$ y $\{X^-\}$ son las concentraciones efectivas o las actividades químicas (a) de los iones de una solución en equilibrio con la fase sólida; el signo positivo y negativo definen al catión y al anión respectivamente.

El K_{ps} de un compuesto iónico se expresa en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Esta constante de equilibrio se encuentra en función de la temperatura, pero una vez determinada esta última variable, el producto de solubilidad tiene un valor constante para diferentes concentraciones, véase en la siguiente tabla.

Tabla 2.1. Productos de solubilidad de algunos biomateriales^[22].

Compuesto	Fórmula molecular	$-\log K_{ps}$ a 25°C	$-\log K_{ps}$ a 37°C
Fosfato de calcio monohidratado	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	1.14	-
Fosfato de calcio anhidro	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	1.14	-
Fosfato de dicalcio dihidratado	$\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.59	6.63
Fosfato de dicalcio anhidro	CaHPO_4	6.90	7.02
Fosfato de octacalcio	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	96.6	95.9
α - fosfato tricálcico	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	25.5	25.5
β - fosfato tricálcico	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	28.9	29.5
Hidroxiapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	58.4	58.6
Fosfato de tetracalcio	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2^0$	38-44	42.4

Una sustancia se considera poco soluble cuando el producto de solubilidad está en el rango de $10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} > K_{ps} > 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, en tanto, si se encuentra por debajo de $10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ es un compuesto insoluble^[24].

El producto de solubilidad no se aplica a sales altamente solubles y ni a compuestos covalentes que precipitan a partir de especies neutras.

Diagrama de solubilidad

La herramienta que nos aporta información acerca de la relativa estabilidad de diferentes concentraciones de una sal con distintos valores de pH se conoce como “diagrama de solubilidad”.

La isoterma de saturación es la curva que se traza en el diagrama de solubilidad, determina los cambios de concentración de iones libres en función del pH de una solución y, delimita la zona sobresaturada e insaturada, véase la siguiente figura.

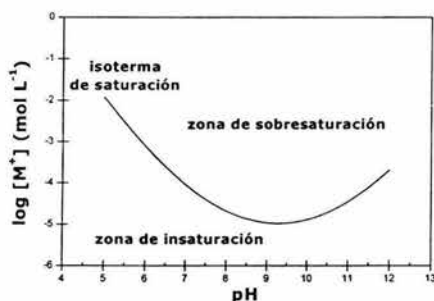


Figura 2.5. Diagrama de solubilidad. La isoterma de saturación delimita la zona sobresaturada de la insaturada.

En el diagrama de solubilidad, la isoterma de saturación que se encuentre por debajo de otras indica que esa sal será la más estable termodinámicamente y por consiguiente la menos soluble, es decir, será el compuesto con menos cantidad de iones libres en solución.

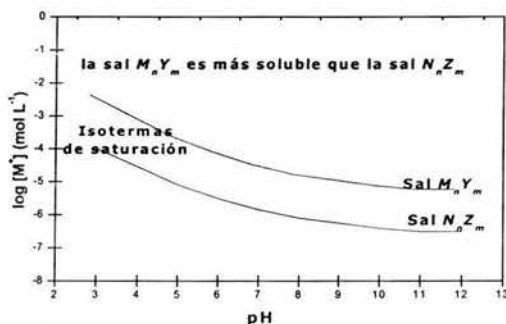


Figura 2.6. Comparación de dos isotermas de saturación en un diagrama de solubilidad.

Nucleación

Los iones o moléculas de una solución están en constante movimiento, por lo que se agrupan en agregados cristalinos que permanecen en equilibrio dinámico con las partículas presentes en la solución, estado metaestable. Cuando la solución está sobresaturada, los agregados se convierten en pequeños núcleos críticos (nucleación), tienen un radio de $10\text{\AA}^{[19]}$, que crecen y posteriormente precipitan, véase la figura 2.7.

El proceso de nucleación depende en gran medida de la concentración de la solución, pH, impurezas presentes y tamaño molecular de las especies químicas; se le clasifica en:

- Nucleación homogénea, ocurre debido a la formación espontánea del núcleo en el interior de una solución sobresaturada^[20].
- Nucleación heterogénea, involucra la formación de un núcleo sobre la superficie de un sustrato presente en el medio^[20].

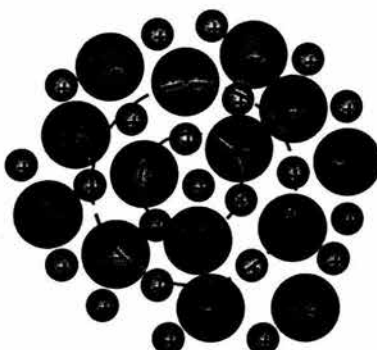
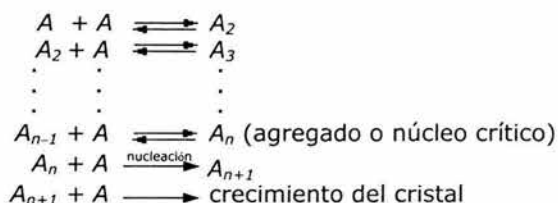


Figura 2.7. Corte transversal de un agregado iónico, en el cual existen débiles interacciones electrostáticas.

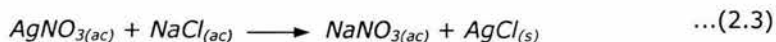
La ruptura del estado metaestable de un sistema se consigue mediante agitación mecánica, adición de pequeños cuerpos cristalizados, incremento de temperatura para evaporar líquido o simplemente por un reposo prolongado del sistema^[21].

El mecanismo de nucleación se ejemplifica mediante las siguientes ecuaciones químicas^[25]:

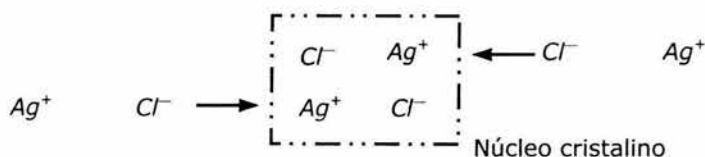


Formación de precipitados

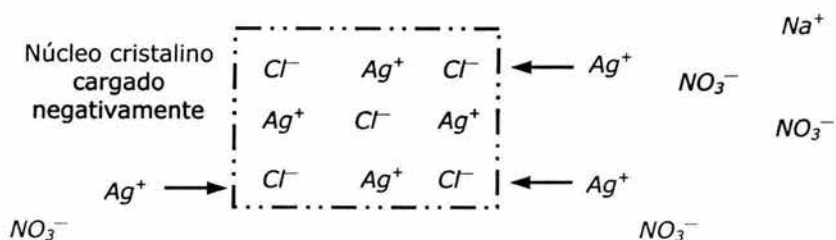
En un principio, no siempre los precipitados son cristalinos. Revisemos la reacción química para formar cloruro de plata $[AgCl]$ a partir de una solución de nitrato de plata acuosa $[AgNO_{3(ac)}]$ y otra de cloruro de sodio acuosa $[NaCl_{(ac)}]$. La ecuación química es:



Al mezclar lentamente los reactantes, los primeros núcleos críticos cristalinos de $AgCl$ se forman al encontrarse en exceso los iones de Ag^+ y Cl^- , los aniones cloro tienen una atracción preferencial por los cationes, cargándolo negativamente.



A continuación, los cationes de Ag^+ son atraídos para continuar creciendo el cristal y cargar positivamente al núcleo.



Los iones con carga del mismo signo se rechazan, y si la repulsión prevalece sobre la tendencia que tienen los sólidos de asumir una forma geométrica regular con la mínima superficie, no se forman cristales gruesos, sino partículas pequeñas e irregulares llamadas "micelas"^[24].

Las micelas permanecen suspendidas en la fase dispersiva o continua, formando una solución sol. Por adición de electrolitos o por calentamiento, las partículas suspendidas pierden su carga eléctrica y se reagrupan, de tal modo que, si la solución coloidal es "hidrófila", la afinidad por moléculas de agua, se forma un gel; si por el contrario, la sustancia coloidal resulta ser "hidrófoba", no presenta afinidad por moléculas de agua, entonces se forma un precipitado altamente viscoso.

La formación del precipitado a partir de una solución coloidal por adición de electrolitos se debe a una disminución de la "capa eléctrica" que circunda la micela. La disminución se debe a una variación de la densidad de carga o del

espesor de la capa eléctrica. Cuando el potencial tiene valores entre 0.02 y 0.03 voltios^[24], se reduce la repulsión entre las partículas simples al grado que chocan con una determinada velocidad que les permite unirse, esto incrementa el tamaño del núcleo hasta convertirse en un precipitado cristalino.

Otra manera para obtener un precipitado, es mediante el calentamiento de la solución coloidal. El incremento de la temperatura hace que aumente el movimiento y por ende la velocidad de desplazamiento de las partículas, esto lleva a aumentar el número de colisiones, lo que incrementa la posibilidad de adherirse a las micelas.

Coprecipitación

Rara vez, los precipitados son puros; por lo general tienen impurezas o compuestos no deseados. Esto sucede porque durante las reacciones químicas de precipitación se originan subproductos que tienden a contaminar el producto principal. Así que, la coprecipitación consiste en la nucleación de dos o más compuestos en un mismo sistema cristalino^[25].

La contaminación de un precipitado puede darse mediante dos mecanismos: adsorción y oclusión^[24].

La adsorción es la unión de iones a un sólido por fuerzas superficiales; es proporcional a su extensión superficial, los precipitados muy finos (amorfo o monocristalinos) resultan más contaminados que los de mayor tamaño (policristalinos)^[25]. Este mecanismo se presenta en la mayoría de los precipitados coloidales, debido a las dimensiones tan pequeñas de los agregados cristalinos.

La oclusión es la contaminación del precipitado por iones extraños que quedan englobados mecánicamente y son difíciles de eliminar por lavado. Este fenómeno químico depende de la forma y velocidad de crecimiento de los primeros cristales; si el crecimiento es lento, los iones extraños remplazan las partículas del cristal y, si es rápido, se facilita la inclusión de impurezas que sólo son eliminados con tratamientos térmicos, como es el caso de la calcinación, véase la figura 2.8.

Para evitar la oclusión de impurezas en precipitados cristalinos o amorfo se recomienda dejarlos en digestión, es decir, en reposo durante algunas horas en el

líquido en donde se produjeron, de preferencia a temperaturas por arriba de la normal y por abajo del punto de ebullición de la fase dispersiva.

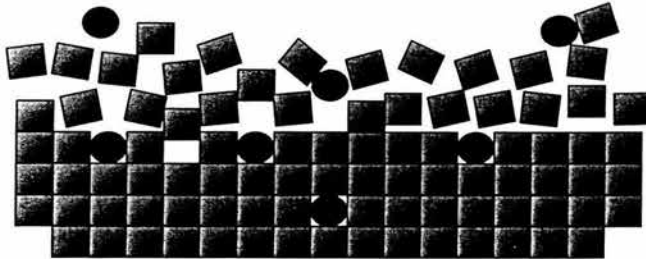
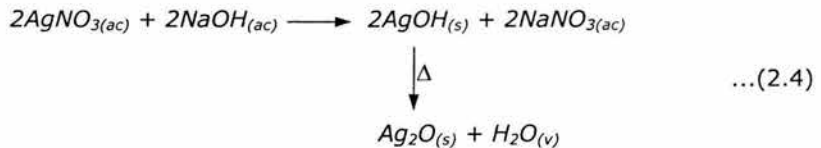


Figura 2.8. Oclusión de impurezas durante la cristalización de un precipitado.

Envejecimiento de los precipitados

Los precipitados cuando permanecen en la fase dispersiva, sufren una serie de transformaciones estructurales debido a la adsorción, desadsorción, variación del contenido de agua, etc. Estas transformaciones se manifiestan a veces con una disminución considerable de la solubilidad, este fenómeno se conoce como "envejecimiento"^[24].

Una forma de envejecer una solución es mediante calentamiento. Los hidróxidos pierden gradualmente el agua que tienen en su estructura cuando se someten a este tratamiento térmico, por consiguiente se deshidratan para formar óxidos. Por ejemplo, la reacción entre el nitrato de plata [$AgNO_3$] y el hidróxido de sodio [$NaOH$] genera un sólido de color amarillo, hidróxido de plata [$AgOH$]. Cuando este último compuesto se vuelve a calentar, se genera el óxido de plata [Ag_2O], que es un sólido de color café.



La mayoría de los compuestos presentan dos valores diferentes de solubilidad; uno correspondiente a la precipitación, y el otro a las condiciones de máximo envejecimiento.

Antecedentes

Otro método de vía húmeda es el proceso sol-gel (PSG). Los primeros reportes que aparecieron sobre el uso de este procedimiento datan desde 1935, en la que se sintetizó un recubrimiento de óxido, la patente se publicó en 1943. Por otra parte, M. Ebelman en 1846 propuso un mecanismo de reacción química del proceso^[26]. Durante la segunda Guerra Mundial, se producen películas de sílice a partir de soluciones coloidales ácidas, no obstante, la técnica se comercializa hasta 1953. Posteriormente, por el año de 1969, se utilizan soluciones coloidales orgánicas para realizar recubrimientos con multicapas de óxidos^[27].

Sin embargo, hoy en día es una técnica ampliamente utilizada para sintetizar **materiales cerámicos**. Presenta **varias ventajas en comparación con los métodos tradicionales cerámicos**^[28], puesto que permite:

- a) Incrementar la homogeneidad química a escala nanométrica en sistemas multicomponentes. Utilizando soluciones coloidales alcohólicas se pueden controlar las especies inorgánicas a nivel molecular; en cambio, si la solución es acuosa, la homogeneidad se presenta a nivel atómico.
- b) Aplicar tratamientos térmicos a menores temperaturas, debido al empleo de sistemas con partículas diminutas. Se producen polvos con una gran área superficial.
- c) Obtener productos químicos con un elevado grado de pureza.
- d) Sintetizar cerámicas, vidrios y materiales compuestos.
- e) Presentar productos en diversas formas. Se pueden procesar en forma de fibras, polvos, granos, películas, recubrimientos, esferas, monolitos y geles amorfos.

El PSG comprende una serie de transformaciones tanto químicas como físicas. La secuencia general de las etapas se ilustra en el diagrama de flujo de la figura 2.9.

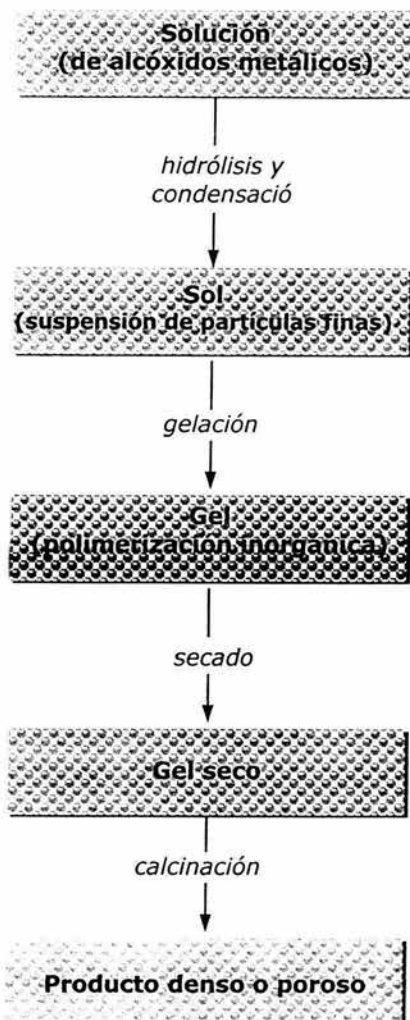


Figura 2.9. Diagrama de flujo del PSG. En este proceso emplean se soluciones coloidales sol y gel.

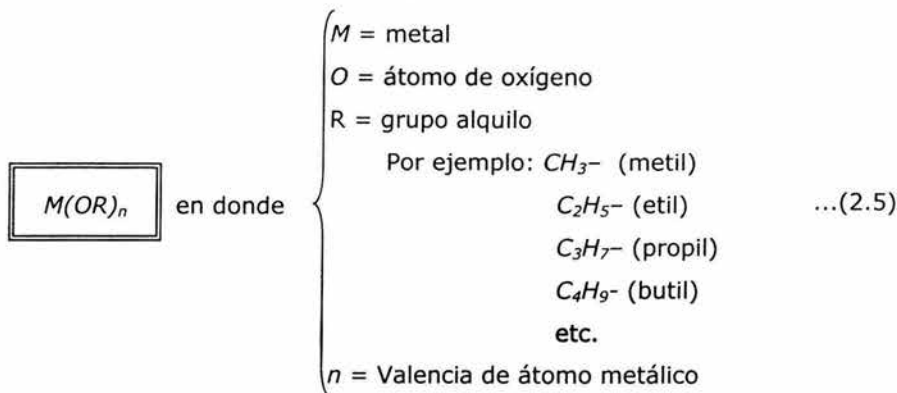
Precursores químicos

Esencialmente el PSG involucra precursores químicos de elementos inorgánicos rodeados de ligandos, éstos no deben ser átomos metálicos o metaloides.

Si el precursor químico se trata de una sal inorgánica, el sol que se utilice debe tener un medio continuo acuoso; por otra parte, si los reactantes son iones metálicos o compuestos metalorgánicos, la fase dispersiva tiene que contener

mayor volumen de un solvente alcohólico, ya que presenta una gran reactividad química con el agua. En ambas soluciones se efectúan los mismos mecanismos de reacción que más adelante se explicarán.

Los compuestos metalorgánicos o alcoholatos son los precursores que más se emplean en el PSG. Su fórmula química general es:



Estos compuestos se caracterizan por tener enlaces $M - O - R$ que se hidrolizan fácilmente en contacto con el agua, el metal posee una baja electronegatividad y tiende a expandir su número de coordinación porque exhibe varios estados de oxidación^[29].

La unión de un radical alquilo con el oxígeno [$R-O^-$] recibe el nombre de radical alcóxido, elementos que pertenecen a este grupo son: el metóxi [CH_3O^-], el etoxi [$CH_3CH_2O^-$], propoxi [$CH_3CH_2CH_2O^-$], etc.

Transición sol – gel

El PSG involucra la formación de dos soluciones coloidales. El nombre de este método proviene de la transición que se da entre un sol y un gel. Durante el proceso no se puede hacer una distinción entre las dos soluciones, debido a que sus reacciones químicas se efectúan consecutivamente.

Las reacciones de hidrólisis y de condensación son las que se llevan a cabo para formar el sol y el gel, respectivamente. En la mayoría de los casos, estas reacciones son realizadas a temperatura ambiente. El mecanismo y la velocidad de reacción se alteran fácilmente al modificar las condiciones experimentales,

tales como: temperatura, pH de la solución, solvente empleado, cantidad de materia (masa) utilizada de los reactantes, naturaleza y concentración de los catalizadores, presión aplicada, etc. Lo anterior se refleja en el producto que se obtiene, puesto que se alterarán la densidad y la porosidad de la cerámica.

Sustitución nucleofílica (S_N)

Antes de proseguir con las reacciones implicadas en el PSG, es necesario explicar el mecanismo de las reacciones de sustitución nucleofílicas (S_N) que se emplean en este proceso.

En las reacciones de S_N intervienen agentes nucleofílicos (átomos o moléculas polares con pares de electrones no compartidos) y electrofílicos (cationes). Por ejemplo, el átomo de oxígeno del radical metóxi [$(H_3C : \ddot{O} :)^{\cdot}$] tiene pares de electrones no compartidos, esto favorece la formación de enlaces con aquellos iones con deficiencia de electrones de valencia.

Existen dos mecanismo de reacción de S_N : la nucleofílica unimolecular (S_N1) y la sustitución nucleofílica bimolecular (S_N2)^[29,30]; se diferencian principalmente por el número de reactivos que intervienen en la etapa más lenta, ésta define la velocidad de la reacción química.

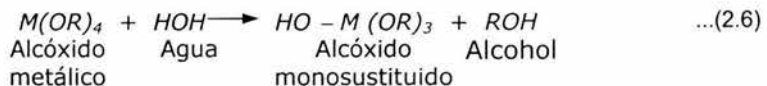
En las reacciones de S_N se generan complejos activados, que son átomos o moléculas que incrementan su capacidad de coordinación al producirse nuevos enlaces. El complejo activado depende de la concentración de una sustancia en S_N1 y de dos sustancias para las de S_N2 .

Reacción de hidrólisis

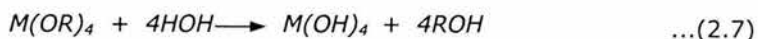
La formación del sol comienza con una reacción de hidrólisis para producir un hidróxido o un óxido hidratado.

Etimológicamente, el término hidrólisis significa "disolverse en agua"; por lo que el disolvente universal es considerado como uno de los reactivos de la reacción.

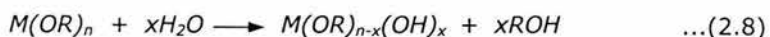
La ecuación química de hidrólisis de un alcóxido metálico tetravalente [$M(OR)_4$] es:



En esta reacción se muestra una hidrólisis parcial, puesto que un radical OH^- ha sustituido a uno de los radicales alcóxidos, produce al mismo tiempo una molécula de ROH ^[17,26,31]. El grado de hidrólisis es función de la cantidad de agua presente en la solución y del catalizador que se utilice. En una hidrólisis total, todos los radicales alcóxidos son remplazados por radicales OH^- , generándose de esta forma hidróxidos.



La ecuación química general para una reacción de hidrólisis es:



en donde n es la valencia del átomo metálico y x representa el número de moléculas de agua que se emplean; siempre $n \geq x$.

Las reacciones de hidrólisis pueden ser catalizadas en ambientes ácidos o básicos^[19] para incrementar la velocidad de reacción.

Reacción de condensación

Durante el proceso de gelación, varias moléculas se combinan químicamente para formar una de mayor tamaño, eliminando al mismo tiempo pequeñas moléculas; es decir, se polimerizan mediante una reacción de condensación o de adición.

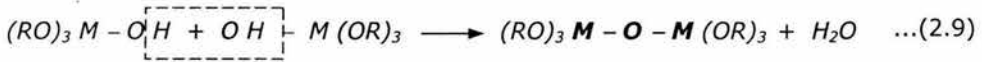
Las macromoléculas que se obtienen pueden ser polímeros orgánicos o inorgánicos. Este último término se define por la condición del tamaño promedio de las moléculas que se obtienen en el PSG a partir de especies iónicas.

Un concepto que tenemos que definir antes de continuar, es el de funcionalidad (f), e indica el número de enlaces que un átomo puede formar. Si $f = 2$, se dice que el átomo es bifuncional y la cadena polimérica crecerá linealmente, para $f = 3$ (trifuncional), se forma un polímero ramificado, y si $f = 4$ (tetrafuncional), tenemos una red polimérica entrecruzada con estructura tridimensional^[17].

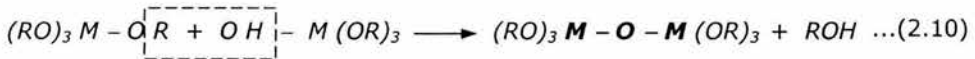
Así que el tipo de red que se produzca en la gelación dependerá de la funcionalidad del átomo metálico. En un inicio, todas las redes son flexibles, y a medida que se elimina el líquido de los poros, va volviéndose más rígida.

Con base a las pequeñas moléculas que se forman durante la polimerización, las reacciones de condensación se clasifican en^[17,26,31]:

- i. Reacciones de deshidratación u oxolación, se generan moléculas de agua durante este paso.



- ii. Reacciones de alcoxolación, se obtienen moléculas de un alcohol [ROH] en la etapa de adición.



En las dos reacciones anteriores se forman sucesivos enlaces entre el oxígeno y el átomo metálico (- M - O - M -), produciéndose cadenas poliméricas inorgánicas complejas de acuerdo a la funcionalidad del metal. Las moléculas de alcohol y de agua que se producen respectivamente en las reacciones de alcoxolación y oxolación permanecen en los poros de la red. A medida que el polímero incrementa su peso molecular se va convirtiendo gradualmente en un semi-sólido rígido, conocido como gel.

La estructura del gel producido varía en función del tipo de hidrólisis que se haya utilizado. Por ejemplo, si se prepara un compuesto de silicato a partir de un ambiente ácido, se obtiene un material poco poroso con poros grandes, por consiguiente presentará poca área superficial; al utilizar un catalizador básico, la cerámica tendrá poca porosidad y los poros serán pequeños, el área superficial tenderá a incrementarse, véase la figura 2.10.

En general, las reacciones de hidrólisis y condensación son controladas por el carácter nucleofílico de los alcóxidos, la electronegatividad del metal y la carga parcial que adquiera, además de la estabilidad de la molécula removida.

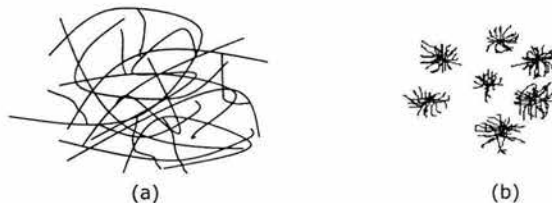


Figura 2.10. Aspecto de las cerámicas producidas mediante: a) hidrólisis ácida y b) hidrólisis básica.

Productos cerámicos

Para secar el gel, es necesario remover la fase líquida con un tratamiento térmico. Si el líquido consiste esencialmente de agua, se aplica una temperatura de $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$; en los alcoholes, el tratamiento varía de $100^{\circ}\text{C} < T < 260^{\circ}\text{C}$, pues dependerá del tipo de moléculas ROH que se generaron durante la alcoxolación.

Durante la operación de secado, el material puede agrietarse fácilmente debido a fuerzas capilares, por lo que será necesario incrementar la temperatura gradualmente para controlar la porosidad de la cerámica. Este material presentará una estructura amorfa.

La capilaridad es un fenómeno de superficie entre un líquido y las paredes de un tubo capilar. El líquido asciende por el tubo hasta alcanzar una determinada altura de equilibrio (h). La variable h está en función de la tensión superficial y densidad del líquido, la gravedad y principalmente del diámetro del tubo (ϕ).

La altura h es inversamente proporcional al diámetro del tubo, algebraicamente se escribe como:

$$h \propto \frac{1}{\phi} \quad \dots(2.11)$$

Esta expresión nos expresa que entre más pequeño sea el diámetro del tubo, la altura que alcance el líquido será mayor. Al mismo tiempo, la presión hidrostática que se genera en las paredes del tubo es proporcional al volumen de líquido contenido; en este caso, entre mayor sea la cantidad de líquido, más presión se ejercerá en las paredes del capilar^[27,31].

Ahora bien, si consideramos que el diámetro de los poros del gel tiene dimensiones nanométricas, entonces el líquido tenderá a incrementar la presión hidrostática. Esta fuerza actuará de tal forma, que agrietará al material.

Así que, un tratamiento térmico lento para secar el gel disminuirá la fuerza de tensión en la estructura y evitará que el material se resquebraje.

Sin embargo, con el tratamiento térmico de secado no se remueve el agua que está químicamente adherida al producto y, tampoco se expulsan los subproductos

de naturaleza orgánica producidos durante el PSG, por consiguiente es necesario incrementar la temperatura.

Con una suave rampa de calentamiento en un horno convencional a presión atmosférica, los compuestos orgánicos no se gasifican rápidamente y por consiguiente no se incrementa el tamaño de poro. El material que se produce a partir de este tratamiento térmico se conoce como "xerogel"^[32].

El xerogel se caracteriza por ser un material altamente poroso con gran área superficial. Se utiliza como filtro o substrato catalítico, además es un precursor de las cerámicas densas que se consiguen sinterizándolas.

En cambio, si el proceso se realiza en un autoclave con condiciones críticas de presión y de temperatura, el material que se obtiene es un "alcogel". Aquí, los compuestos gaseosos son eliminados del gel mediante un flujo repentino de vapor, de esta manera se evita que se encoja el producto^[32].

Los aerogeles tienen una baja densidad y también poseen una gran área superficial, se utilizan como aislantes térmicos.

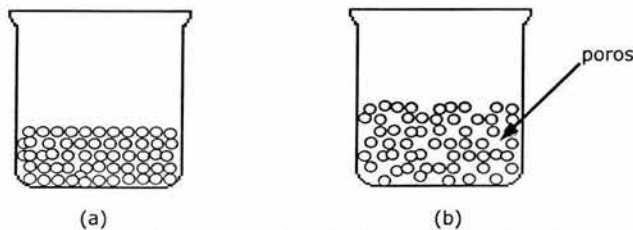


Figura 2.11. Productos terminales del PSG: a) Xerogel y b) Aerogel

Sinterización

Otro tratamiento adicional a los antes enunciados, es la densificación o sinterización, que consiste en disminuir la energía libre superficial al reducir el área superficial de las partículas. Los materiales cerámicos resultantes son densos y cristalinos.

En el proceso de sinterización, primero se compacta el material mediante altas presiones, a continuación se aplica un tratamiento térmico. La temperatura máxima que se alcanza en esta operación, está por debajo del punto de fusión del compuesto. Las partículas de la cerámica se unen reduciendo la superficie

interna de los poros que hay entre ellas; así que, disminuye también la energía libre superficial; esto ocurre por difusión a nivel atómico en el estado sólido^[31,33].

Las variables que afectan la densificación son: temperatura de sinterización, tiempo, tamaño y distribución de las partículas.

Las etapas del proceso de sinterización se describen en la siguiente figura.

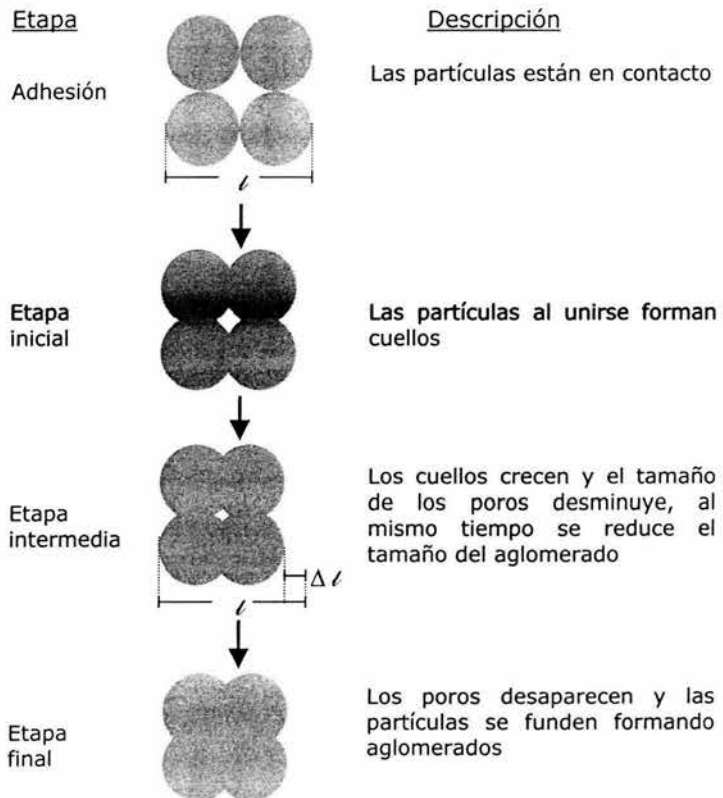


Figura 2.12. Proceso de sinterización. Las etapa inicial e intermedia son las más importantes para producir materiales porosos.

Capítulo 3: **Técnicas de caracterización**

Difracción de rayos X

- Introducción
- Generación de rayos X
- Planos cristalinos
- Ley de Bragg
- Difractómetro de rayos X

Análisis térmico

- Definición
- Análisis termogravimétrico
- Termobalanza
- Atmósfera
- Gráficas del TGA

Espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente

- El átomo y la espectroscopia atómica
- Leyes cuantitativas de la absorción
- Funcionamiento del ICP - OES

Microscopio electrónico de barrido

- Principios
- Componentes del SEM
- Formación de señales en el SEM
- Sistemas de detección del SEM
- Preparación de las muestras

Difracción de rayos X

Introducción

De la difracción de los rayos X se obtienen gráficas que indican la distribución de las intensidades en función del ángulo de difracción, se denomina difractogramas o patrones de difracción; estos esquemas se consideran como las "huellas digitales" para cada sustancia.

En la actualidad, International Centre for Diffraction Data tiene una base de datos con más de 65,000 archivos de patrones de difracción de compuestos puros; se registran con las siglas *JCPDS* que provienen del nombre de la anterior organización conocida como: Joint Committee Powder Diffraction Standards. La identificación de un compuesto se realiza al comparar su difractograma con las existentes en la base.

La técnica experimental de difracción de rayos X se hace a partir de polvos, sólidos, películas o fibras y, la cantidad requerida de material puede variar desde algunos miligramos hasta un gramo^[34], claro que esto dependerá de las características del equipo que se emplee.

Los rayos X son radiaciones de alta frecuencia del espectro electromagnético. Tienen un gran poder de penetración; por ejemplo, una hoja de aluminio de 10 μm de espesor no permite el paso de luz visible, sin embargo, es totalmente transparente a los rayos X. Su longitud de onda (λ) está comprendida en el rango de $0.1 \text{ \AA} < \lambda < 100 \text{ \AA}$ ^[35].

Estos rayos tienen un comportamiento dual, o sea, actúan como ondas y como partículas altamente energéticas llamadas fotones, su energía aumenta cuando disminuye la longitud de onda de la radiación.

Generación de rayos X

El dispositivo para producir rayos X es un tubo diseñado por William D. Coolidge en 1913. Consiste de un tubo al alto vacío, en él encontramos un cátodo, que es un filamento de tungsteno, y un ánodo, conocido como blanco metálico. El voltaje que utiliza el equipo oscila entre 10 y 60 kV, se aplica a través de unos electrodos

que están conectados al cátodo, el cual a su vez libera electrones con alta energía, que se aceleran hacia el ánodo en donde se impactan, véase la figura 3.1.

La longitud de onda de los rayos X que se producen con este tipo de equipos, se puede calcular a partir de la expresión algebraica:

$$\lambda (\text{Å}) = \frac{12400}{V} \quad \dots(3.1)$$

donde V es el potencial eléctrico que se aplica a través del tubo^[41].

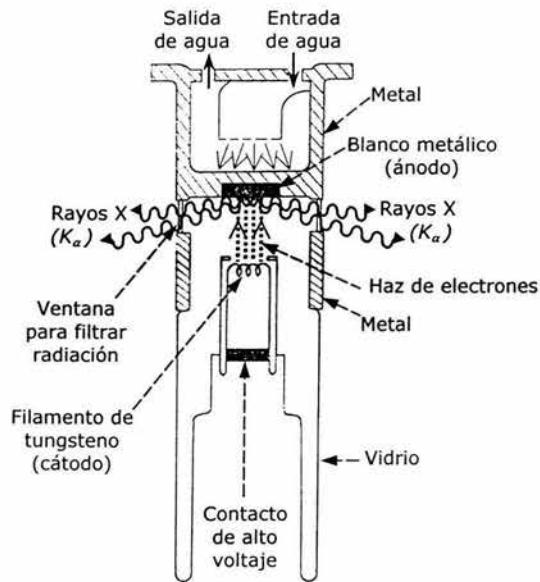


Figura 3.1. Diagrama de un tubo de rayos X.

El proceso para producir los rayos X se realiza en dos etapas, véase la figura 3.2, las cuales son:

- I) Un electrón con gran velocidad incide sobre un átomo del blanco metálico y, remueve uno de sus electrones de baja energía, es decir de los niveles internos: K (n = 1), L (n = 2) o M (n = 3).
- II) El átomo se reajusta inmediatamente para volver a completar el nivel con otro de sus electrones de mayor energía, esta transición se realiza entre 10^{-12} y 10^{-14} s^[37]. Este electrón pierde energía que restituye al medio en forma de radiación, el fotón generado posee exactamente la energía correspondiente a la diferencia de energía entre los dos niveles^[36].

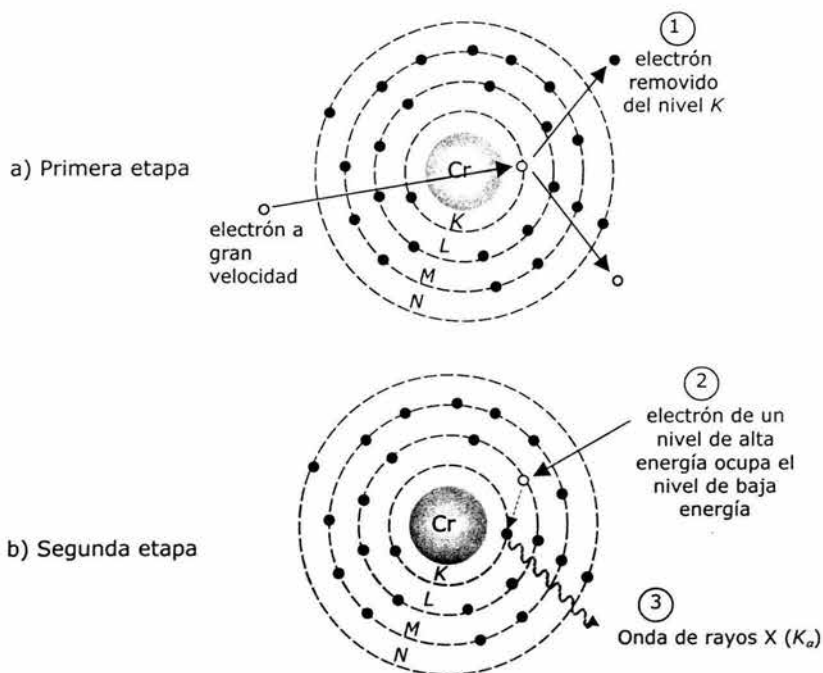


Figura 3.2. Generación de rayos X a partir de un blanco metálico de cromo (*Cr*). La secuencia se indica por los números encerrados en los círculos.

Como el nivel *K* está formado por el subnivel $1s$ con dos electrones, se pueden desprender dos radiaciones que difieren ligeramente en la longitud de onda, se conocen como $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$, siempre y cuando las partículas negativas procedan del subnivel $2p$ (nivel *L*); asimismo, se denominarán $K_{\beta 1}$ o $K_{\beta 2}$ cuando los electrones provengan del subnivel $3p$ (nivel *M*). La diferencia de energía entre los niveles *M* y *K* será mayor que para los niveles *L* y *K*, o sea, $K_{\beta} > K_{\alpha}$. Ahora bien, cuando el nivel *L* se vuelve a completar con electrones del nivel *M*, las radiaciones liberadas se nombran como L_I , L_{II} y L_{III} .

La radiación que se produce al utilizar el equipo de rayos X, es en realidad una mezcla de haces con diferentes valores de λ . Esto se verifica al graficar datos experimentales de diversos blancos metálicos. Aunque las sustancias sean diferentes sus gráficos resultan ser muy parecidos.

Analicemos el caso para el molibdeno [*Mo*], véase la figura 3.3. En la gráfica se aprecian tres secciones. Una de ellas está formada por una banda ancha conocida como “radiación blanca” o “continua”; son las ondas electromagnéticas que se generan cuando los electrones pierden parte de su energía al ser detenidos^[36], en $\lambda = 0.5 \text{ \AA}$ alcanza la máxima intensidad. Las otras secciones son dos picos agudos que corresponden a las radiaciones K_{α} y K_{β} . La línea más pronunciada (K_{α}) define la longitud de onda de los rayos X y se integra a su vez por el doblete $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$, que solamente se perciben en altos valores de 2θ ^[35], en donde θ es el ángulo de difracción.

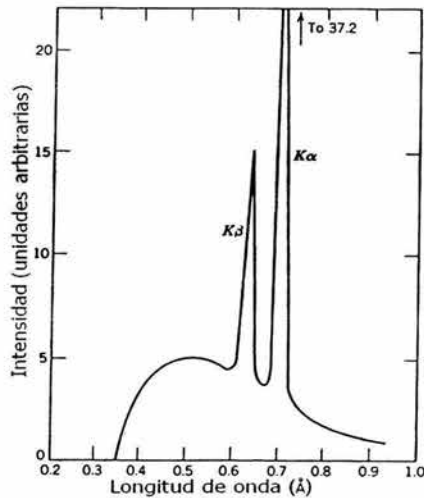


Figura 3.3. Curva de la intensidad de rayos X para un blanco de *Mo*, en la cual se utilizó una diferencia de potencial de 35 kV.

El dispositivo de rayos X tiene implementada una ventana que sirve para filtrar la radiación, de esta manera se obtiene un haz monocromático. Por ejemplo, en la técnica experimental de difracción sólo se requiere el uso de los rayos K_{α} .

En la tabla 3.1 se especifican los valores de la longitud de onda de la radiación K_{α} así como la clase de sustancia que se utiliza en las ventanas de filtro para algunos blancos metálicos.

Planos cristalinos

Antes de proseguir con el tema de esta sección, revisemos brevemente el procedimiento para determinar la posición de los planos de red o reticulares.

Tabla 3.1. Valores de λ de la radiación K_α para diferentes blancos metálicos [36].

Blanco metálico	$K_{\alpha 1}$ (Å)	$K_{\alpha 2}$ (Å)	K_α^* (Å)	Filtro
Cr	2.2896	2.2935	2.2909	Vanadio
Fe	1.9360	1.9399	1.9373	Manganeso
Cu	1.5405	1.5443	1.5418	Níquel
Mo	0.7093	0.7135	0.7107	Niobio
Ag	0.5594	0.5638	0.5608	Paladio

* K_α es el promedio entre las radiaciones $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$.

La estructura de un cristal contiene una serie de planos paralelos y equidistantes entre sí, algunos le dan forma a la celda unitaria; sin embargo, se pueden trazar en cualquier posición, siempre y cuando pasen a través de los puntos reticulares.

Los planos determinan algunas de las propiedades del cristal; como es: la capacidad para conducir energía térmica y eléctrica, refractar luz y otras radiaciones electromagnéticas, etc.

En 1839, W. H. Miller sugirió que cada plano se representa por los variables h , k y l ; estas letras se conocen como "índices de Miller"; la notación utilizada es $(h k l)$, las variables no se separan con comas.

Los valores de h , k y l se determinan a partir de los recíprocos de las intersecciones con los ejes x , y y z ^[16,38]. Cuando uno o más índices resultaran con fracciones, todo el conjunto se multiplica por el mínimo común denominador para obtener números enteros. Si los planos son paralelos a un eje, la intersección se considera en el infinito (∞).

Los valores que adquieren los índices son números racionales, generalmente se expresan con una sola cifra; pueden ser positivos o negativos, estos últimos llevan el signo negativo sobre el dígito; por ejemplo, los planos: (312) y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$.

En la tabla 3.2 se ilustra el procedimiento algebraico para determinar tres planos reticulares de un sistema cristalino cúbico (primitivo) y, su posición se esquematiza en la figura 3.4.

Tabla 3.2. Procedimiento para determinar los índices de Miller.

Figura	Intersecciones			Recíprocos			Índices de Miller (<i>h k l</i>)
	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>z</i>	1/ <i>x</i>	1/ <i>y</i>	1/ <i>z</i>	
(a)	∞	1	∞	1/∞	1/1	1/∞	(0 1 0)
(b)	1	1	∞	1/1	1/1	1/∞	(1 1 0)
(c)	1	1	1	1/1	1/1	1/1	(1 1 1)

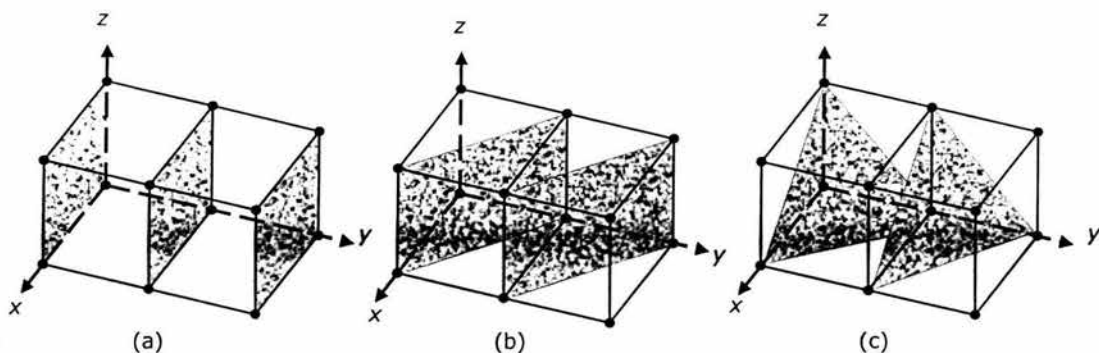


Figura 3.4. Planos cristalinos de la estructura cúbica (P): a) (010), b) (110) y c) (111).

El sistema cristalino hexagonal tiene cuatro índices (*h k i l*), la variable *i* se relaciona con la suma de los dos primeros: $h + k + i = 0$ ^[36], por ejemplo: (10 $\bar{1}$ 1), ($\bar{2}$ 111), (1 $\bar{2}$ 11), etc. En algunas ocasiones, sólo se utilizan los tres índices *h*, *k* y *l*.

El espaciamiento entre los planos se denomina "distancia interplanar" y se designa como: d_{hkl} . Esta longitud es característica para cada sistema cristalino y se determina a partir de ecuaciones algebraicas. Por ejemplo, la fórmula general para calcular la distancia interplanar en una estructura hexagonal es:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad \dots(3.2)$$

donde *a* y *c* son las longitudes de las aristas, *h*, *k* y *l* son los índices.

Ley de Bragg

Ahora bien, los electrones de los átomos de una sustancia pueden dispersar los rayos X, a este fenómeno se le conoce como "difracción"^[39].

Si un haz de rayos X incide sobre una superficie de un cristal con un ángulo de incidencia θ , los electrones de sus átomos dispersan las radiaciones en diferentes direcciones. Cuando las λ de diferentes ondas se encuentran en fase, se refuerzan produciendo una señal de gran intensidad (interferencia constructiva), en cambio, si están fuera de fase, su señal se reduce e inclusive puede llegar a anularse (interferencia destructiva). Como la difracción obedece a las leyes de la reflexión especular de la luz, entonces el ángulo de incidencia (θ) de la radiación es igual a la de reflexión ^[39].

Las anteriores consideraciones aunadas con la idea de que los cristales están constituidos por planos con distancias interplanares (d_{hkl}) constantes^[36], le permitieron a los Bragg concebir la ley que lleva su nombre.

La deducción de la ley se hizo en función de dos rayos incidentes 1 y 2 sobre dos planos cristalinos consecutivos superficiales, véase la figura 3.5; y como $\theta_{\text{incidencia}} = \theta_{\text{reflexión}}$, entonces el haz reflejado forma un ángulo de 2θ con respecto al haz incidente, que es el "ángulo de difracción".

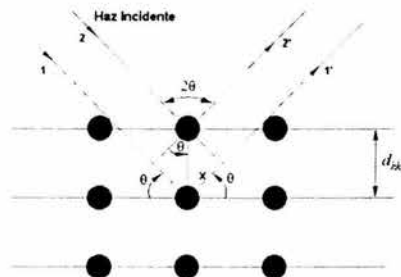


Figura 3.5. Desviación de los rayos X en los planos cristalinos con un espaciamiento d_{hkl} .

Aplicando trigonometría para el rayo 1, tenemos:

$$\text{sen } \theta = \frac{x}{d_{hkl}} \quad \dots(3.3)$$

despejando de la ecuación (3.3) a la variable x :

$$x = d_{hkl} \text{ sen } \theta \quad \dots(3.4)$$

como el haz recorre dos veces la distancia de x cuando se difracta, tenemos que el doble de la ecuación algebraica (3.4) es:

$$2x = 2 d_{hkl} \text{ sen } \theta \quad \dots(3.5)$$

el valor $2x$ se conoce como el camino óptico y equivale a un número entero de longitudes de onda ($n\lambda$) para cuando los rayos 1 y 2 están en fase, la expresión matemática (3.5) se generaliza como:

$$\boxed{n\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen}(\theta)}$$
 Ley de Bragg ... (3.6)

La condición para que se aplique esta ley es: "para una longitud de onda de rayos X dada, el haz reflejado emergerá sólo en aquellos ángulos para los cuales se satisfaga la interferencia constructiva"^[15]

Otra variable que influye en las intensidades de las señales de difracción es la densidad de átomos de los planos. Se producen señales con mayor intensidad si la densidad de átomos es alta. Para aquellos cristales que tengan diferentes tipos de átomos, la especie que tenga el mayor número de electrones tendrá la mayor potencia de dispersión^[15].

Difractómetro de rayos X

El aparato que se utiliza para determinar los ángulos de difracción y los planos de una estructura cristalina, se denomina difractómetro de rayos X. En este equipo, la muestra (M) es colocada sobre una base que gira alrededor de un eje (O); el emisor de rayos X (E) envía la radiación hacia la muestra para que se difracte hacia un detector (D).

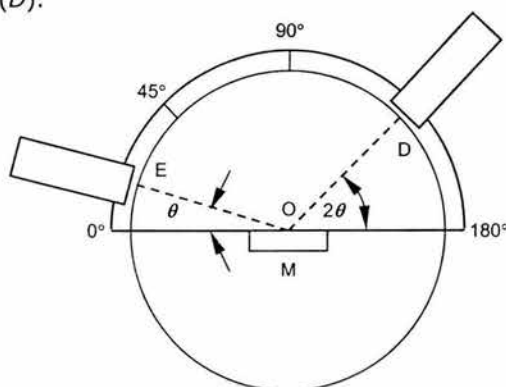


Figura 3.6. Partes principales de un difractómetro de rayos X: Fuente de rayos X (E), detector de rayos X (D), portamuestra (M) y eje de giro del portamuestra (O).

El equipo está acoplado mecánicamente, para que el emisor varíe el ángulo de incidencia θ . Los ángulos de rotación se determinan mediante un goniómetro, que permite orientar el cristal en diferentes posiciones para determinar los conjuntos de planos. Los haces se enfocan mediante rejillas que se localizan tanto en el emisor como en el detector. El emisor se mueve a una velocidad angular constante.

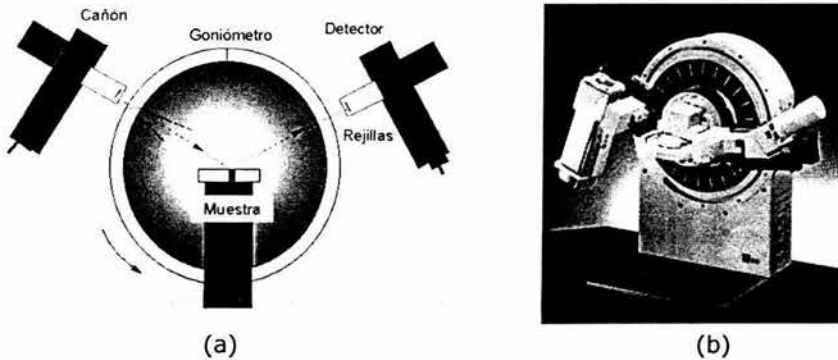


Figura 3.7. Difractor de rayos X, a) posición de los componentes en el equipo y b) vista del aparato de difracción^[40].

Los planos cristalográficos que satisfagan la condición de la Ley de Bragg difractarán los rayos X hacia el detector, que registra la intensidad del haz en función del ángulo 2θ . Si se grafica la intensidad de señales en función del ángulo de difracción se obtiene un difractograma, véase la figura 3.8. A partir de este esquema se determinan las fases presentes en la muestra, los planos reticulares y por consiguiente las distancias interplanares.

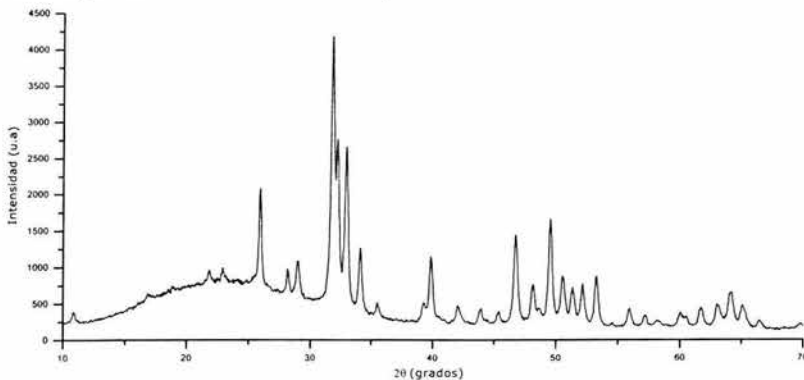


Figura 3.8. Difractograma de una muestra de hidroxiapatita.

Análisis térmico

Definición

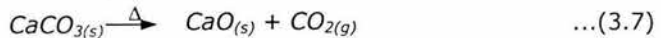
El análisis térmico comprende una serie de técnicas que sirven para examinar aquellas propiedades de la materia que son inherentes a la temperatura, tales como: entalpía, capacidad calorífica, cantidad de masa y coeficiente de expansión térmica. También se utiliza para profundizar en el conocimiento de las reacciones en estado sólido, descomposición térmica y transición de fase; además sirve para determinar diagramas de fase^[36].

Análisis termogravimétrico

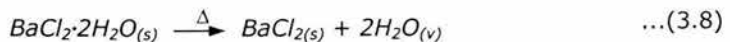
El método que se utiliza para monitorear continuamente los cambios de masa en función de la temperatura o del tiempo recibe el nombre de análisis termogravimétrico (TGA).

Cuando a una sustancia en estado sólido se le suministra energía térmica, incrementa su movimiento a nivel iónico, atómico o molecular a tal grado que sufre un cambio en su estructura química. Si durante el calentamiento se desprenden compuestos en estado gaseoso, se dice que la reacción es de descomposición o deshidratación. A continuación se ilustran este tipo de reacciones químicas.

a) Ecuación química de descomposición:



b) Ecuación química de deshidratación:

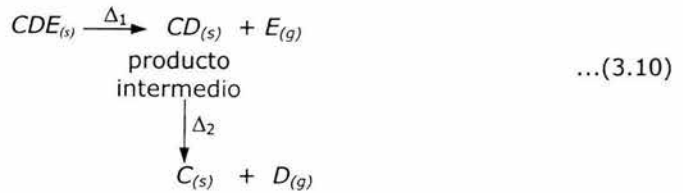


Para ambos casos, la ecuación química general se puede escribir como:



donde A y B son elementos o compuestos y Δ es la adición de energía térmica. La cantidad de masa sólida sobrante siempre será menor a la inicial^[41] en estas reacciones químicas.

Al conocerse la composición química de la sustancia original y la cantidad de masa perdida en función de la temperatura, se puede determinar los productos intermedios y finales de la reacción química.



en la que $\Delta_1 < \Delta_2$.

Termobalanza

El equipo termogravimétrico para determinar la pérdida de masa es la termobalanza. Está integrada por una microbalanza electrónica y un horno que está conectado a un programador de temperatura. Tiene acoplados una portamuestra y un termopar.

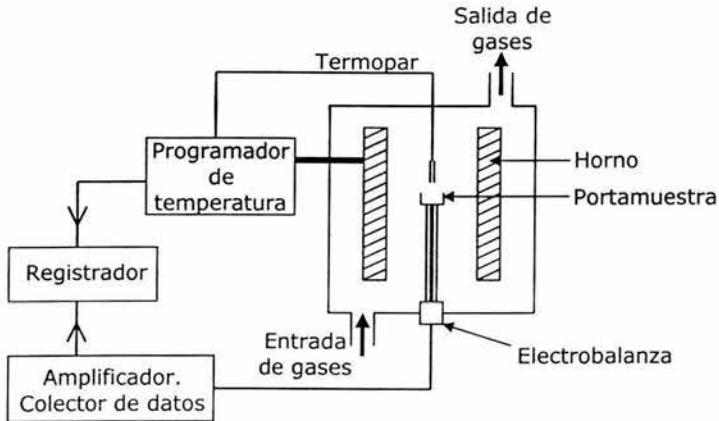


Figura 3.9. Esquema de un sistema de análisis térmico.

Estos aparatos tienen una capacidad de carga hasta de 1g y una sensibilidad del orden de $1\mu\text{g}^{[42]}$, operan en un rango de temperaturas entre $0 < T < 1000^\circ\text{C}$ y la velocidad de calentamiento de los hornos va desde 1 a $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Atmósfera

Los equipos TG utilizan atmósferas controladas estáticas o dinámicas, éstas a su vez se clasifican en:

- a) Interactivas, reaccionan con la muestra, por ejemplo el oxígeno [O_2].
- b) -No interactiva, se usa para estandarizar las condiciones del experimento sin que afecte a la muestra, por ejemplo el helio [He] y el nitrógeno [N_2].

Los gases que se utilizan en esta técnica de caracterización pueden ser inertes, oxidantes o reductores.

La termobalanza opera con diferentes condiciones de presión que fluctúan desde presiones al vacío (10^{-4} Pa) hasta altas presiones (300 MPa)^[42,43], incluyendo la presión atmosférica.

El flujo de gas que circula en la termobalanza ocasiona que se reduzca la condensación de los productos de reacción en las partes frías del dispositivo, elimina los productos gaseosos corrosivos que se producen, reduce la generación de reacciones químicas secundarias que producen subproductos y actúa como sistema de refrigeración del equipo al contribuir con la transferencia de energía térmica.

El aire es una mezcla que contiene un pequeño porcentaje de vapor de agua, este compuesto reacciona con algunas muestras, por lo que se requiere purgar esta sustancia antes de introducir la muestra en el equipo.

Gráficas del TGA

Los cambios de masa y de temperatura o tiempo se grafican con un trazo continuo en los termogramas, véase la figura 3.10. Inicialmente se tiene un compuesto con un peso constante w_i que se descompone a una temperatura T_i ; la reacción termina en T_f y el peso del producto es w_f . La diferencia de pesos (Δw) se debe a la liberación de gases durante el tratamiento térmico.

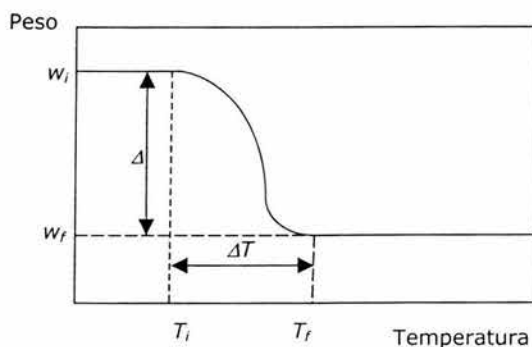


Figura 3.10. Termograma de una reacción de descomposición en una simple etapa.

Las temperaturas T_i y T_f dependen de la velocidad de calentamiento, la naturaleza de la muestra y la atmósfera que se emplea^[36]. Analicemos la descomposición del carbonato de calcio [CaCO_3], esta reacción se efectúa a 500°C al vacío, y a presión atmosférica en presencia de dióxido de carbono [CO_2] se lleva a cabo a 900°C , en estos casos Δw es constante, véase la siguiente figura.

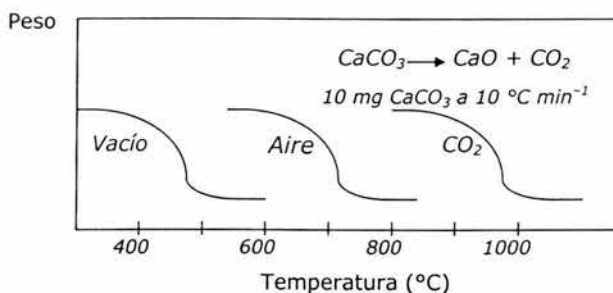


Figura 3.11. Reacción de descomposición de CaCO_3 en diferentes atmósferas.

Las curvas que se obtienen del TGA se han clasificado en siete clases^[43,44], las cuales se ilustran en la figura 3.12.

- A) La muestra no sufre una reacción de descomposición en el rango de temperatura considerado; sin embargo, puede existir otro tipo de cambio químico que no involucra desprendimiento de gases, por ejemplo, la reacción de polimerización.
- B) Curva característica de procesos físicos, como: desorción, evaporación o secado; con el tratamiento térmico disminuye la cantidad de masa de la muestra.
- C) Reacción de descomposición de una etapa; la curva define los límites de estabilidad de los reactantes, la estequiometría y la cinética de la reacción química.
- D) Reacción de descomposición en varias etapas, se obtiene una vaga información de la estequiometría de la reacción química.
- E) Las etapas no están completamente delimitadas, se recomienda aplicar un análisis DTG para esta clase de curvas.

- F) La muestra reacciona con alguna sustancia presente en la atmósfera, aumenta su masa, las reacciones de oxidación pertenecen a esta categoría.
- G) Esta clase de curva no se encuentra a menudo, son escasas las reacciones que tienen este tipo de comportamiento.

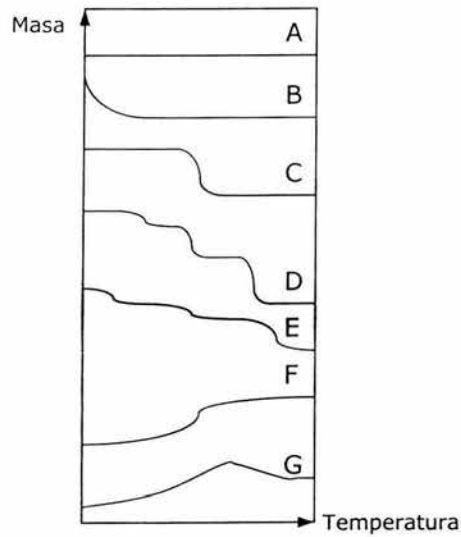


Figura 3.12. Principales tipos de curvas en el análisis termogravimétrico (TGA).

Espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente

El átomo y la espectroscopia atómica

El método de "espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente", cuyas siglas en inglés son ICP-OES, se basa en la espectroscopia de absorción y emisión atómica. Es una técnica de análisis óptico que detecta y determina cualitativa y cuantitativamente la mayoría de los elementos de la tabla periódica^[45] en sistemas acuosos.

A continuación repasaremos los fundamentos en los que se sustenta esta técnica de caracterización.

Los electrones giran alrededor del núcleo del átomo sobre trayectorias u órbitas fijas, Niels Bohr las denominó "órbitas estacionarias".

Un átomo se encuentra en "estado basal" (E_0) si sus electrones ocupan las órbitas estacionarias de menor energía, es decir, las más cercanas al núcleo. Su configuración electrónica es estable.

En cambio, si la partícula neutra absorbe energía de determinada magnitud, los electrones de valencia tenderán a saltar a órbitas más energéticas, entonces se dice que el átomo está en un "estado excitado", E_1 . La configuración electrónica no es estable^[24,46], véase la siguiente figura.

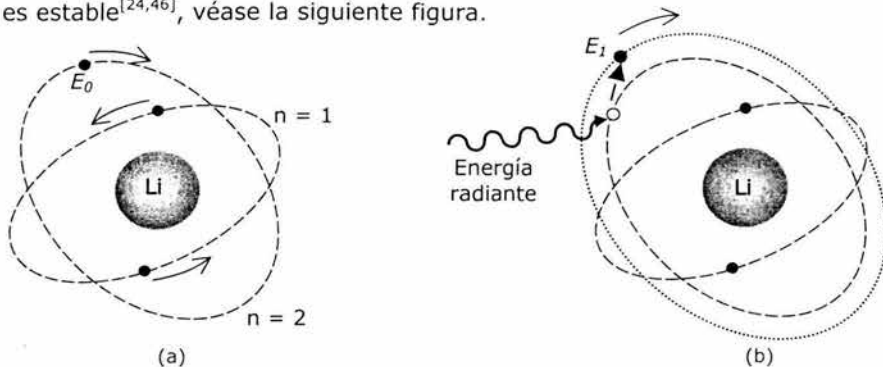


Figura 3.13. Átomo de litio en: a) estado basal y b) estado excitado, su electrón de valencia al absorber energía radiante incrementa su radio de giro.

Revisemos a continuación el álgebra del fenómeno de absorción. La cantidad de energía adicional que requiere un átomo para pasar de un estado E_0 a E_1 es de un cuanto ($h \cdot \nu$), su expresión matemática es:

$$E_1 = E_0 + h \cdot \nu \quad \dots(3.11)$$

en la que ν simboliza la frecuencia de la radiación y h representa la constante de Planck, que equivale a 6.62×10^{-27} erg.s. Reacomodando los términos de la ecuación (3.11), tenemos que:

$$E = E_1 - E_0 = h \nu \quad \dots(3.12)$$

De la ecuación (3.12) se deduce que, un átomo en estado excitado deberá emitir exactamente la misma cantidad de energía que absorbió, en forma de fotones, para regresar a su estado basal. Sus electrones volverán a los correspondientes niveles orbitales. Esta etapa se conoce como decaimiento^[45,46,47].

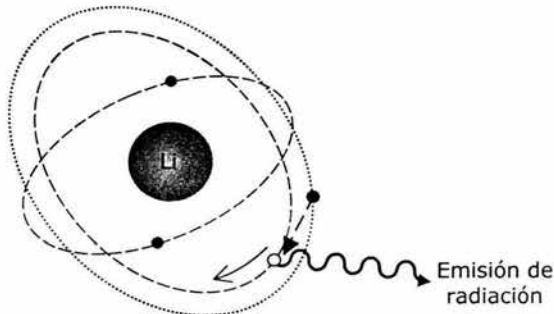


Figura 3.14. Decaimiento del átomo de litio.

Cada átomo tiene definidos sus estados de excitación, de tal forma que sólo puede:

- i). Absorber determinadas magnitudes de energía, a este mecanismo se le denomina "absorción atómica".
- ii) Emitir radiaciones con específicas longitudes de onda, lo que conocemos como "emisión atómica".

Cuando la energía de absorción es lo bastante elevada ioniza la partícula neutra generando un catión.

La energía de excitación se puede suministrar mediante métodos térmicos y eléctricos, rayo LASER, inducción electromagnética y, recientemente se ha hecho mediante plasma.

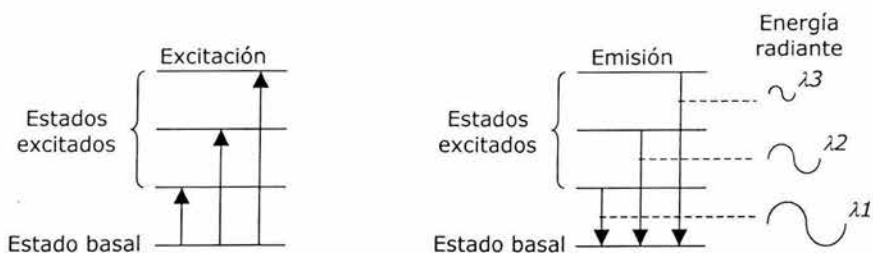


Figura 3.15. Transiciones electrónicas en un átomo.

Leyes cuantitativas de la absorción

La luz se refleja, absorbe, refracta y transmite cuando incide sobre la superficie de un cuerpo transparente.

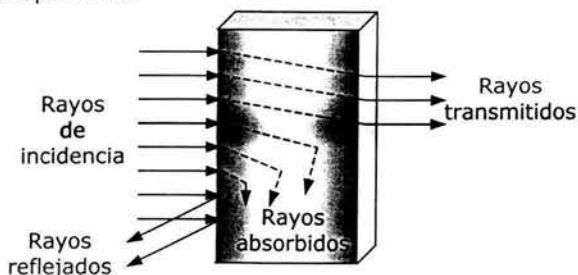


Figura 3.16. Transmisión de la luz que atraviesa un medio absorbente.

La intensidad de la luz que se transmite (I_{tr}) a través de un cuerpo homogéneo (sólido, líquido o gaseoso) depende del espesor (b) y de la intensidad de luz incidente (I_0).

$$I_{tr} = I_0 \cdot e^{-x' \cdot b} \quad \dots(3.13)$$

en donde x' es un factor de proporcionalidad que a su vez se relaciona con la concentración de una solución (c) y con el coeficiente de absorción (a), esta última variable es una constante que depende de la naturaleza del material absorbente:

$$x' = a \cdot c \quad \dots(3.14)$$

sustituyendo (3.14) en (3.13), tenemos que:

$$I_{tr} = I_0 \cdot e^{-a \cdot b \cdot c} \quad \dots(3.15)$$

Por otra parte, la cantidad de radiación absorbida se conoce como transmitancia (T), se define como la razón entre la radiación transmitida e incidente:

$$T = \frac{I_{tr}}{I_0} \quad \dots(3.16)$$

despejando al producto $a \cdot b \cdot c$ de la ecuación (3.15) y combinándolo con la ecuación (3.16) resulta que:

$$-\log \frac{I_{tr}}{I_0} = -\log T = a \cdot b \cdot c \quad \dots(3.17)$$

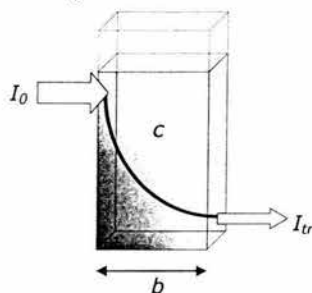


Figura 3.17. La intensidad de luz transmitida en un medio absorbente es función del espesor del medio así como de la concentración de éste.

El logaritmo negativo de la transmitancia se denomina como absorbancia, y la ecuación (3.17) se puede escribir como:

$$\text{Absorbancia} = -\log T = a \cdot b \cdot c \quad \dots(3.18)$$

Esta expresión matemática se conoce como Ley de Lambert-Beer, y relaciona el grado de absorción con el espesor del medio absorbente y con la concentración de una solución. La variable b se expresa en cm y las unidades fundamentales de c son $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ o $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ [48,49].

Con la absorbancia de una solución estándar se traza una gráfica, la relación se proyecta en la figura 3.18. La ley de Lambert - Beer se observa en la región en donde la curva es lineal, esta zona sirve como patrón de calibración. La sección de la línea que es curva representa un comportamiento no ideal de la solución[46,47].

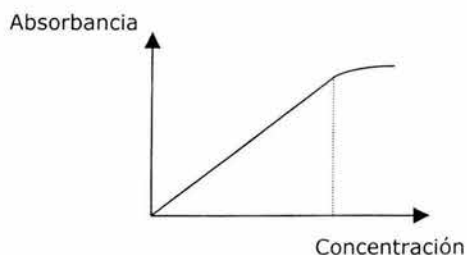


Figura 3.18. Relación entre la absorbancia y la concentración de un sustancia estándar.

Esta gráfica se utiliza para determinar cuantitativamente la concentración o "sensibilidad"^[46] y la absorbancia de las sustancias, una vez que ha sido realizada la correspondiente calibración.

Funcionamiento del ICP – OES

El equipo de plasma acoplado inductivamente consta de una antorcha (IC), por la cual fluye gas de argón [Ar]; está compuesto por tres tubos de cuarzo concéntricos y una bobina de inducción de cobre en la parte alta conectada a su vez, a un generador de radio frecuencia (RF), véase figuras 3.19 y 3.20.

La frecuencia del generador RF produce un campo eléctrico y uno magnético en la parte alta de la antorcha. Cuando el gas de Ar se arremolina en la antorcha, una chispa se aplica al gas para sacar los electrones de valencia de algunos átomos de Ar. Estos electrones se aceleran en el campo magnético que les proporciona más energía (de aquí el término *inductivamente acoplado*) haciendo que colisionen con los átomos de Ar y de esta forma se produzca el plasma^[45].

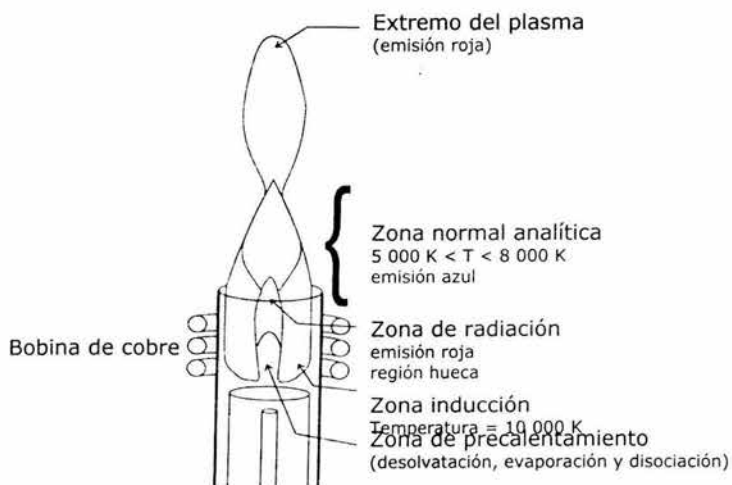


Figura 3.19. Esquema de las regiones del plasma IC

La solución que contiene la muestra a analizar se introduce en el plasma IC por la zona de precalentamiento en forma de aerosol. El sistema por donde circula la solución está formado por un nebulizador, una bomba, un tubo capilar y un atomizador, véase la siguiente figura.

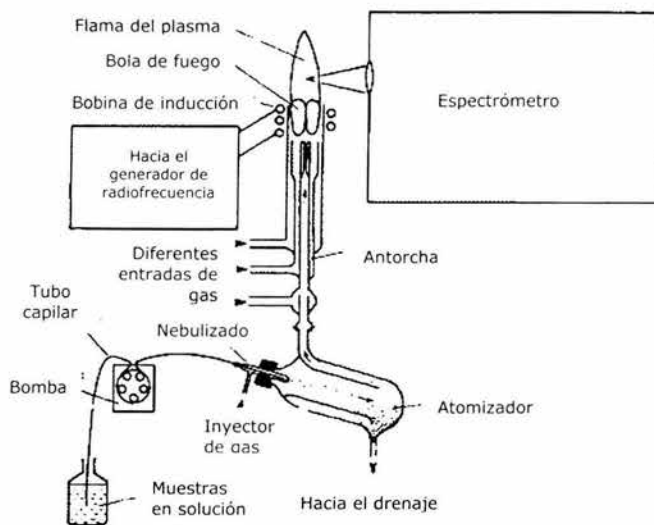


Figura 3.20. Partes fundamentales del equipo ICP – OES.

Las altas temperaturas de la zona de precalentamiento del plasma desolvatan los átomos de la solución, es decir, remueven el solvente. A continuación se disocian las partículas de la muestra convirtiéndose en moléculas individuales en estado gaseoso, este proceso se conoce como vaporización; posteriormente se subdividen aún más hasta quedar solamente átomos (atomización)^[46].

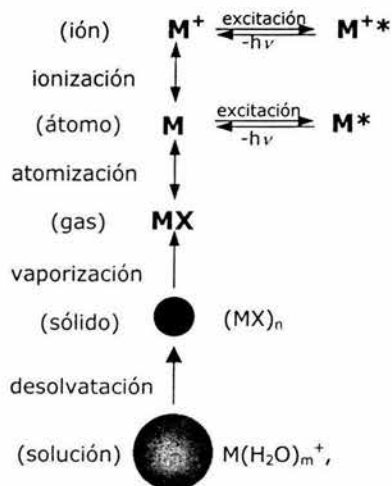
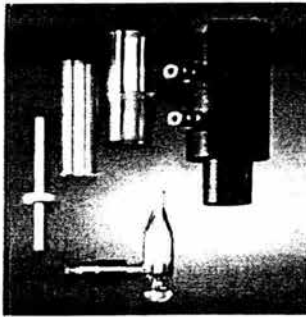


Figura 3.21. Procesos que ocurren cuando diminutas gotas de la solución que contiene la muestra, se introducen en la descarga de plasma IC.

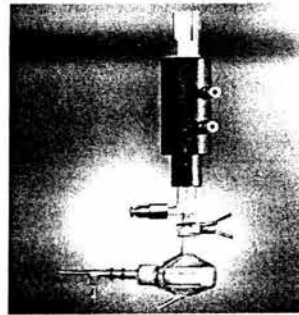
En las zonas de radiación y normal del plasma los átomos se excitan y ionizan desprendiendo radiaciones.

Las partículas excitadas emiten radiaciones policromáticas, que se separan en ondas con determinadas intensidades y longitudes características. La detección de las radiaciones se realiza con un detector fotosensitivo como el fotoamplificador.

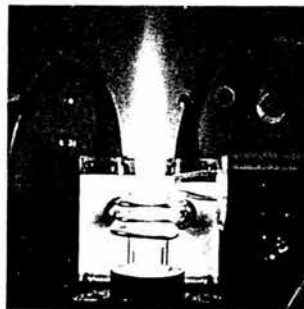
La clase de elementos que constituyen la muestra se obtiene a partir de longitudes de onda; al menos tres líneas espectrales de cada átomo se comparan con las longitudes de onda de las sustancias estándar. Por otra parte, el análisis cuantitativo se realiza con la curva de calibración que se genera con concentraciones conocidas de soluciones estándar.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.22. Componentes del ICP – OES: a) partes de la antorcha, b) sistemas del atomizador unido a la antorcha y c) flama del plasma.

Microscopio electrónico de barrido

Principios

A la técnica de microscopía electrónica de barrido se le conoce comúnmente como SEM, estas siglas provienen del inglés "scanning electron microscope". Se usa para obtener información acerca de la orientación de los cristales, composición química, morfología y microestructura en la superficie de los materiales.

El microscopio es un instrumento óptico que disminuye el ángulo de visión de pequeños objetos aumentando sus dimensiones. En particular, el SEM utiliza haces de electrones para generar una imagen.

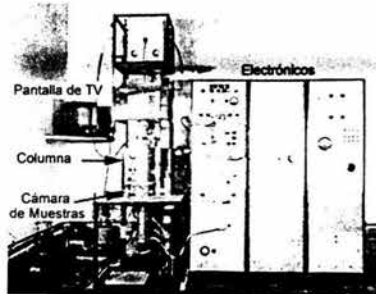


Figura 3.23. Primer Microscopio Electrónico de Barrido, construido por D. McMullan en el Laboratorio de Ingeniería de la Universidad de Cambridge en 1951⁽⁴⁰⁾.

Consideremos un electrón que se desplaza, en un campo eléctrico nulo de potencial (V), alcanza un plano de separación S con una incidencia i ; supongamos un segundo plano de separación S' con un potencial V' , los planos son paralelos, véase figura 3.24. El ángulo r forma la trayectoria del electrón con la normal a la superficie S' . Si el campo es normal entre las dos superficies S y S' , no se modificará la componente de la velocidad del electrón según un eje perpendicular al campo eléctrico. El valor de la componentes para el medio 1 es $v_1 \text{sen}(i)$, y para el medio 2 es $v_2 \text{sen}(r)$. Así que la expresión algebraica se define como:

$$v_1 \text{sen}(i) = v_2 \text{sen}(r) \quad \dots(3.19)$$

pero v_1 y v_2 son proporcionales a los potenciales $V^{1/2}$ y $V'^{1/2}$, y por lo tanto:

$$V^{1/2} \text{sen}(i) = V'^{1/2} \text{sen}(r) \quad \dots(3.20)$$

la ecuación (3.20) se puede comparar con la ley de Descartes, la cual se expresa como:

$$n \operatorname{sen}(i) = n' \operatorname{sen}(r) \quad \dots(3.21)$$

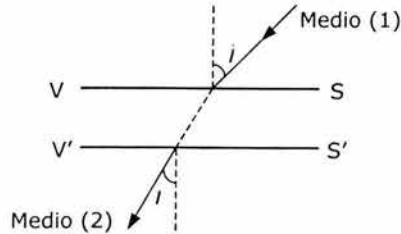


Figura 3.24. Desviación de un electrón al atravesar dos medios, la velocidad de la partícula no es afectada.

Para ilustrar cómo se enfoca un punto de haz de electrones se utiliza una "lente electrostática", ésta genera un campo eléctrico perpendicular a la trayectoria inicial de los electrones, véase la figura 3.24. El campo eléctrico se limita por los planos P y P'. Dos electrones siguen la trayectoria A y B, las partículas negativas están separadas una distancia d ; y a su vez, el electrón B está separado del eje R por la misma distancia d . Para que los dos electrones coincidan en el punto focal (F) de la lente que se localiza sobre el plano R, A tendrá que desviarse dos veces más que B. La distancia focal de una lente viene expresada algebraicamente como:

$$\frac{1}{F} = \frac{E' - E}{4U} \quad \dots(3.22)$$

en donde U es el potencial del acelerador de los electrones, E y E' son los valores del campo eléctrico entre los dos puntos P y P' que se sitúan sobre la trayectoria del electrón. Para cualquier partícula electrizada, la distancia focal será la misma en igualdad de condiciones.

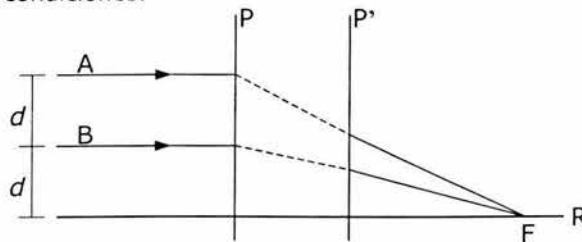


Figura 3.29. La lente electrostática genera campos eléctricos y magnéticos que desvían los electrones y, los enfocan en un punto en común denominado foco, F.

Se pueden formar imágenes de las superficies de los materiales, siempre y cuando emitan electrones o partículas electrizadas, con lentes electrostáticas o magnéticas, esto se consigue mediante la reflexión del haz de electrones. También se estudian superficies delgadas mediante las sobras que se obtienen cuando los electrones atraviesan el material.

Componentes del SEM

El equipo funciona con base a un sistema de vacío de 10^{-7} bars^[50], el diagrama general del equipo se ilustra en la figura 3.25. El cañón de electrones, cátodo, está constituido por un filamento de tungsteno o un cristal de hexaboruro de lantano [LaB_6], produce un haz de electrones primarios que pasan a través de un conjunto de lentes e inciden en un punto fino de la muestra.

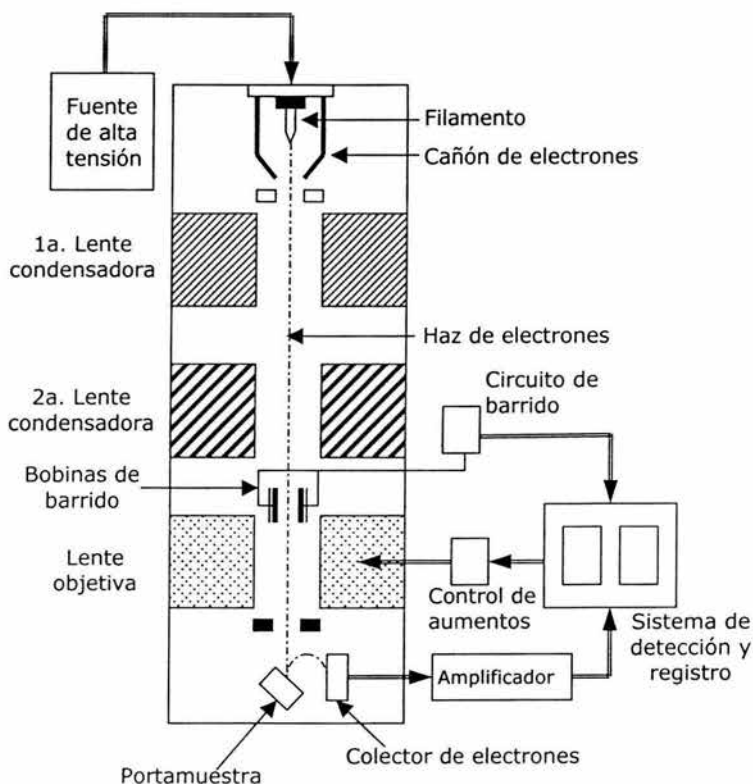


Figura 3.25. Esquema de los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido. El sistema funciona en vacío.

El equipo posee dos lentes magnéticas condensadoras, éstas reducen el tamaño del haz de electrones hasta 10^4 veces de acuerdo al tipo de muestra. El haz se enfoca sobre la muestra por una tercera lente conocida como objetiva. El ángulo con que inciden los electrones se controla mediante un diafragma que está ubicado inmediatamente después de la lente objetiva.

Los electrones que salen del cañón tienen una energía entre 1 y 50 keV. Estas partículas negativas, son desviadas hacia atrás y hacia adelante por un campo magnético que se genera a partir de dos bobinas de barrido controladas por un oscilador que suministra distintas frecuencias. El tiempo de barrido varía entre 1 y 300 milisegundos^[50], cuanto más despacio se barre se obtiene una imagen con mayor resolución.

El portamuestra o ánodo, se mueve en tres direcciones perpendiculares entre sí, x , y y z . El eje z es paralelo al ojo óptico de la columna. La muestra se puede girar de 0 a 360° e inclinarse entre 0 y 90°, de tal forma, que el haz de electrones pueda alcanzar cualquier punto de su superficie.

Otros elementos del SEM son el detector de electrones y el sistema de visualización de la imagen, equipos que se detallarán en las siguientes secciones.

Formación de señales en el SEM

En la siguiente figura se ilustran diferentes emisiones que se liberan de la muestra cuando el haz de electrones incide sobre los átomos que están en la superficie.

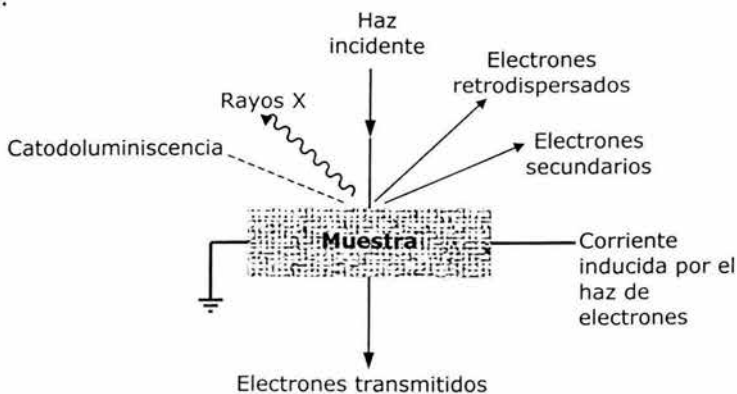


Figura 3.26. Algunas de las señales que pueden ser usadas en el SEM.

El SEM puede detectar cualquier tipo de radiación que se libere de una muestra. Cada señal es generada por una dispersión inelástica como resultado de la interacción entre los electrones de la muestra y del haz incidente. La región de donde provienen las emisiones se conoce como "volumen de interacción"^[51].

A continuación, sólo se resaltarán las señales que se utilizan en el SEM para obtener tanto la información como las imágenes de la muestra.

Los rayos X son generados en la región del volumen de interacción, sólo se detectarán cuando salgan del espécimen; esta clase de emisión proporciona información de la composición química de la muestra, como la exploración se realiza en un punto, se le considera un análisis local.

Los electrones de los átomos que se liberan cuando el haz incide sobre la muestra se les conocen como electrones secundarios, poseen una energía de unas pocas decenas de electrón voltios y provienen de una profundidad de 5 a 10nm^[52].

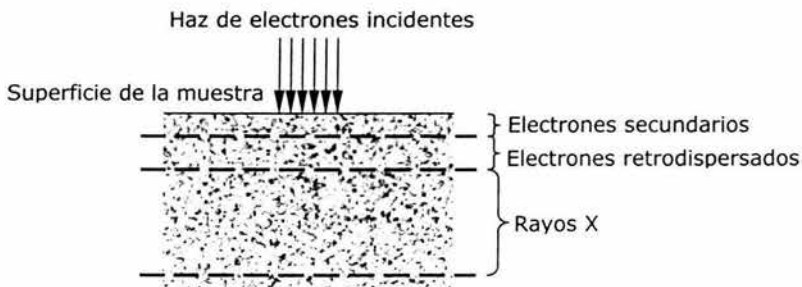


Figura 3.27. Regiones del volumen de interacción de donde se liberan los electrones secundarios retrodispersados y los rayos X.

La reflexión del haz de electrones primarios da origen a los retrodispersados, éstos poseen alta energía y proceden de una región que se encuentra a 0.5µm por debajo de la superficie de la muestra. Asimismo, estas partículas pueden generar electrones secundarios. La cantidad de electrones secundarios y retrodispersados que se emiten por cada electrón primario se denomina coeficiente de electrones secundarios (δ) y coeficiente de electrones retrodispersados (η), respectivamente. Las figuras 3.28 y 3.29 ilustran la dependencia de η con el número atómico, mientras que δ no. Por otra parte, la cantidad total de estas dos clases de electrones depende del voltaje aplicado, que se encuentra en el rango de 1 y 5 keV^[51].

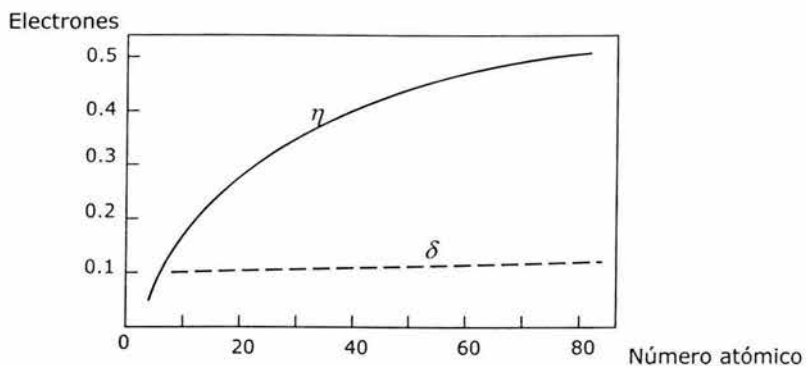


Figura 3.28. Efecto del número atómico con respecto a los electrones secundarios y retrodispersados.

La intensidad de emisión de los electrones secundarios y retrodispersados también depende del ángulo de incidencia del haz de electrones primarios, o sea, la topografía de la muestra influye sobre los coeficientes η y δ .

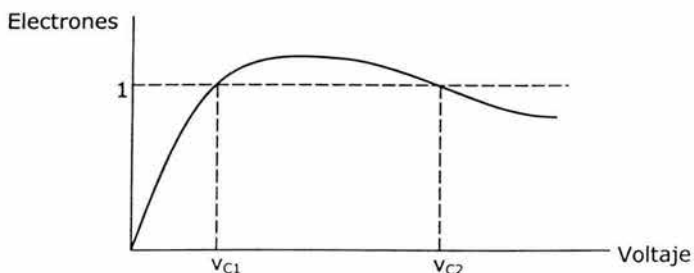


Figura 3.29. Efecto del voltaje con respecto a la cantidad total de electrones secundarios y retrodispersados ($\eta + \delta$).

Sistemas de detección del SEM

Los electrones secundarios y retrodispersados son detectados por un fotoamplificador. Estas partículas son atraídas hacia el detector, pues posee una carga eléctrica positiva, y a partir de aquí, se generan fotones que se amplifican para modular la polarización de la rejilla del tubo de rayos catódicos del monitor; se establece una relación entre la cantidad de electrones detectados y la intensidad del haz enfocado. Al barrer la muestra se genera una imagen que es en realidad un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra.

La resolución de la imagen de una superficie que se logra con los electrones secundarios es mucho mejor; por lo tanto, estas partículas son las más utilizadas en esta técnica de caracterización.

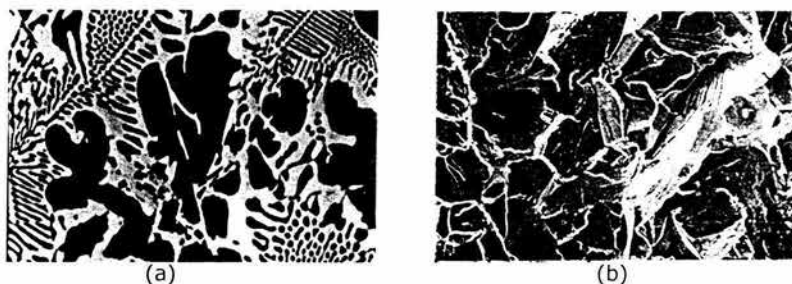


Figura 3.30. Imágenes formadas a partir de electrones: a) retrodispersados. y b) secundarios.

Preparación de las muestras

El SEM utiliza electrones para producir una imagen, por consiguiente se requiere que las muestras sean eléctricamente conductoras. Los metales son conductores y no requieren preparación alguna, en cambio, las muestras no conductoras (materiales cerámicos o plásticos) se deben cubrir con una película delgada de un material conductor para ser analizadas.

Para depositar una película delgada de material conductor, generalmente oro [Au], se utiliza un dispositivo conocido como espurreo, sputter coater. La muestra se coloca en una pequeña cámara al vacío, se inyecta gas argón [Ar] y se usa un campo eléctrico para ionizar los átomos de Au, de igual manera, los iones de argón actúan como arena erosionadora, golpean a los átomos de Au y ayudan a romper el enlace metálico para generar iones, estas partículas se van depositando sobre la superficie de la muestra recubriéndola y convirtiéndola en un material conductor eléctrico^[40].

Capítulo 4: **Procedimiento experimental**

Procedimiento por precipitación

Técnica experimental

Primera reacción química por precipitación

Segunda reacción química por precipitación

Procedimiento por sol – gel

Técnica experimental

Procedimiento por precipitación

Técnica experimental

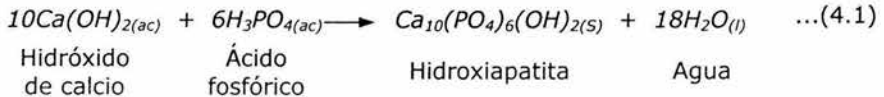
En la primera parte del procedimiento experimental, se emplearon dos rutas para obtener HA mediante reacciones químicas ácido – base en solución acuosa.

Cada una de la secuencias de los métodos que se utilizaron en este trabajo de investigación son descritas por separado en diagramas generales, véase las figuras 4.1 y 4.7.

Primera reacción química por precipitación

Los métodos comerciales para sintetizar la HA fueron inicialmente propuestos por Rathje y Hayek y Newesely^[9]; emplearon precursores de calcio y fósforo tanto en soluciones alcalinas como ácidas. El desarrollo experimental consistió en adicionar lentamente ácido fosfórico [H_3PO_4] a una suspensión de hidróxido de calcio [$Ca(OH)_2$].

Los reactivos que se utilizaron para la primera reacción por precipitación fueron esencialmente hidróxido de calcio [J. T. Baker, 97%] y ácido fosfórico [Merck, 85%]. La ecuación química de la reacción es:



La ecuación química (4.1) es una reacción de neutralización en la cual se favorece la precipitación de diferentes fases de fosfato de calcio. La composición de la HA obtenida al final del proceso depende de las condiciones en las que se efectúa la reacción, pues su formación puede ser precedida por la nucleación del fosfato de octacalcio (OCP) y del fosfato de dicalcio dihidratado (DCPD). Estos compuestos son excelentes precursores de la fase principal porque obedecen a la regla de Ostwald cuando se incrementa la acidez de la solución, la norma establece que: "las sales más solubles son las que se forman primero en una serie de precipitaciones secuenciales"^[53]. Dado lo anterior, la solución debe mantenerse con agitación constante durante las dos primeras etapas para promover la precipitación de la hidroxiapatita.

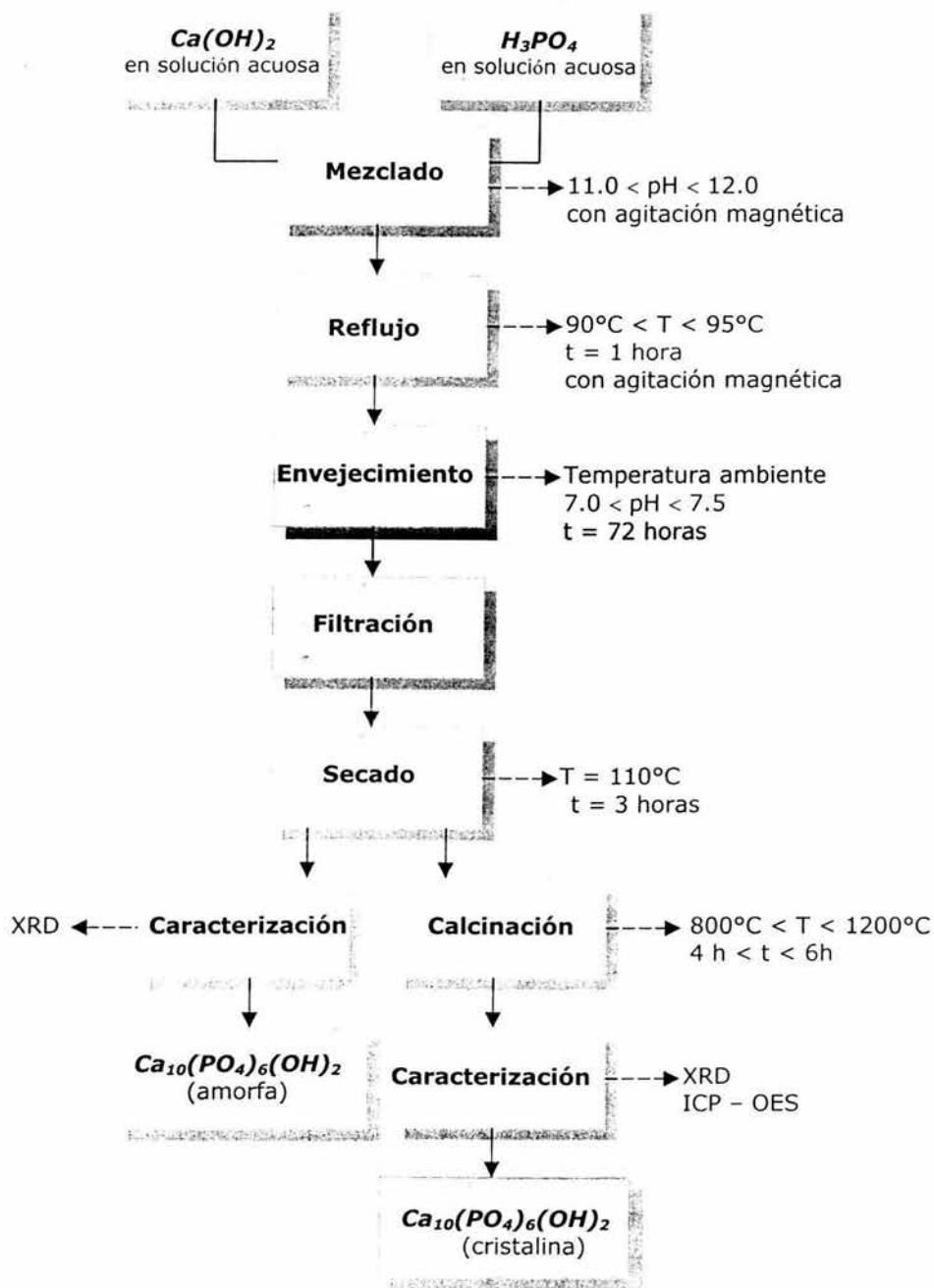


Figura 4.1. Diagrama de flujo para obtener HA a partir de una mezcla de hidróxido de calcio con ácido fosfórico.

A) Mezclado

Para obtener el compuesto de la HA con una razón molar de $C_{a/p} = 1.667$, se vertieron 100 mL de una solución 1 M de $Ca(OH)$ en un matraz de fondo plano de tres bocas y, con un embudo se adicionaron 100 mL de una solución 0.6 M de H_3PO_4 a una velocidad de $7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1[54]}$, esto evita que el pH disminuya bruscamente y se forme un gel de fosfato de calcio.

El H_3PO_4 es un ácido semifuerte, su disociación o ionización depende del pH de la solución. Este ácido presenta tres grados sucesivos de disociación. Para ejemplificar los mecanismos de ionización se ha considerado la desprotonación de una molécula del ácido. A continuación se muestran las ecuaciones químicas en estado de equilibrio:

Tabla 4.1. Ecuaciones químicas de disociación del H_3PO_4 .

Ecuación química en equilibrio	Constante de disociación	pK _i
$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+$	$K_1 = 7.52 \times 10^{-3}$	pK ₁ = 2.12
$H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{=} + H^+$	$K_2 = 6.23 \times 10^{-8}$	pK ₂ = 7.21
$HPO_4^{=} \rightleftharpoons PO_4^{=} + H^+$	$K_3 = 2.20 \times 10^{-13}$	pK ₃ = 12.66

Cada una de las reacciones tiene definida su constante de disociación (K_i) a 25°C, este valor se usa para calcular la concentración de los iones presentes en la solución mediante la ley de acción de masas y para rectificar la acidez de la solución.

Por definición el potencial de hidrógeno es $pH = -\log [H^+]$ y, por analogía se determina el pK_i como el $-\log [K_i]$.

Los datos de la tabla 4.1 se interpretan de la siguiente manera: en la primera ionización del H_3PO_4 , el catión H^+ se desprende con gran facilidad en un medio ácido ($pH = 2.12$), aproximadamente la mitad de la concentración del ácido se disocia en $H_2PO_4^-$; este último ácido es moderadamente fuerte y se disocia en un medio neutro ($pH = 7.12$) en $HPO_4^{=}$; y la tercera disociación sólo se realiza en un medio muy alcalino ($pH = 12.66$)^[55]. La siguiente ecuación química resume los valores de pH en la ionización del ácido fosfórico.



En las reacciones de precipitación de compuestos de fosfato de calcio, el valor del pH disminuye debido a la formación de cationes $[H_3O^+]$.



De lo anterior se deduce que la reacción química (4.1) requiere de un estricto control del pH de la solución, puesto que la tercera disociación del H_3PO_4 se lleva a cabo en un medio básico.

Se llevó el registro del pH de la solución durante las etapas de mezclado, reflujo y envejecimiento; los valores obtenidos al finalizar cada una de estas operaciones se presentan en la tabla 4.2. La medición fue realizada con un potenciómetro digital Orion – Modelo 1520.

B) Reflujo

La mezcla ácido-base fue calentada en una parrilla hasta una temperatura de 90°C durante una hora para activar la reacción química. Para evitar que el agua se evaporara y por consiguiente que la solución se concentrara, fue utilizado un refrigerante para mantener la reacción a reflujo en este lapso de tiempo.

Al término de los 60 minutos, se suspendió el calentamiento y se continuó con la agitación por otra hora más. La temperatura descendió y se procedió a registrar el pH de la solución.

La mezcla tenía un aspecto gelatinoso, se formó un precipitado blanco.

C) Envejecimiento natural

Esta etapa reside principalmente en el tiempo que transcurre desde que finaliza la adición de reactantes hasta que se filtran los precipitados, se realiza a temperatura ambiente. Durante el envejecimiento se forman pequeños cristales, algunos de ellos se disuelven y otros van creciendo con una morfología uniforme^[68] y las impurezas se remueven de la superficie del cristal. Cuando una solución no se le ha dejado suficiente tiempo de envejecimiento, se forma un precipitado térmicamente inestable debido a una pobre composición^[68].

El matraz que contenía la mezcla de las soluciones de $Ca(OH)_2$ y H_3PO_4 fue tapado con el fin de tener un sistema cerrado.

Durante esta etapa ocurren varias reacciones químicas secundarias a partir del intercambio iónico que se da entre la superficie del sólido y la solución acuosa, esto ocasiona una reprecipitación de diferentes fases de fosfato de calcio^[56].

Para determinar la estabilidad de la HA en un sistema acuoso se utilizó el diagrama de solubilidad de un sistema ternario $CaO- P_2O_5- H_2O$, véase la figura 4.2. Las curvas de estos diagramas se conocen como isoterms de saturación, relacionan los diferentes valores de pH con el estado de equilibrio que guarda un sólido con sus correspondientes iones.

La pendiente negativa de las isoterms de saturación indican que los fosfatos de calcio se vuelven más solubles conforme disminuye el pH; en el intervalo de acidez mostrado en el diagrama ($4.3 < pH < 8$), la HA es menos soluble que las otras apatitas, su isoterma se encuentra por debajo de las demás, es el compuesto más estable termodinámicamente.

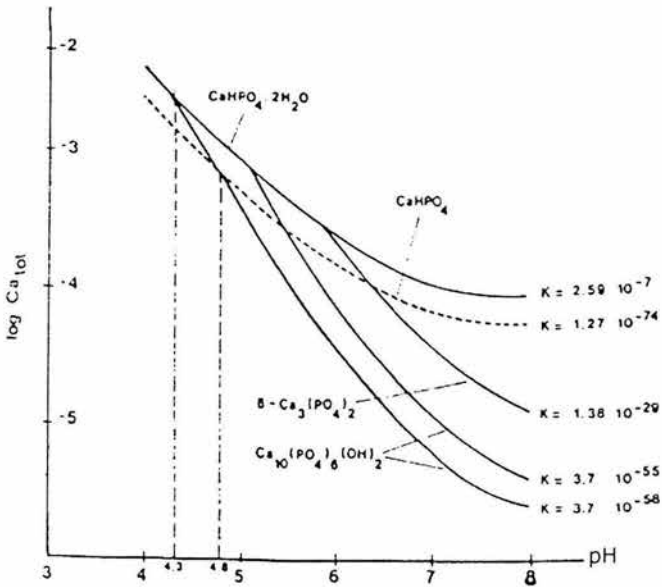


Figura 4.2. Diagrama de solubilidad para un sistema ternario $CaO-P_2O_5-H_2O$. También se indican los valores del producto de solubilidad de las diferentes apatitas^[57].

La condiciones de precipitación de la hidroxiapatita las analizaremos en un diagrama de solubilidad de un sistema ternario $[Ca(OH)_2-H_3PO_4-H_2O]$, véase la

figura 4.3. La isoterma de saturación se dividirá en tres secciones. La primera fracción (I) corresponde al rango de $\text{pH} < 8$, la acidez aumenta a medida que recorremos la curva de derecha a izquierda, por ende se incrementa la concentración de cationes calcio $[\text{Ca}^{2+}]$ libres en la solución, esto significa que los cristales de la apatita se disuelven. La zona (II), $\text{pH} > 9$, también tiene una gran concentración de Ca^{2+} libres, al disminuir la basicidad se formarán cristales de HA. La tercera fracción (III) contiene la más baja concentración de Ca^{2+} libres, el pH se encuentra en el intervalo de $8 < \text{pH} < 9$ y por consiguiente, ésta es la región ideal para que se formen cristales de la HA.

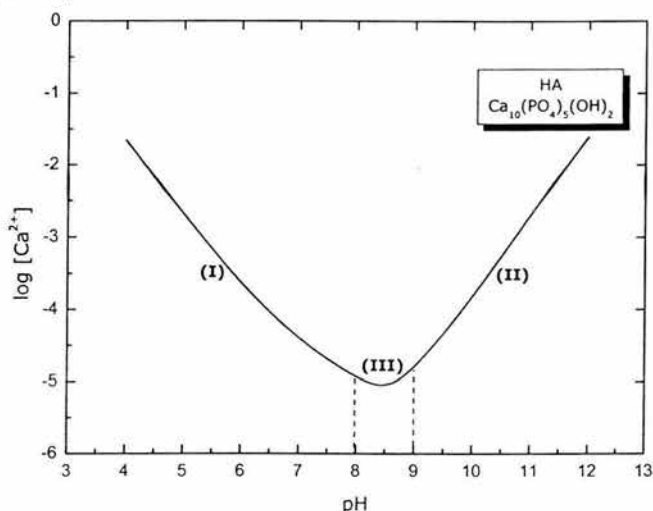


Figura 4.3. Diagrama de solubilidad para la HA en equilibrio con su solución en un sistema ternario $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 37°C ^[22].

La etapa del envejecimiento fue suspendida cuando el pH de la solución se encontró en el rango de $7.5 < \text{pH} < 8.5$, el tiempo promedio que tardó fue de alrededor de 72 horas.

D) Filtrado

Se formó un precipitado blanco cuando se obtuvo el pH requerido. A continuación se procedió a filtrar la solución, para ello fue utilizado papel filtro Whatman 40. El sólido que se retuvo en el papel, fue lavado con agua destilada para eliminar remanentes de los reactivos empleados.

E) Secado

La sustancia que se obtuvo en la etapa anterior fue secada en el horno a una temperatura de 110°C por espacio de tres horas; la finalidad de aplicar este tratamiento térmico consistió en evaporar el agua que aún pudiese contener el producto.

F) Calcinación

Antes de continuar, revisaremos brevemente algunas consideraciones teóricas.

La síntesis de la HA no se realiza fácilmente en ausencia de presión de vapor de agua, para ello basta explorar el diagrama de fases de un sistema binario de $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ a una presión de $P = 0$ mm de Hg, véase la figura 4.4. En la gráfica no se aprecia la presencia de la fase de HA, de aquí se deduce que este compuesto no es estable en ambientes secos^[57].

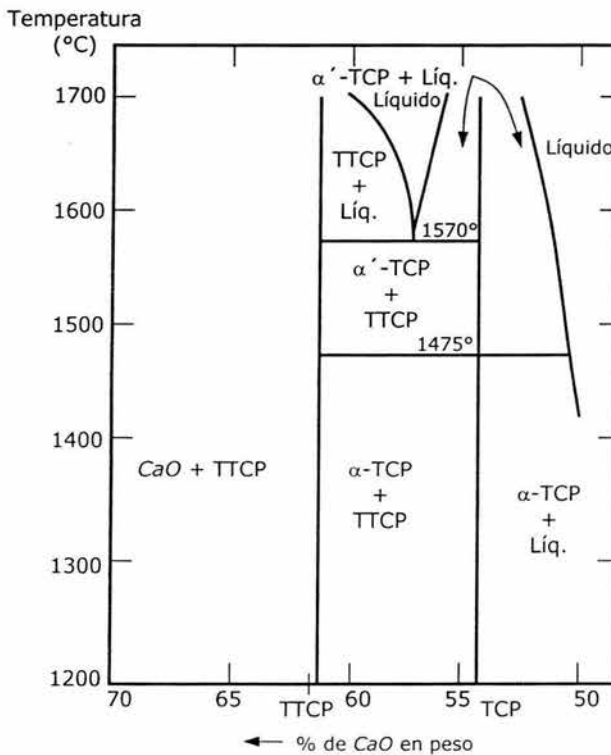


Figura 4.4. Diagrama de fase de un sistema $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$, para altas temperaturas y con una $P_{\text{vapor de agua}} = 0$ mm de Hg^[57].

En cambio, si la presión de vapor de agua se incrementa de 0 a 500 mm de Hg como se ilustra en la figura 4.5, encontramos la fase de HA mezclada con otras apatitas, tales como: α -fosfato tricálcico [α -TCP], fosfato de tetra calcio [TTCP] y óxido de calcio [CaO]. Para obtener solamente HA, requerimos que la composición en peso de la fracción de CaO sea del 56.84%.

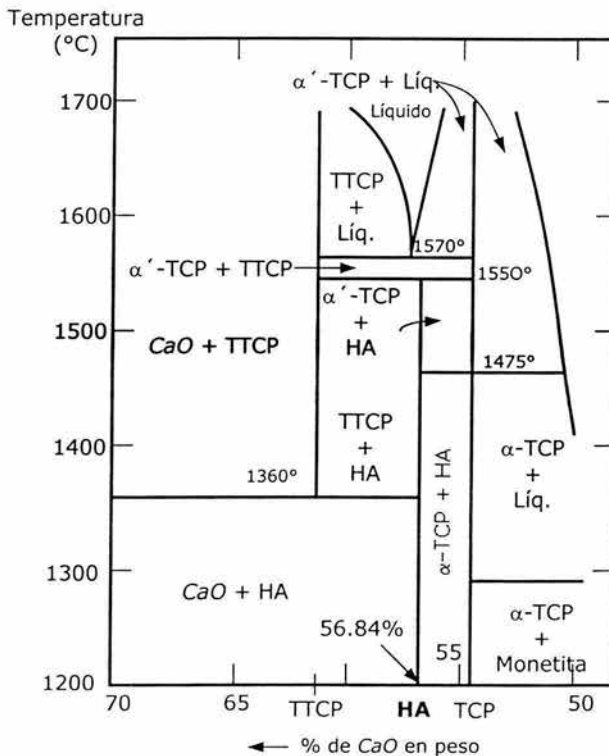


Figura 4.5. Diagrama de fase de un sistema $CaO - P_2O_5$, para altas temperaturas y con una $P_{\text{vapor de agua}} = 500 \text{ mm de Hg}$ ^[57].

El diagrama sólo muestra las fases que se forman por arriba de los 1200°C y las composiciones entre el 45% y 70% en peso de CaO , por lo que requeriremos otro diagrama para determinar la temperatura de calcinación de la HA en ambientes húmedos.

En la gráfica 4.6 observamos la mezcla de diferentes fases con distintas presiones de vapor. Para temperaturas por arriba de los 1200°C tenemos a la HA con las fases de CaO y de TTCP.

En los diagramas de las figuras 4.5 y 4.6 se resalta que con temperaturas por arriba de los 1200°C se tiene una mezcla de HA con otra fase, así que se decidió ensayar la calcinación en el rango de temperaturas de 800°C < T < 1200°C con diferentes lapsos de tiempo^[9,58,59].

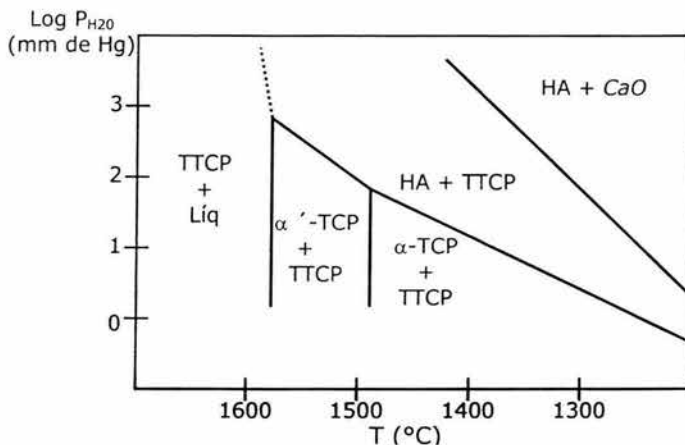


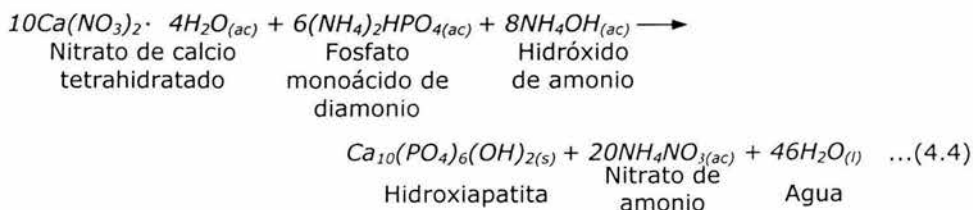
Figura 4.6. Relación entre diferentes ambientes húmedos y distintas fases de compuestos de calcio^[57].

El producto obtenido se sinterizó con las rampas de calentamiento que se detalla en la sección de calcinación de la HA del PSG.

Segunda reacción química por precipitación

Por otra parte, Hayeck y Stadlman^[8,9] modificaron los reactivos de la ecuación química (4.1). La reacción consistió en mezclar una sal de calcio con un ácido de fósforo, como precursores; además, se adicionó una base con el propósito de conservar el medio alcalino para conseguir la disociación del ácido.

Los reactivos que se usaron para obtener HA para la segunda reacción química de precipitación^[60,61] fueron: nitrato de calcio tetrahidratado [J. T. Baker, 99.9%], fosfato monoácido de diamonio [J. T. Baker, 98.5%] e hidróxido de amonio [J. T. Baker, 20.0 – 30.0%]. La ecuación química de la reacción es:



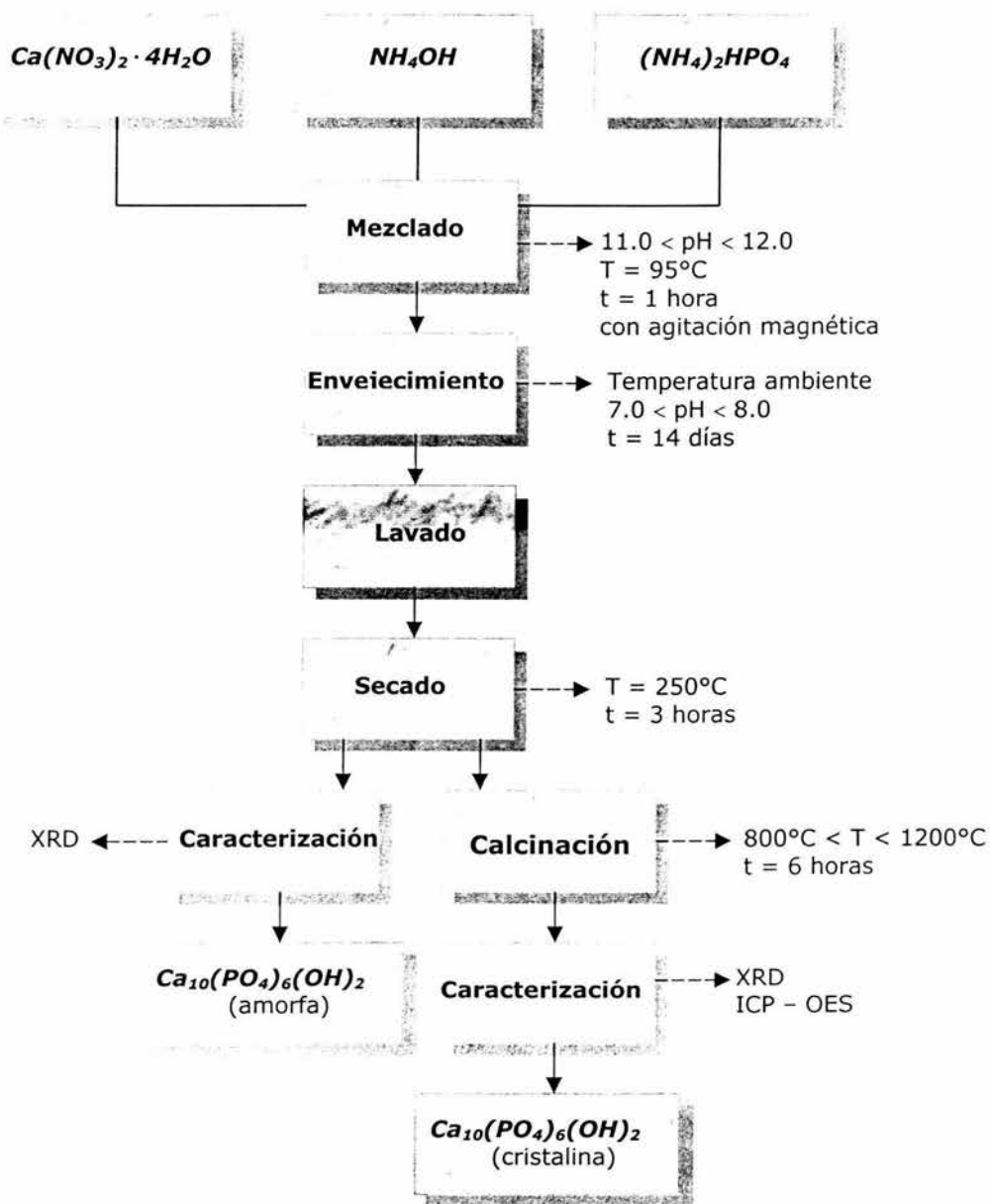


Figura 4.7. Diagrama de flujo para obtener HA a partir de una mezcla de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ e NH_4OH .

A´) Mezclado

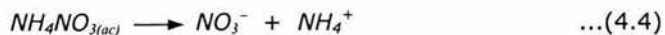
En un matraz Erlenmeyer se colocaron 300 mL de una solución 1 M de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, mediante un embudo se le adicionaron 200 mL de una solución 0.6 M de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ a razón de $22 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ [60,61].

La disociación del ácido se efectúa en un medio alcalino y a temperaturas entre $90^\circ\text{C} < T < 100^\circ\text{C}$. Debido a lo anterior, se le agregó 15 mL de NH_4OH concentrado a la mezcla para mantenerla con un $\text{pH} > 11.0$ y, en un sistema de reflujo se conservó a 95°C con agitación constante por una hora.

Durante la adición de los reactivos, la solución se mantuvo con agitación constante para tener una solución homogénea.

B´) Envejecimiento natural y lavado

La mezcla se dejó en reposo a temperatura ambiente durante 14 días, etapa de envejecimiento. Concluido este lapso de tiempo, la mezcla fue filtrada con papel filtro Whatman 40, el precipitado blanco que se formó fue lavado varias veces con agua destilada con el propósito de eliminar el NH_4NO_3 acuoso (impurezas).



C´) Secado y calcinación

Sin embargo, con la operación de lavado no se limpia completamente el producto de los residuos del $\text{NH}_4\text{NO}_{3(ac)r}$ porque aunque el radical nitrato $[\text{NO}_3^-]$ no se incorpora a la HA, si lo hace el amonio $[\text{NH}_4^+]$ en pequeñas cantidades. Así que el sólido que se obtuvo de la etapa anterior se secó en un horno a 250°C durante tres horas, de esta manera se eliminaron las sales de amonio remanentes

El producto se calcinó a 800°C durante 6 horas [60,61,62].

Asimismo, la HA que se consiguió, fue sinterizada con las rampas de calentamiento que se detalla en la sección de calcinación de la HA del PSG.

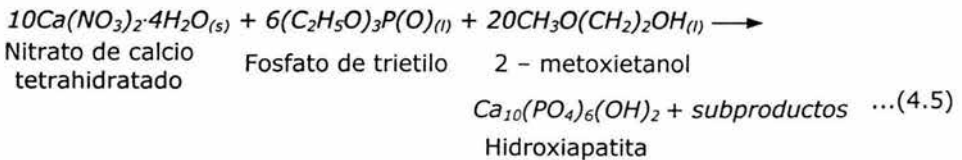
Procedimiento por sol – gel

Reacción química del PSG

El proceso sol – gel (PSG) involucra una serie de etapas que se ilustran en el diagrama general de la figura 4.8.

Como precursor de fósforo se empleó el reactivo de fosfato de trietilo [Aldrich, 99.8%], y para el de calcio se utilizó la sal metálica de nitrato de calcio tetrahidratado [J. T. Baker, 99.9%]. Para formar el alcóxido de calcio se usó como solvente orgánico el éter 2-metoxietanol [Aldrich, 99.3%] y, con las moléculas de agua que se liberaron en una primera reacción se hidrolizó el éster de fósforo^[63] para generar HA como producto principal.

La ecuación química de la reacción general^[64,65] es:

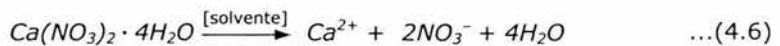


Para que la razón molar de calcio y fósforo de la HA fuera 1.667, se utilizaron 23.483 g de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, 10.2 mL de $(C_2H_5O)_3P(O)$ y 15.6 mL de $CH_3O(CH_2)_2OH$.

I) Primera etapa de mezclado

Los cristales de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ se colocaron en un matraz Erlenmeyer, después se adicionó el $CH_3O(CH_2)_2OH$. A continuación, el recipiente fue tapado para evitar la volatilización de los reactivos y se mantuvo con agitación magnética hasta que la sal metálica se disolvió por completo, se obtuvo una mezcla homogénea.

En esta etapa, las moléculas de la sal metálica se disocian en iones y moléculas de agua. La ecuación iónica de la disociación química es:



El éter reacciona con las moléculas de H_2O que se producen en la reacción química (4.6) para formar metanol (alcohol) y 1-2 etanodiol (glicol)^[66], véase la ecuación de la reacción química (4.7).

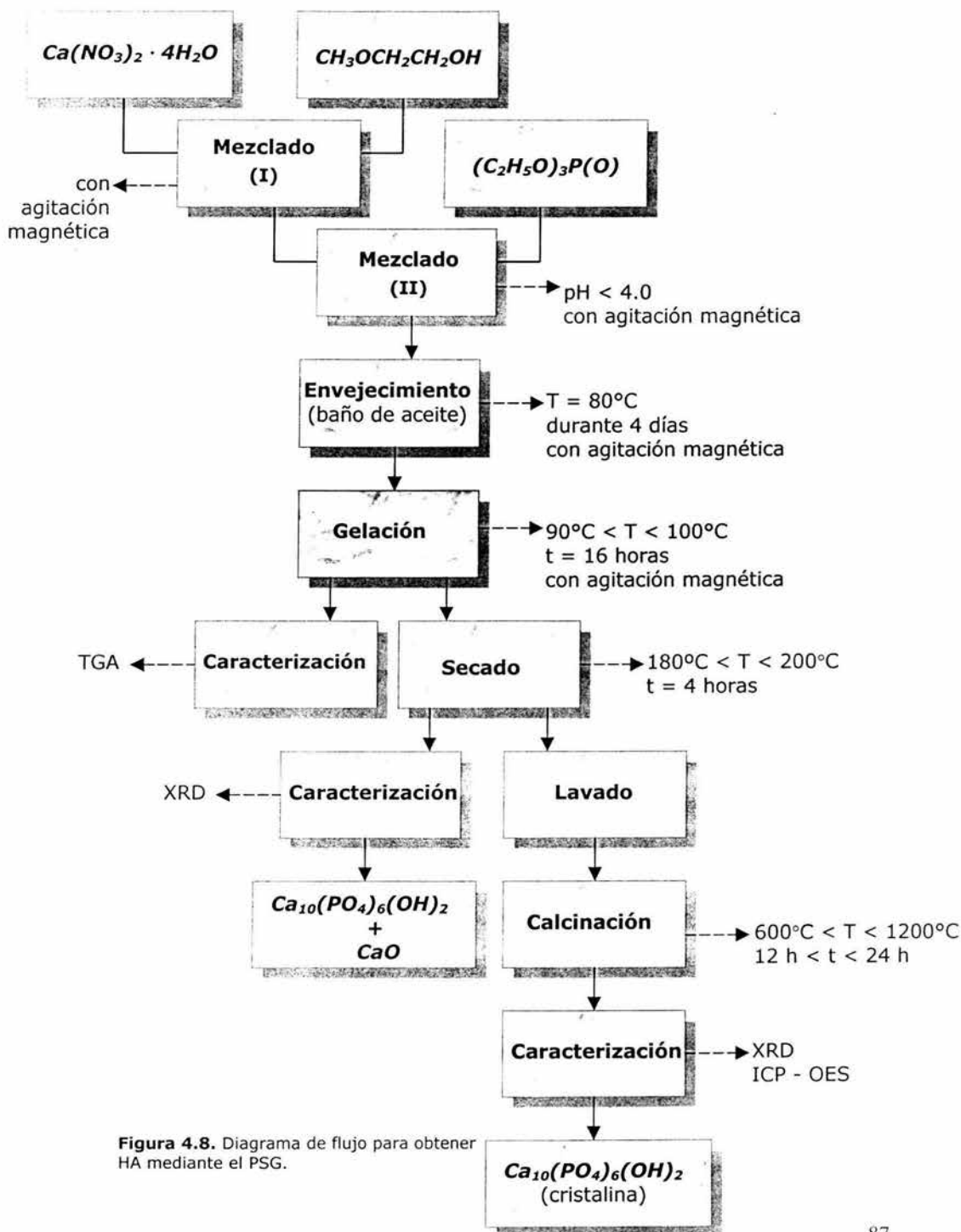
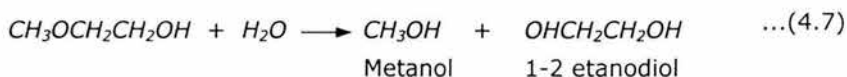
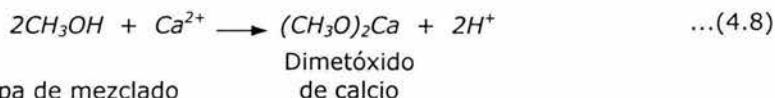


Figura 4.8. Diagrama de flujo para obtener HA mediante el PSG.



El alcohol formado reacciona con el metal activo [Ca^{2+}] que se encuentra en la mezcla, se genera el alcóxido de calcio^[67]. La ecuación de la reacción química es:



II) Segunda etapa de mezclado

A continuación, se añadió el $(C_2H_5O)_3P(O)$ al matraz Erlenmeyer, el recipiente se vuelve a tapar conservándolo con agitación magnética durante otra media hora.

Para que se rompan y se formen nuevos enlaces a partir de la molécula de éster, la mezcla debe tener un carácter ácido. Así que el pH fue registrado al finalizar esta etapa, se empleó un potenciómetro digital Orion – Modelo 1520.

III) Envejecimiento

El matraz se dejó en baño de aceite durante cuatro días con una temperatura de 80°C, agitación magnética y herméticamente tapado^[65]. Al concluir las 96 horas, la mezcla se dejó reposar hasta que adquirió la temperatura ambiente y, fue medido nuevamente el pH.

La agitación constante de la mezcla evita que los iones se concentren y provoquen una gelación local prematura, esto se refleja si la solución presenta turbidez y por consiguiente se dice que es no homogénea.

En esta etapa, el grado de hidrólisis del $(C_2H_5O)_3P(O)$ depende de la acidez de la mezcla; es decir, los radicales OH^- pueden remplazar uno, dos o tres de los ligandos alcóxidos del éster. Su mecanismo de reacción es del tipo S_N2 .

Antes de proseguir, recordemos que el grupo OH^- es un agente nucleofílico y proviene de la disociación de una molécula de H_2O .



Por otra parte, la molécula $(C_2H_5O)_3P(O)$ presenta enlaces covalentes con cada uno de los ligandos alcóxidos [$CH_3CH_2O^-$] y un enlace covalente coordinado con el oxígeno, esta unión se representa con una pequeña flecha (\rightarrow); además, el átomo del fósforo del éster tiene una carga eléctrica positiva, véase la figura 4.9.

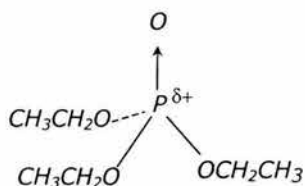
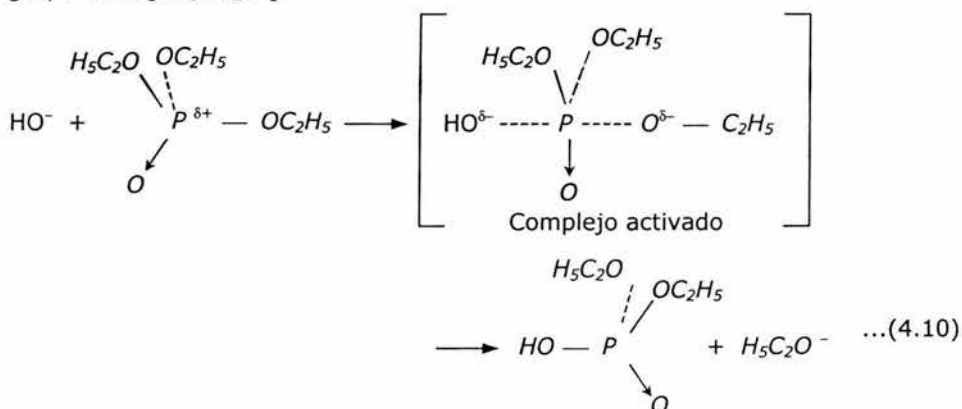


Figura 4.9 Estructura desarrollada de la molécula $(C_2H_5O)_3P(O)$.

La hidrólisis del éster se inicia cuando el átomo de fósforo sufre una adición nucleofílica por el radical OH^- , incrementa su número de coordinación y por ende se forma el complejo activado^[69]. En este estado de transición se realiza una transferencia de carga. Finalmente se rompe uno de los enlaces liberando un grupo etoxi $[CH_3CH_2O^-]$.



Los compuestos que se obtienen tienen la fórmula química $(OH)_{3-x}(OC_2H_5)_xP(O)_i$, en donde $x = 1, 2$ ó 3 . Estos productos presentan una reactividad química intermedia entre el éster del que provienen y el ácido fosfórico $[(OH)_3P(O)]$.

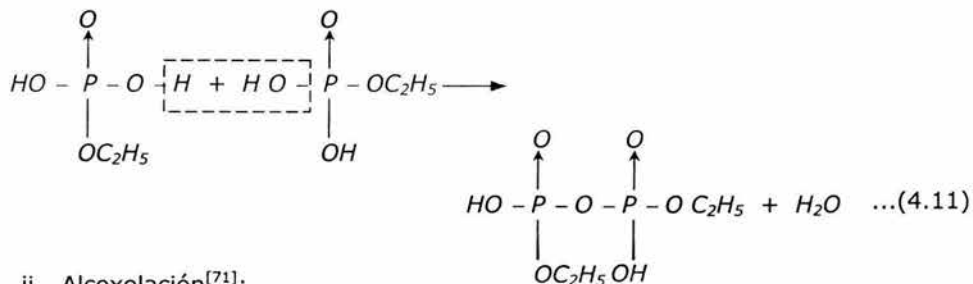
Al finalizar la etapa de envejecimiento, la mezcla fue transparente y presentó una ligera viscosidad, lo que indicaba que era homogénea.

IV) Gelación

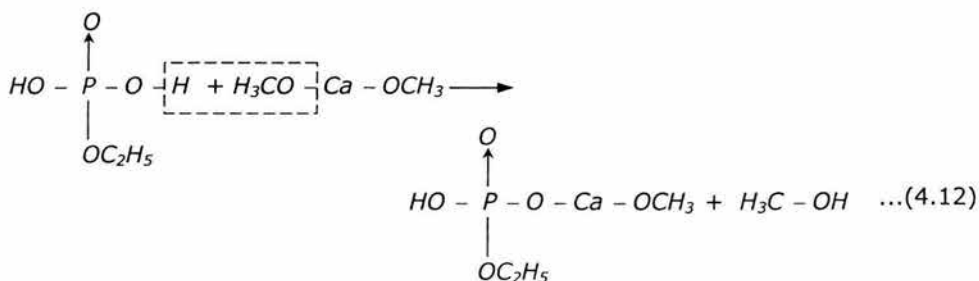
El matraz fue destapado para iniciar una evaporación lentamente. La mezcla se mantuvo con agitación magnética en el baño de aceite y la temperatura se incrementó entre $90^\circ C < T < 100^\circ C$. La solución se conservó durante 16 horas con estas condiciones.

Las sustancias que se formaron a partir de las reacciones químicas (4.8) y (4.10) se combinan para formar moléculas de mayor tamaño y, al mismo tiempo, liberan moléculas de agua (deshidratación) o alcohol (alcoxolación); este tipo de reacción se conoce como condensación de polímeros inorgánicos. A continuación se ilustran dos de las posibles ecuaciones químicas que se pueden producir durante la gelación^[70].

i. Deshidratación u oxolación^[71]:



ii. Alcoxolación^[71]:



El oxígeno enlazado al átomo de fósforo presenta una fuerte afinidad por el Ca^{2+} , forman cadenas $\text{P-O-Ca}^{[65]}$ que condensan en el fosfato de calcio amorfo $[\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, ACP.

Al término de esta etapa, se produjo un gel altamente viscoso con una coloración amarillenta.

V) Secado

Con la finalidad de determinar las temperaturas en las que se eliminan los subproductos de la reacción química (4.5), se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) al material obtenido en la operación anterior.

EL gel se secó en una parrilla de calentamiento, este tratamiento térmico fue realizado en la campana de extracción debido al desprendimiento de gases y vapor de agua.

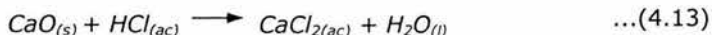
VI) Lavado

Después del secado, el producto se caracterizó mediante difracción de rayos-X (XRD). Se observaron principalmente tres fases, las cuales fueron: HA, carbonato de calcio [$CaCO_3$] y óxido de calcio [CaO]^[72]. Esta última fase modifica la biocompatibilidad y la razón molar ($\frac{Ca}{P}$) de la HA.

El CaO se elimina mediante lavados; para ello se utilizan dos tratamientos químicos durante 24 horas a temperatura ambiente.

a. Lavado con ácido.

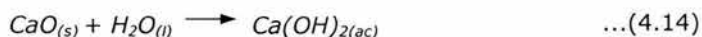
Como la HA presenta poca reactividad con el ácido clorhídrico diluido [HCl], el material que se obtuvo del apartado V fue tratado con una solución 0.01M de HCl ^[63,65]. La ecuación química de la reacción es:



El CaO se transforma químicamente a cloruro de calcio [$CaCl_2$], este compuesto posee gran solubilidad en agua.

b. Lavado con agua destilada.

La HA tiene una insignificante solubilidad en agua, aunque aumenta si se incrementa la temperatura; así que el producto se trató con H_2O destilada durante 24 horas a temperatura ambiente. El CaO reacciona con el agua de la siguiente manera:



Se forma el hidróxido de calcio [$Ca(OH)_2$].

Para recuperar la HA en ambos tratamientos, cada solución se filtró con papel Whatman 40 y, el precipitado fue lavado varias veces con agua destilada. Posteriormente, se secó el sólido en el horno a una temperatura de 120°C durante 4 horas. Nuevamente se procedió a realizar análisis de XRD para comprobar que se había eliminado la fase de CaO .

VII) Calcinación

El producto que se obtuvo del secado del gel fue blanco y grisáceo, esto indicó la presencia de residuos orgánicos en el producto. Por consiguiente fue necesario aplicar un segundo tratamiento térmico para eliminar las impurezas.

El material fue sometido a tratamientos térmicos que involucraban temperaturas entre los $600^{\circ}\text{C} < T < 1200^{\circ}\text{C}$ durante diferentes lapsos de tiempo.

Para sinterizar la HA se empleó un tercer tratamiento térmico que consistió en dos rampas de calentamiento.

1. En la primera, la temperatura se incrementó hasta llegar a los 600°C , se empleó una velocidad de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A continuación, la temperatura se mantuvo constante durante cuatro horas.
2. Para la segunda, nuevamente la temperatura se incrementó hasta alcanzar los 1200°C , para esta rampa, la velocidad de calentamiento fue de $1.67^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. El material permaneció con esta última temperatura por espacio de 12 horas.

Al concluir las rampas de calentamiento, el material se dejó enfriar lentamente durante 10 horas a temperatura ambiente, véase la siguiente figura.

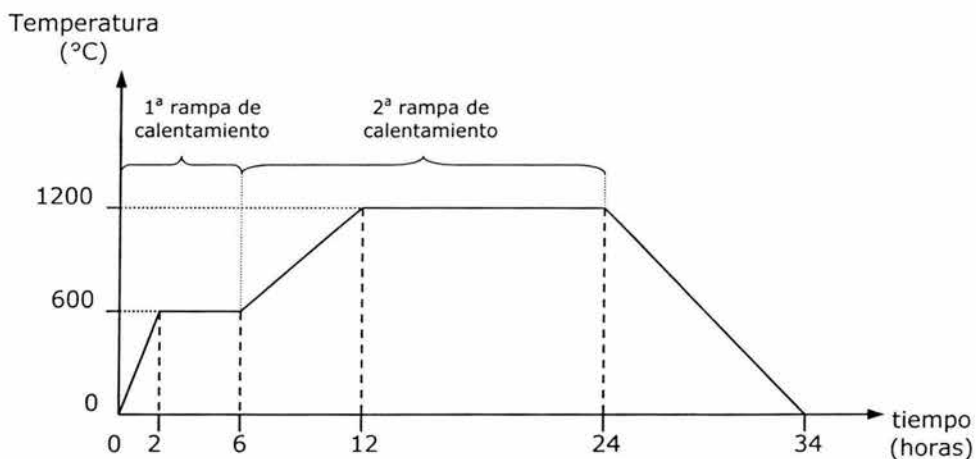


Figura 4.9. Rampa de calentamiento para cristalizar la HA.

Capítulo 5: **Resultados y discusión**

Rendimiento de las reacciones químicas

Efecto del pH

Procedimiento por precipitación
Proceso sol - gel

Difracción de rayos X

Difractograma de HA
Reacciones químicas por precipitación
Proceso sol - gel
Procedimientos de precipitación y PSG

Análisis termogravimétrico (TGA)

Proceso sol - gel

Caracterización por ICP - OES

Razón molar de Ca/P
Concentraciones de elementos traza

Estimación del tamaño promedio de los cristales

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Rendimiento de las reacciones químicas

En términos generales, las reacciones químicas que se utilizaron para producir HA presentan un buen rendimiento en cuanto a la cantidad de producto obtenido. La expresión algebraica que se aplicó es:

$$\% \text{ de rendimiento} = \frac{\text{Rendimiento real}}{\text{Rendimiento teórico}} \times 100 \quad \dots(5.1)$$

Los tres procedimientos presentaron un porcentaje por arriba del 90% como se puede apreciar en la siguiente tabla.

Tabla 5.1. Rendimientos de las reacciones químicas.

Procedimiento	Precusores de calcio y fosfato	%
Precipitación	$Ca(OH)_2$ y H_3PO_4	96.60
Precipitación	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ y $(NH_4)_2HPO_4$	94.24
Sol – gel	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ y $(C_2H_5O)_3P(O)$	92.54

Como en las reacciones químicas de precipitación se tienen que controlar varias variables, el pequeño porcentaje que se perdió del producto se le atribuyó a uno o más de los siguientes factores:

- pérdida de masa de los reactantes al transvasarse las sustancias,
- velocidad de adición del precursor de fósforo, pues éste puede producir precipitación de fosfatos de calcio en lugar de formar HA,
- acidez de la solución, ya que si la reacción vira de básico a ácido, implica que los grupos ortofosfatos no se incorporaron al cristal de la HA y,
- temperatura de reacción, pues el ácido fosfórico se disocia en radicales fosfato [PO_4^{3-}] a $T > 85^\circ C$.

En cambio, en el PSG se obtuvo menor cantidad de producto. El material está formado principalmente por las fases de HA, óxido de calcio [CaO] y carbonato de calcio [$CaCO_3$]. La cantidad disminuye ligeramente cuando se realiza la etapa de lavado, puesto que se pretende eliminar la fase de CaO .

Efecto del pH

Procedimiento por precipitación

La reacción química (4.1) se debe realizar en un medio alcalino ($\text{pH} \approx 12.66$) para que el ácido fosfórico [H_3PO_4], que es un ácido débil, se disocie totalmente y reaccione con el hidróxido de calcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]. Las concentraciones de las soluciones empleadas y el pH de la mezcla ácido-base disminuyen gradualmente conforme avanza la reacción, esto sucede porque los grupos fosfato [PO_4^{3-}] unen químicamente con los cationes del metal activo [Ca^{2+}] para formar las sales ternarias de la HA y, los protones [H^+] se combinan con los radicales hidroxilos [OH^-] para generar moléculas de agua.

Dado lo anterior, las etapas de mezclado, reflujo y envejecimiento del procedimiento de precipitación se efectuaron en un medio básico.

Se calculó la acidez de una solución 0.6 M de H_3PO_4 y la alcalinidad de la solución 1.0 M de $\text{Ca}(\text{OH})_2$; para ello se emplearon sus respectivas constantes de disociación. En la siguiente tabla se indican los valores obtenidos algebraicamente, así como el registrado de tres experimentos de la primera reacción por precipitación.

Tabla 5.2. pH teórico y experimental de las soluciones de H_3PO_4 y de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Sustancia	PH			
	Teórico	Experimental		
		1º	2º	3º
H_3PO_4	1.25	1.12	1.19	1.07
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	12.90	12.37	12.80	12.61

La diferencia entre cada dato experimental y el teórico puede ser a causa de errores de medición en la manipulación de las cantidades de reactantes o del equipo e inclusive por una inexacta calibración del potenciómetro .

El pH de la solución disminuye al finalizar cada una de las etapas (mezclado, reflujo y envejecimiento), en la tabla 5.3 se resume la variación de la alcalinidad de los tres experimentos arriba citados.

Tabla 5.3. Variación de la alcalinidad en la primera reacción química por precipitación.

Etapas	pH (experimental)		
	1º	2º	3º
Mezclado	11.03	11.67	10.44
Reflujo	9.73	9.64	9.61
Envejecimiento	8.11	7.28	7.83

En estas etapas precipitan principalmente el fosfato de dicalcio dihidratado (DCPD) y el fosfato de octacalcio (OCP), estas fases sirven de plantilla para el crecimiento de cristales de HA.

El valor del pH se emplea tanto para determinar el momento adecuado para interrumpir la etapa de envejecimiento como para cuantificar la cantidad de cationes $[Ca^{2+}]$ libres en la solución mediante un diagrama de solubilidad.

En la figura 5.1 se presenta el diagrama de solubilidad de la HA para un sistema ternario $Ca(OH)_2-H_3PO_4-H_2O$. En el plano se ubica la alcalinidad que alcanzaron los tres experimentos en la etapa de envejecimiento y, se indica que cuando el $pH = 8.5$ se obtiene la mayor cantidad de hidroxiapatita.

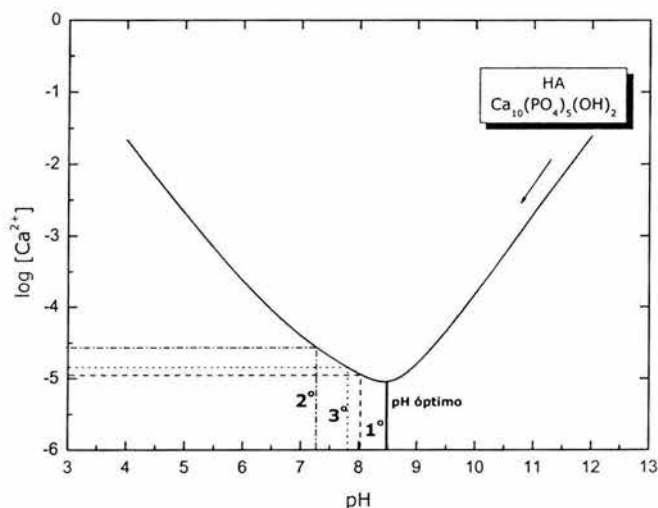


Figura 5.1. Etapa de envejecimiento. Diagrama de solubilidad para la HA en solución para un sistema ternario $Ca(OH)_2-H_3PO_4-H_2O$ a $37^\circ C$ [22].

De acuerdo a la figura 5.1, el pH de las corridas experimentales es menor a 8.5, lo que indica que en la solución se tenían cationes de calcio libres y por consiguiente el rendimiento de la reacción fuera menor al 100%.

El pH que se alcanzó en la etapa de envejecimiento de dos experimentos de la segunda reacción química por precipitación se recapitula en la siguiente tabla.

Tabla 5.4. Envejecimiento. Segunda reacción química por precipitación

PH	
1º	2º
8.13	8.94.

Proceso sol - gel

En el PSG, las etapas de envejecimiento y gelación se deben realizar en un medio ácido. Se pueden emplear ácidos débiles y fuertes como catalizadores.

Durante la etapa de envejecimiento, el fosfato de trietilo $[(C_2H_5O)_3P(O)]$ se hidroliza fácilmente en un medio ácido, el grupo OR del éster es remplazado por los radicales OH^- mediante una reacción del tipo S_N2 . En general, la solución se vuelve más ácido y por consiguiente disminuye el pH.

Por otra parte, la formación del gel se realiza rápidamente en condiciones fuertemente ácidas liberando moléculas de agua y de alcohol.

Los datos de la acidez de la solución en dos diferentes corridas experimentales se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 5.5. PSG. Valores del pH de dos experimentos.

Envejecimiento	PH	
	1º	2º
Al principio	3.41	3.59
Al final	1.66	1.69

Como se puede apreciar en la tabla anterior, el pH de la mezcla disminuye durante la etapa de envejecimiento, y prepara un medio sumamente ácido para que se efectúe la etapa de gelación.

Difracción de rayos X

Difractograma de HA

El producto que se obtuvo en cada una de las reacciones químicas fue analizado por difracción de rayos X con el equipo Bruker AXS Difract plus/D8 Advance; se empleó radiación CuK_α que tiene una longitud de onda de 0.15418 nm, el potencial de aceleración y la corriente eléctrica fueron de 35 kV y 30 mA, respectivamente.

La identificación de las fases se realizó por comparación de los archivos JCPDS: 24-0033 y 09-0432 (HA), 37-1497 [CaO], 47-1743 [CaCO₃], 07-0204 [Ca(NO₃)₂] y 03-0690 (β -TCP).

La HA se reconoce principalmente por los planos característicos (002), (211), (112), (300) y (130) del difractograma de XDR; en nuestro caso, los picos de la gráfica coincidieron con el del archivo JCPDS 24-0033.

En la siguiente tabla se especifican los índices de Miller ($h k l$), la posición en que se ubican (escala 2θ) y la intensidad de algunos de los picos de la HA del archivo JCPDS 24-0033.

Tabla 5.6. Localización de los picos que se observan en el archivo JCPDS 24-0033

Planos			2θ (°)	Intensidad
h	k	l		
0	0	2	25.878	42
2	1	1	31.737	100
1	1	2	32.183	43
3	0	0	32.863	55
2	0	2	34.046	24
1	3	0	39.762	20
2	2	2	46.659	24
2	1	3	49.460	26

En la siguiente figura se muestra un fragmento de un difractograma de una HA que se obtuvo mediante la primera reacción por precipitación, en él se identifican los planos de la celda unitaria que están comprendidos en $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$.

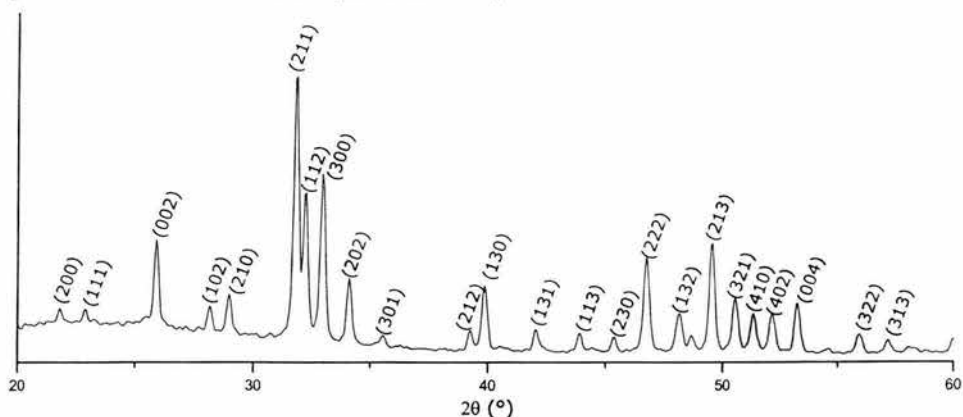


Figura 5.2. Planos del cristal de la HA que se obtuvo en laboratorio, archivo JCPDS 24-0033, la escala se encuentra entre $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$.

Reacciones químicas por precipitación

En la etapa de secado, el material que se obtuvo en los dos procedimientos por precipitación fue sometido a diferentes tratamientos térmicos durante 3 horas, dado los subproductos que se generan en cada una de las reacciones.

Tabla 5.7. Etapa de secado. Temperaturas aplicadas en las dos reacciones químicas.

1ª reacción por precipitación	2ª reacción por precipitación
$Ca(OH)_2 + H_3PO_4$	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + (NH_4)_2HPO_4$
110°C	250°C

En la figura 5.3 se muestran los difractogramas de los productos después de la etapa de secado de la primera y segunda reacción por precipitación. Ambas gráficas corresponden a la fase de HA, en cada una de ellas se observan los planos característicos de este material.

Aunque la primera reacción química por precipitación ($Ca(OH)_2 + H_3PO_4$) se secó a menor temperatura, sus planos presentan mayor intensidad, esto indica que el producto es más cristalino que el generado mediante la segunda reacción química por precipitación ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + (NH_4)_2HPO_4$).

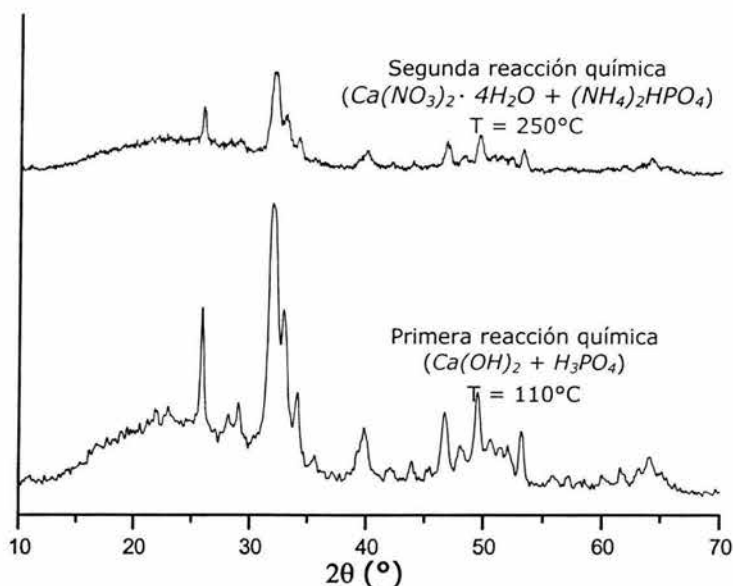


Figura 5.3. Precipitación. Difractogramas obtenidos de las muestras después de la etapa de secado.

La influencia de la temperatura y del tiempo en la HA durante la etapa de calcinación se analizó únicamente para el producto de la primera reacción química por precipitación. De tal modo que, el material fue sometido a dos procesos distintos denominados (Y) y (Z). En el proceso (Y) se incrementó la temperatura mientras que el tiempo se mantenía constante y, el proceso (Z) se conservó a la misma temperatura conforme variaba el tiempo.

Tabla 5.8. Condiciones del proceso de calcinación.

	Proceso (Y)			Proceso (Z)			
Muestras	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
Temperatura ($^\circ C$)	700	800	900	800	800	800	800
Tiempo (horas)	4	4	4	2.5	3.0	3.5	4.0

El crecimiento de los cristales de HA con la temperatura se puede verificar en los difractogramas de las muestras del proceso Y, véase la figura 5.4. Las gráficas que se obtuvieron en Z no presentan modificación alguna con respecto al tiempo, esto se puede observar en la figura 5.5.

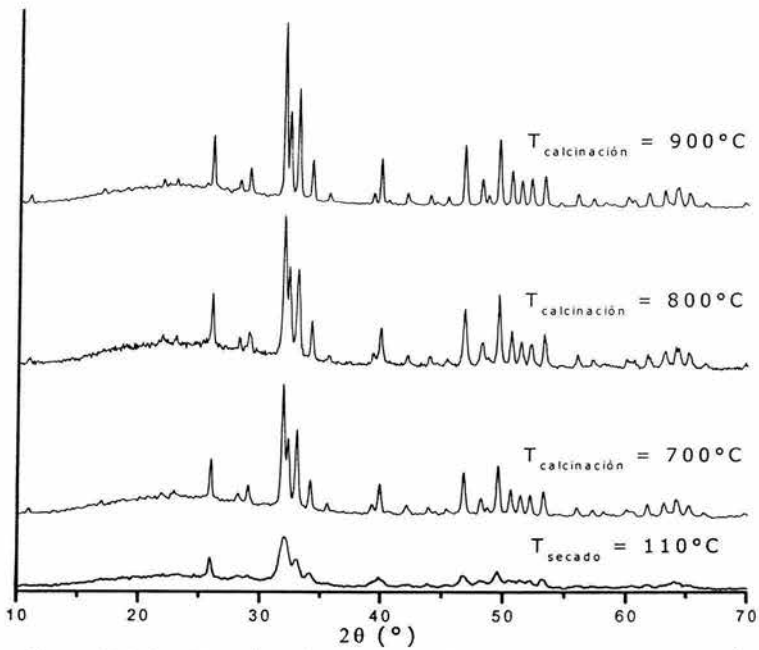


Figura 5.4. Precipitación. Difractogramas del la HA de la primera reacción química. Proceso (Y), conservando el tiempo constante (4 horas).

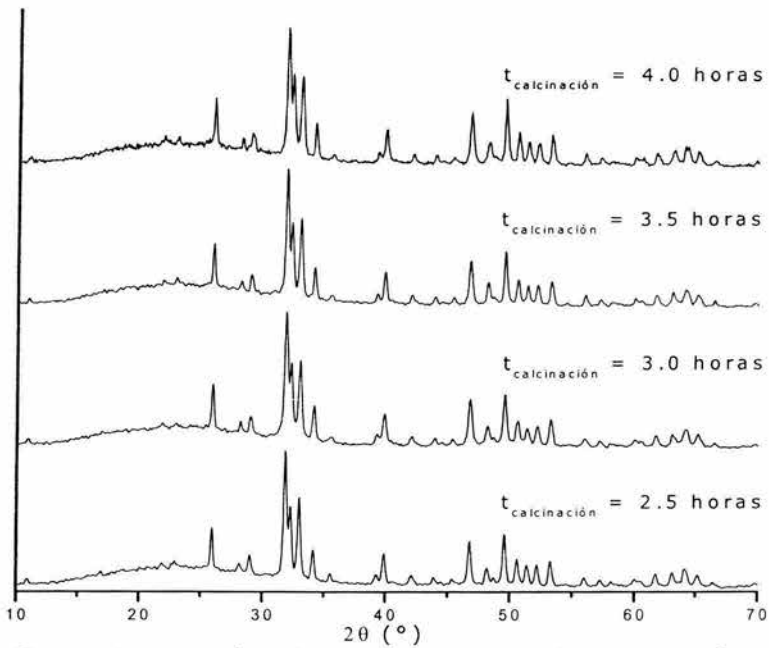


Figura 5.5. Precipitación. Difractogramas del la HA de la primera reacción química. Proceso (Z), a temperatura constante (800°C).

Proceso sol – gel

La HA también se obtuvo mediante el PSG; sin embargo, la reacción química generó subproductos en estado sólido que se mezclaron con el producto principal. En la figura 5.6 se presentan tres difractogramas del producto por PSG a diferentes temperaturas, en las que se identifican los picos representativos de cada una de las fases presentes.

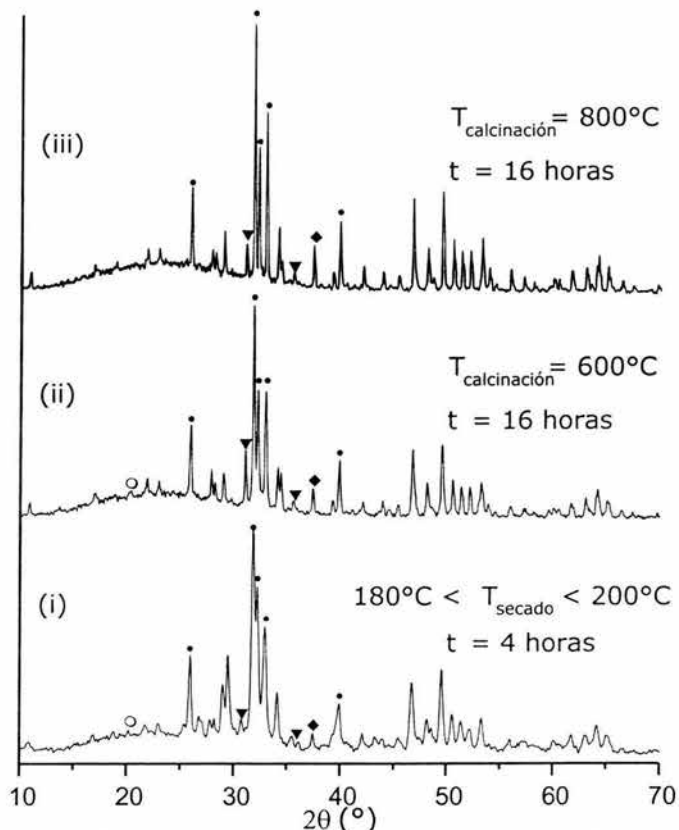
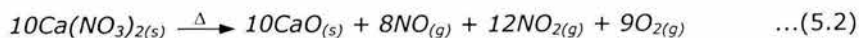
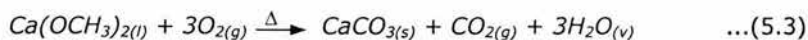


Figura 5.6. PSG. Las fases que se identifican mezcladas con la HA (•) son: $Ca(NO_3)_2$ (○), CaO (◆) y $CaCO_3$ (▼).

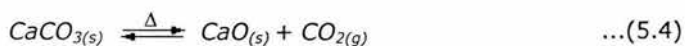
Uno de los subproductos fue el nitrato de calcio [$Ca(NO_3)_2$], este compuesto se descompone en óxido de calcio [CaO] cuando la temperatura se encuentra en el rango de $500^\circ C < T < 650^\circ C$ ^[64]. La ecuación general de la reacción química es:



El carbonato de calcio [CaCO_3], otro subproducto, se genera durante los tratamientos térmicos a partir de la combustión del dimetóxido de calcio [$\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$]. La ecuación de la reacción química resulta ser:



A su vez, el CaCO_3 se descompone cuando la temperatura se incrementa por arriba de los 800°C . Esta reacción química produce más cantidad de la fase de CaO . La ecuación química de la reacción de descomposición es:



La reacción química (5.4) se caracteriza por ser un proceso reversible. Su equilibrio dinámico lo determina la concentración o la presión parcial del dióxido de carbono [CO_2]. Por ejemplo, cuando no hay la suficiente presión del gas para mantener el equilibrio, la reacción se desplaza hacia la derecha, o sea, el CaCO_3 se descompone; si por el contrario, la presión es muy alta, la reacción se desplaza a la izquierda y forma el carbonato. En la tabla 5.9 se especifican las presiones del CO_2 a diferentes temperaturas para que la reacción permanezca en equilibrio dinámico^[73].

Tabla 5.9. Temperatura de presión parcial del CO_2 ^[73].

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	500	600	700	800	900	1000
Presión (mm de Hg)	0.11	2.35	25.3	168	773	2710

En términos generales, los difractogramas de la figura 5.6 muestran un incremento de la cristalinidad de la HA al aumentar la temperatura, también se aprecia la variación de las fases de los subproductos. A continuación se detallan cada uno de los diagramas:

- i. La gráfica inferior, $180^\circ\text{C} < T_{\text{secado}} < 200^\circ\text{C}$, corresponde al análisis efectuado al producto que se obtiene al secar el gel, aquí se eliminó un proporción considerable de agua y de sustancias orgánicas, quedando un residuo sólido de color blanco y grisáceo, véase la figura 5.7. Las fases de los subproductos que se observan son: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCO_3 y CaO .
- ii. En lo que concierne a la gráfica intermedia, $T_{\text{calcinación}} = 600^\circ\text{C}$, la HA es más cristalina. Se sigue observando la presencia de las fases de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y

CaCO_3 , estos compuestos generan el CaO de acuerdo a las reacciones químicas (5.2) y (5.4).

- iii. En la gráfica superior, $T_{\text{calcinación}} = 800^\circ\text{C}$, ya no se observa la fase de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, puesto que a ésta temperatura la reacción (5.2) se ha completado. Sin embargo, la reacción (5.4) se desplazó hacia la derecha, se produjo más cantidad de CaO a partir del CaCO_3 . Al finalizar este tratamiento térmico se eliminaron las sustancias orgánicas y el material presentó una coloración blanca.

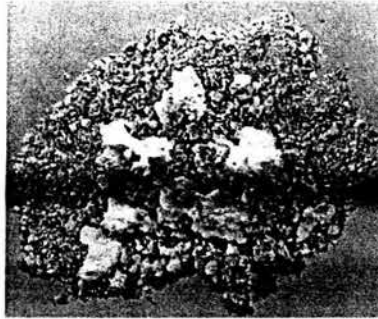
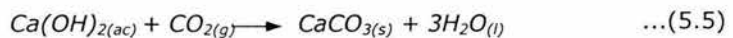


Figura 5.7. PSG. Aspecto de la HA después de la etapa de secado.

Recordemos que el CaO es un compuesto que afecta la biocompatibilidad de la HA, por lo se eliminó con los procedimientos químicos descritos en la etapa de "lavado" de la sección de "Procedimiento por sol - gel", véase las ecuaciones de las reacciones químicas (4.13) y (4.14).

El análisis de los productos después de la etapa de lavado se presenta en el figura 5.8. En el difractograma de la HA sin tratar se aprecia la fase de CaO ; en cambio, en las muestras tratadas desaparece casi por completo. Sin embargo, en la que se dejó reposar en agua se incrementó la fase de CaCO_3 , esto se debe a que el CO_2 que se encuentra en la atmósfera se disuelve en medios básicos y en nuestro sistema reaccionó de acuerdo a la siguiente ecuación química^[73]:



Como se formó la fase de CaCO_3 , se recomienda dejar la mezcla tapada o incluso en una atmósfera inerte cuando se utilice agua para lavar la hidroxiapatita.

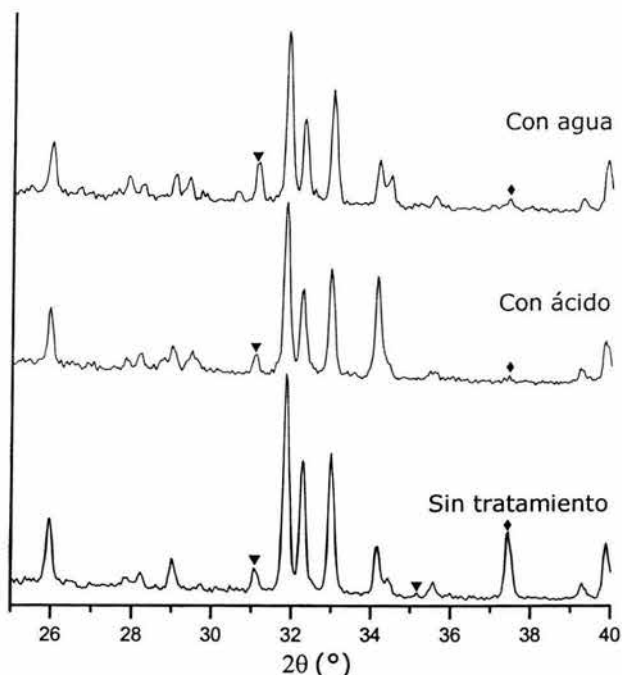


Figura 5.8. PSG. HA sometida a distintos procesos químicos para eliminar la fase de óxido de calcio. Las fases que se indican son: CaO (◆) y CaCO₃ (▼).

Procedimientos por precipitación y PSG

Como la HA de la primera reacción química por precipitación es más cristalina que la segunda en las etapas de secado y calcinación, se utilizará ésta para compararla con la obtenida mediante PSG.

En la gráfica 5.9 se contrasta el material que se obtuvo en la etapa de secado por precipitación ($T = 110^{\circ}\text{C}$) y el de PSG ($180^{\circ}\text{C} < T_{\text{secado}} < 200^{\circ}\text{C}$). Ambos productos corresponden a las primeras muestras sólidas secas que se generaron en los procesos químicos. La HA del PSG es más cristalina, los picos del difractograma están mejor resueltos y tienen menor cantidad amorfa.

A ambos procesos se les aplicó el mismo tratamiento térmico ($T = 800^{\circ}\text{C}$ durante 4 horas). La HA que se produjo por PSG siguió siendo más cristalina y la de precipitación fue más amorfa, puesto que sus cristales son más pequeños, compárese los difractogramas de la figura 5.10.

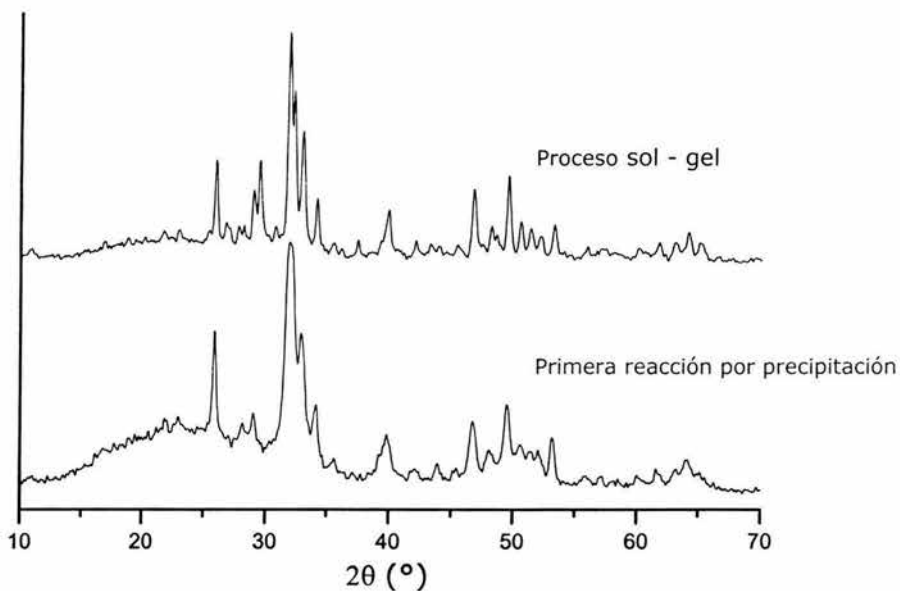


Figura 5.9. Etapa de secado. Producto de la primera reacción química por precipitación ($T = 110^{\circ}\text{C}$) y por PSG ($180^{\circ}\text{C} < T < 200^{\circ}\text{C}$).

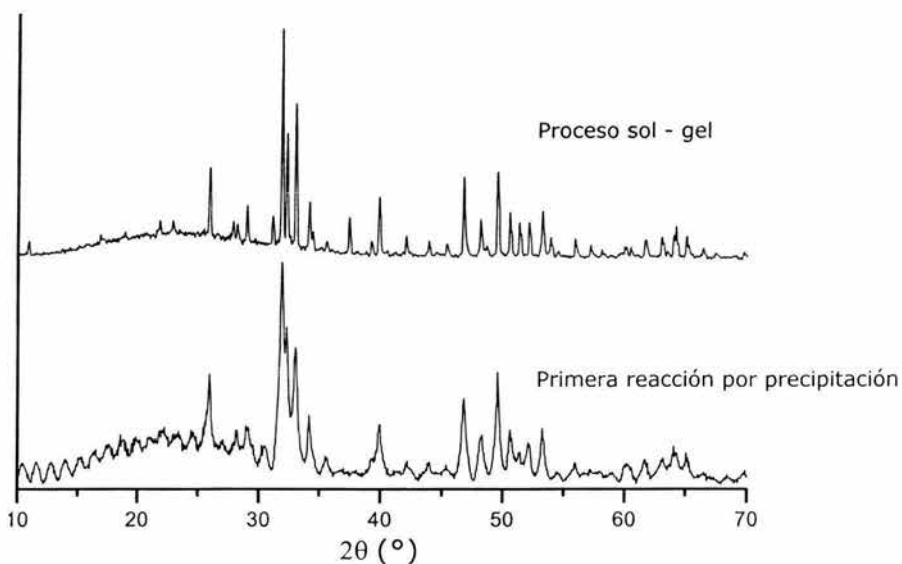


Figura 5.10. Etapa de calcinación. A los dos procedimientos (primera reacción por precipitación y PSG) se les aplicó el mismo tratamiento térmico, las condiciones fueron que por 4 horas estuvieron a una temperatura de 800°C .

Por último, los productos de los tres procedimientos químicos se sometieron a una rampa de calentamiento, la máxima temperatura que se aplicó fue de 1200°C, puesto que la sinterización de la HA se consigue en el rango de temperatura de los 1000°C < T < 1400°C.

La HA que se obtuvo por PSG presentó una ligera zona amorfa que corresponde a enlaces de coordinación con los grupos fosfato. Los productos de precipitación fueron completamente cristalinos; sin embargo, en la gráfica del primer procedimiento por precipitación se observó una nueva fase, que se identificó como β-TCP, véase la figura 5.11, la reacción química de descomposición de la HA a elevadas temperaturas fue:

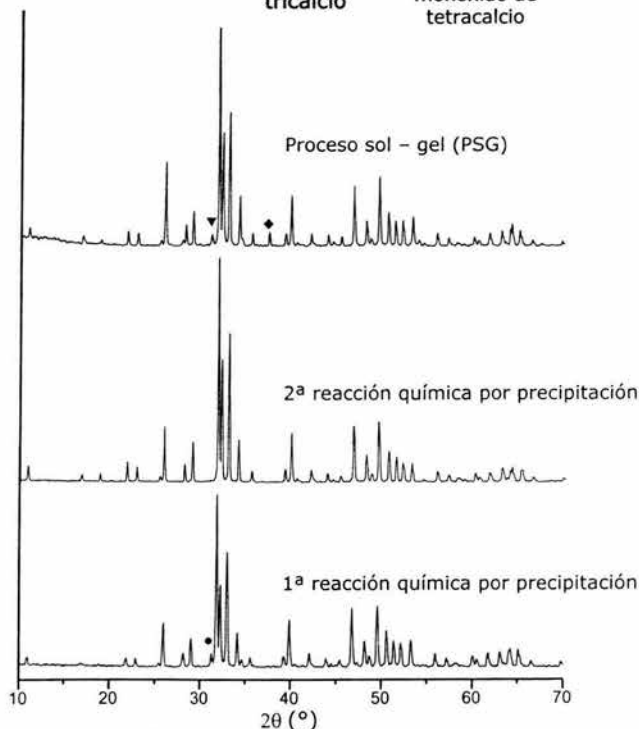
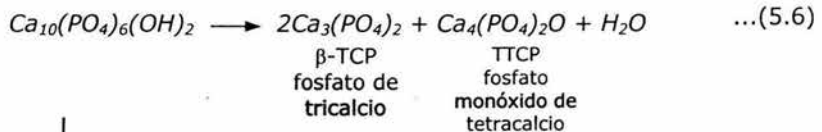


Figura 5.11. Comparación de los tres procedimientos a temperaturas de 1200°C. Las fases que se indican son: β-TCP (●), el CaO (◆) y el CaCO₃ (▼).

Análisis termogravimétrico (TGA)

Proceso sol – gel

El TGA se aplicó únicamente al gel que se obtuvo en la etapa de gelación del PSG; esta técnica de caracterización se utilizó para determinar cuantitativamente los cambios de masa de la muestra y, el análisis térmico diferencial (DTA) se empleó para establecer las temperaturas en las cuales se desprenden sustancias volátiles. El equipo que se usó fue un Hi – Tes TGA 2959 Thermogravimetric Analyzer.

A continuación se describen las condiciones en las que se operó la unidad de TGA:

- la temperatura se incrementó desde los 0°C hasta 1000°C,
- la velocidad de calentamiento fue de 5 °C·min⁻¹,
- se utilizó una atmósfera de nitrógeno y
- la velocidad del flujo del gas fue de 60 mL·min⁻¹.

La cantidad de materia que se elimina en una muestra dada se calcula mediante la siguiente expresión algebraica:

$$\% \text{ de masa eliminada} = \frac{\Delta m}{m_0} \times 100 \quad \dots(5.7)$$

donde Δm es la pérdida de masa y m_0 es el peso inicial de la muestra.

El gel perdió el 72.33% de la masa inicial, véase la figura 5.13. La disminución de la masa se observa en dos etapas, la información se resume en la siguiente tabla:

Tabla 5.10. PSG. Cantidad de masa volatilizada.

Etapa	Pérdida de masa (%)	Intervalo de temperatura
Primera	54.00%	0 – 364 °C
Segunda	18.33%	364 – 600 °C

En los siguientes párrafos se describen algunos de los procesos físicos que se realizan en la primera etapa.

En el PSG se generan moléculas de agua como uno de los productos de las reacciones químicas (4.6) y (4.11). Las moléculas del disolvente universal tienden a formar hidratos y/o solvatos con algunas sustancias químicas, se les puede encontrar adheridas sobre la superficie del cristal y/u ocluidas en la celda cristalina; lo anterior ocasiona complejos procesos de fusión. En términos generales, el agua es una de las sustancias que se volatiliza en el TGA y se elimina gradualmente a diferentes temperaturas.

Otros procesos que se efectúan durante la primera etapa son:

- a) combustión del metanol [CH_3OH], es una reacción exotérmica y se realiza por debajo de los $100^{\circ}C$;
- b) calcinación del $Ca(OCH_3)_2$, la reacción es aún más exotérmica que la anterior, probablemente corresponda al pico del DTA que se ubica aproximadamente a los $180^{\circ}C$,
- c) descomposición de las sustancias nitrogenadas para formar compuestos del tipo NO_x , y
- d) formación del carbonato de calcio [$CaCO_3$] debido a la interacción entre los compuestos orgánicos y el calcio que es un elemento muy reactivo.

En el intervalo de temperatura de $350^{\circ}C < T < 550^{\circ}C$ se percibe una ligera inclinación, se atribuyó a la liberación de los gases que se encuentran en el interior de la muestra.

En la segunda etapa, se calcinan totalmente los residuos que aún permanecían en el producto. La cantidad de masa que se eliminó de la muestra fue aproximadamente del 18.33%. Los procesos exotérmicos señalados por los dos picos que aparecen en el DTA, entre $550^{\circ}C < T < 590^{\circ}C$, indican la cristalización de la HA.

En el DTA se puede apreciar aproximadamente a los $775^{\circ}C$ un pequeño pico, que corresponde a la descomposición del $CaCO_3$, esto se verificó mediante XRD.

Con el TGA no se pueden identificar específicamente los productos que se desprenden de la muestra, sino que deben analizarse con otra clase de equipos para poder determinar la naturaleza de los gases.

Sample: CP C GEL DE HIDROXIAPATITA
Size: 8.0169 mg
Method: TGA NORMAL
Comment: ATM. DE N2 VEL. DE CAL. 10°C/MIN.

TGA

File: C: CP-HDROAPA.240
Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
Run Date: 23-Apr-03 14: 01

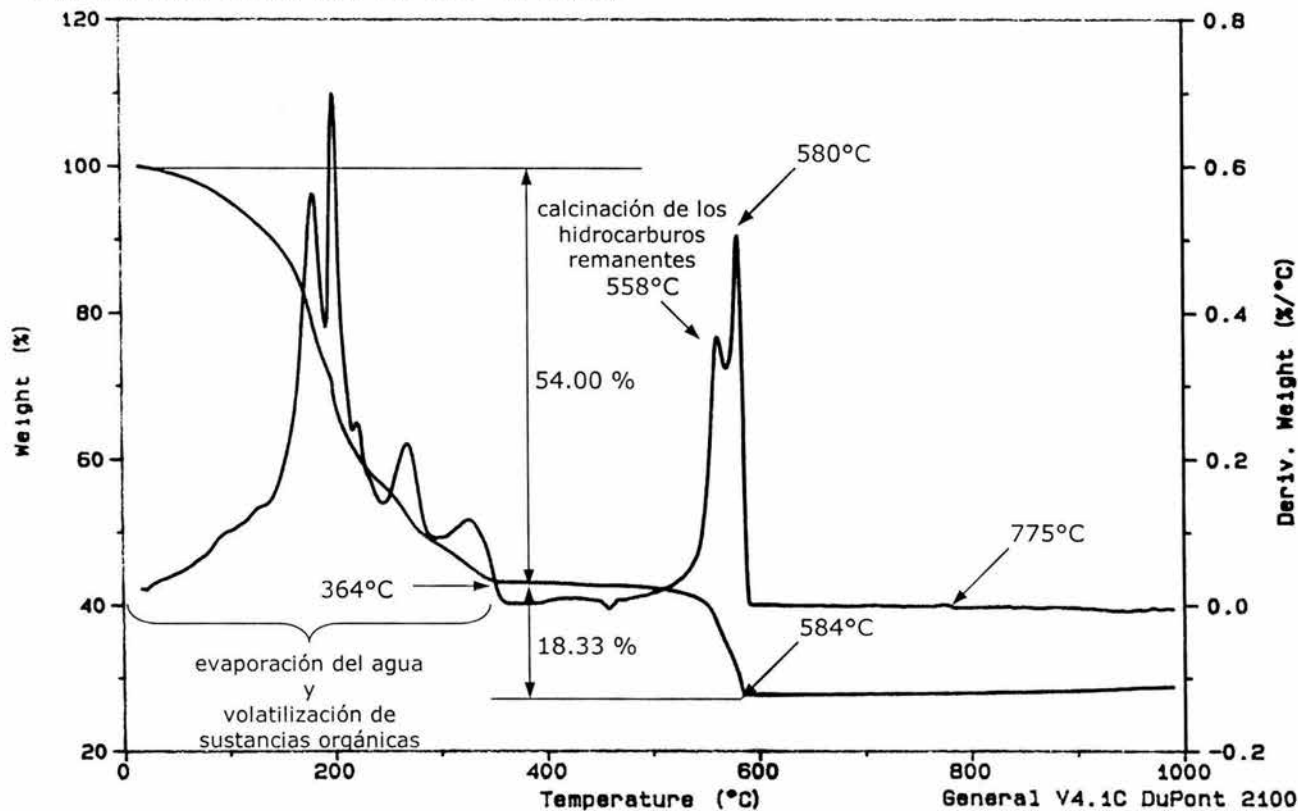


Figura 5.12. PSG. Análisis termogravimétrico (TGA).

Caracterización por ICP – OES

Razón molar de Ca/P

Para determinar la concentración de los elementos de calcio y de fósforo en la HA sintetizada en el laboratorio se empleó el equipo ICP – OES Perkin Elmer Optima 4300 DV. En la figura 5.13 se ilustra el procedimiento para realizar el análisis químico.

Se utilizaron las longitudes de onda (λ) del calcio y del fósforo para el estudio de las muestras y de blancos, véase la tabla 5.11. El blanco se usa para establecer la desviación de la medición.

Tabla 5.11. Longitud de onda de los elementos.

Longitud de onda	Ca (calcio)	P (fósforo)
λ (nm)	317.933	214.914

La preparación de las soluciones se realizó en base a las siguientes operaciones:

- Se pesó aproximadamente 0.1 g de cada muestra a analizar de HA.
- Cada una de ellas se disolvió en una mezcla ácida formada por:
 - 2.5 mL de HNO_3 (ácido nítrico)
 - 1.5 mL de H_2O_2 (peróxido de hidrógeno)
 - 0.3 mL de HCl (ácido clorhídrico)

La digestión de cada solución se efectuó en un horno de microondas Perkin Elmer PAAR PHYSICA con el método PAAR001H para hueso.

- La mezcla ácida se aforó a 100 mL. Como la solución aún estaba concentrada, se diluyó 1 mL del líquido en 10 mL de agua destilada.
- La medición de las concentraciones fue realizada por triplicado en tres días diferentes.

También se utilizaron sustancias de referencia; se digirieron disoluciones de 10, 50 y 150 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de calcio y de fósforo. La relación de $\mu\text{g mL}^{-1}$ corresponde a partes por millón (ppm).

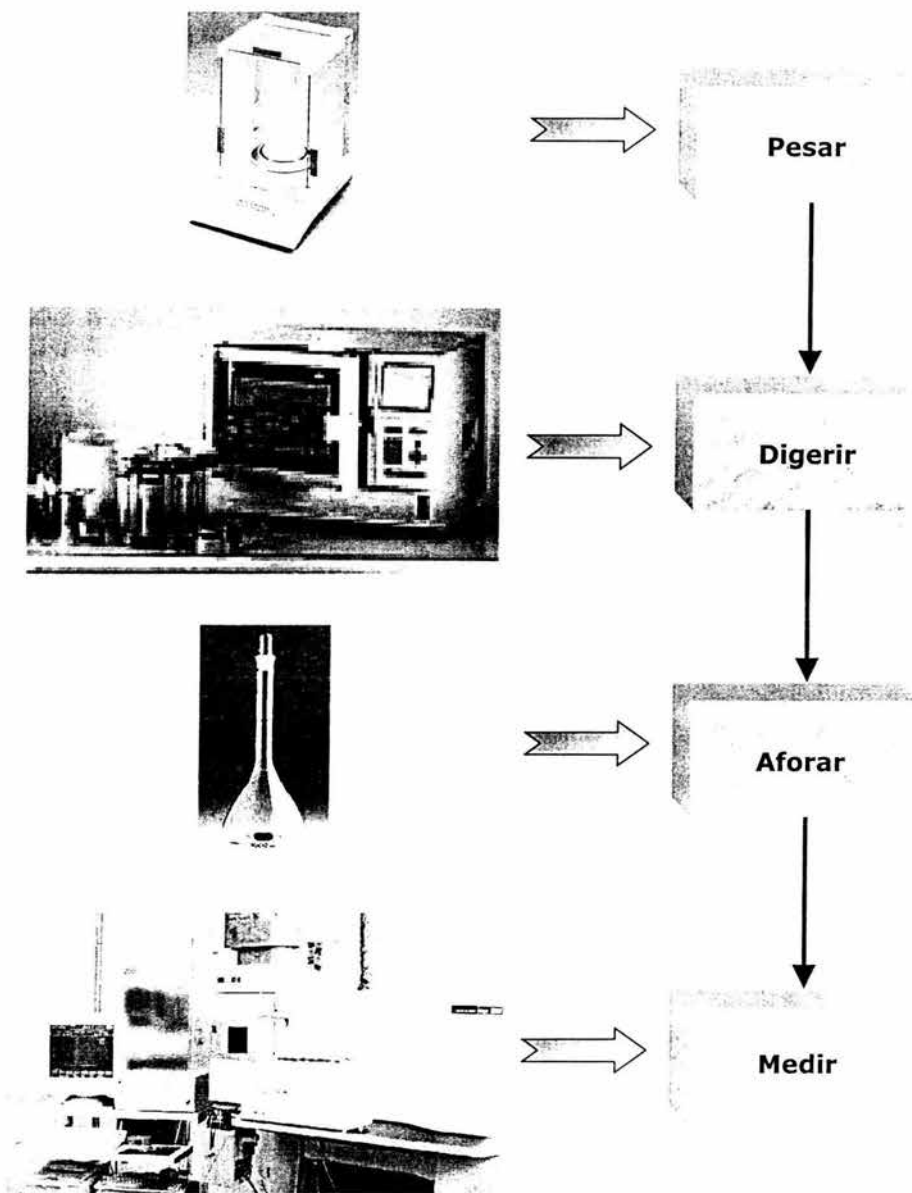


Figura 5.13. Diagrama general de la secuencia experimental del análisis químico.

Los resultados de las concentraciones de calcio y fósforo en las muestras de HA que fueron sinterizadas a 800°C para la primera reacción por precipitación [$\text{Ca}(\text{OH})_2$ y H_3PO_4], segunda reacción por precipitación [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$] y proceso sol - gel [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}(\text{O})$], así como las que contiene el hueso natural (fémur) de bovino, son presentadas en la siguiente tabla.

Tabla 5.12. Concentraciones de Ca y P de las muestras de HA.

Técnica	Ca ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	P ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Ca/P	Promedio Ca/P
Primera reacción química por precipitación	357.98	175.58	2.04	2.04
	368.90	181.72	2.03	
	383.50	186.70	2.05	
Segunda reacción química por precipitación	373.02	175.72	2.12	2.10
	372.53	178.54	2.08	
	378.13	180.60	2.09	
Sol - gel*	412.04	191.27	2.15	2.17
	406.54	186.38	2.18	
	416.60	189.85	2.19	
Hueso natural de bovino	347.90	177.31	1.96	1.96
	398.21	204.74	1.94	
	389.66	197.69	1.97	

*Al producto analizado, no se le aplicó la etapa de lavado.

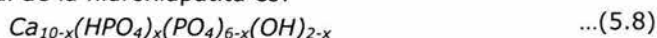
Como las unidades del promedio de Ca/P resultan ser gramos, es necesario convertirlas a mol para obtener la razón molar, para ello, se empleó el peso atómico de cada elemento: $\text{P.M.}_{\text{Ca}} = 40.08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $\text{P.M.}_{\text{P}} = 30.97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Con los datos que se obtuvieron del análisis químico se observa que: la HA por PSG es estequiométrica y las producidas por precipitación son anestequiométricas (deficientes en calcio); sin embargo, el valor de las últimas se aproximan a la razón molar de la fase mineral del hueso natural, véase la tabla 5.13.

Tabla 5.13. Razón molar de Ca/P en las HAS.

HA	Promedio Ca/P	Razón molar Ca/P
Primera reacción por precipitación	2.04	1.57
Segunda reacción por precipitación	2.10	1.62
Sol – gel	2.17	1.67
Hueso natural de bovino	1.97	1.52

La fórmula química general de la hidroxiapatita es:



Con el valor de la razón molar y la fórmula química (5.8) se determinó la fórmula química individual de cada muestra que se obtuvo en el laboratorio. Y con la información de la estequiometría se calculó el porcentaje de CaO en peso que contiene cada compuesto, véase la siguiente tabla.

Tabla 5.14. Fórmula química de las HAS y % CaO en peso.

Procedimiento	Razón molar Ca/P	Fórmula química	% de CaO (en peso)
Primera reacción química por precipitación	1.57	$Ca_{9.42}(HPO_4)_{0.58}(PO_4)_{5.42}(OH)_{1.42}$	55.37
Segunda reacción química por precipitación	1.62	$Ca_{9.72}(HPO_4)_{0.28}(PO_4)_{5.72}(OH)_{1.72}$	56.15
Proceso sol – gel	1.67	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	56.84

Para determinar las fases presentes en el compuesto se utiliza un diagrama de fases de un sistema binario de $CaO-P_2O_5$ ($P_{\text{vapor de agua}} = 500 \text{ mm de Hg}$), véase la figura 5.14. En el eje de la abscisas del plano se localiza el % de CaO en peso de cada muestra. En la gráfica se observa que las reacciones por precipitación se encuentran mezcladas con la fase α -TCP; esto se puede comprobar con los difractogramas de la figura 5.11 ($T = 1200^\circ\text{C}$), se aprecia un pico del fosfato tricálcico en la primera reacción por precipitación. En tanto, la HA que se obtuvo mediante PSG está mezclada con el óxido de calcio. Los valores están desplazados un 1.16% hacia la derecha del diagrama, generalmente esta clase de gráficas se traza a 1 atm de presión, sin embargo en la Cd. de México tenemos una presión de 586 mm de Hg, esto hace que tanto los valores como los experimentos se alteren significativamente.

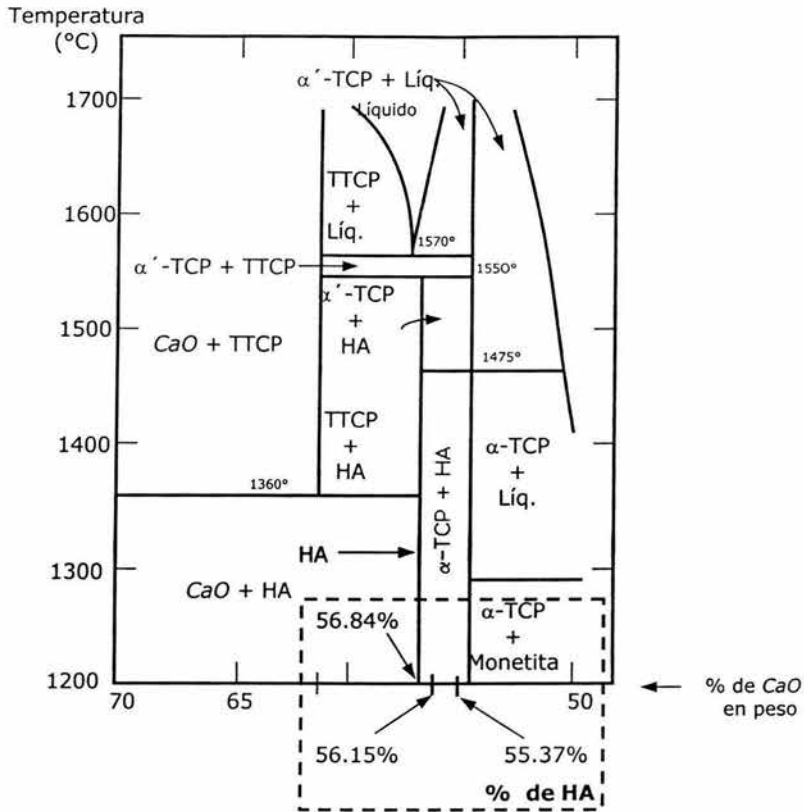


Figura 5.14. Diagrama de fase de un sistema $CaO - P_2O_5$, para altas temperaturas y con una $P_{\text{vapor de agua}} = 500 \text{ mm de Hg}^{[57]}$.

Concentraciones de elementos traza

La Norma ASTM F 1185 - 88 (reaprobada en 1993) - "Especificación estándar para la composición de implantes quirúrgicos de cerámicas de hidroxiapatita", establece las concentraciones límites en ppm (partes por millón) de los elementos que pueden alterar la biocompatibilidad, los cuales son: arsénico [As], cadmio [Cd], mercurio [Hg] y plomo [Pb].

En la tabla 5.15 se especifican las concentraciones de los elementos traza contenidos en los productos de las dos reacciones químicas por precipitación, por sol-gel y la del hueso natural de bovino.

Tabla 5.15. Concentraciones de los elementos traza determinadas en las HAS.

Muestra	Pb ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	As ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Hg ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
Primera reacción química por precipitación	6.5	1.6	0.71	0.28
Segunda reacción química por precipitación	5.5	1.6	0.24	0.32
Sol - gel	3.3	1.4	0.61	0.07
Hueso natural de bovino	162.5	1.6	0.42	0.48

En tanto, en la tabla 5.16 se especifican las concentraciones de los límites máximos permitidos de acuerdo a la norma ASTM F 1185 - 88 en concentraciones de ppm.

Tabla 5.16. Elementos traza de acuerdo a la Norma ASTM 1185 - 88.

Elementos	Pb	Cd	As	Hg
Límite máximo (ppm)	30	5	3	5
L. Q. ($\mu\text{g mL}^{-1}$)*	0.020	0.012	0.010	0.025
L. D. ($\mu\text{g mL}^{-1}$)**	0.006	0.004	0.002	0.008

* L. Q., límite cuantificable del elemento, equivale a 10 veces el ruido del equipo.

** L. D., límite detectable del elemento, equivale a 3 veces el ruido del equipo

Al comparar los datos de las muestras sintetizadas en este trabajo y las del hueso natural de la tabla 5.15 con las de la norma ASTM 1185 -85 (tabla 5.16), se observa que todos los datos se encuentran dentro del límite permitido a excepción del plomo del hueso natural, esto puede ser debido a la exposición del animal en vida a contaminantes que contenían este elemento.

Estimación del tamaño promedio de los cristales

La técnica de DRX no solo se utilizó para identificar las diferentes fases de los productos obtenidos, sino que se aplicó para evaluar el promedio de tamaño del cristal. Se empleó la fórmula de Scherrer para realizar los cálculos:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta} \quad \dots(5.9)$$

en donde: D representa el promedio del tamaño del cristal, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada y es igual a 0.15418 nm, el ancho a media altura del pico correspondiente al plano seleccionado es caracterizado por la letra B (se mide en radianes) y θ corresponde al ángulo de incidencia de difracción.

Para el cálculo se seleccionaron los picos de los planos (002), (210), (130) y (004); dado que se encuentran separados de los demás.

Se determinó el promedio del tamaño del cristal para los productos de los dos procedimientos por precipitación tratados a diferentes temperaturas, véase la siguiente tabla.

Tabla 5.17. Procedimientos por precipitación.

Temperatura (°C)	D (nm)	
	1ª Reacción química	2ª Reacción química
700	23	22
800	23	26
900	29	35

De igual forma, se realizaron los cálculos para determinar el tamaño del cristal tanto para las dos reacciones químicas por precipitación como para el PSG; los datos que fueron obtenidos se establecieron a partir de los planos arriba citados de los difractogramas de la figura 5.11, es decir, para los productos que se sinterizaron a 1200°C, véase la tabla 5.18.

Tabla 5.18. Comparación de los tres procesos a 1200 °C.

Procedimiento	D (nm)
1ª reacción química por precipitación.	37
2ª reacción química por precipitación	46
Proceso sol – gel	44

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido se empleó para determinar el tamaño de partícula de las hidroxiapatitas sintetizadas en el laboratorio, se utilizó un equipo Leica Cambridge Stereoscan 440; también se les realizó un análisis elemental que verificó la composición química de los materiales, véase figura 5.15.

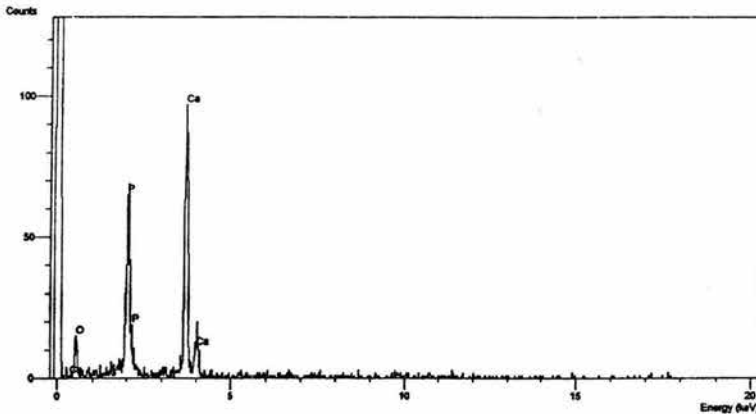


Figura 5.15. Gráfica de análisis elemental de la HA, se muestran los elementos que integran la molécula de hidroxiapatita, a excepción del hidrógeno.

Las muestras fueron previamente sinterizadas y cristalizadas, para ello se utilizó una rampa de calentamiento que se detalla en la página 92; posteriormente, se recubrieron con una película delgada metálica, de oro, con la finalidad de que su superficie fuera conductora para distribuir uniformemente el haz de electrones del microscopio.

Las micrografías revelan que las hidroxiapatitas preparadas por precipitación tienen un tamaño de partícula heterogénea, por lo que se consideró seleccionar la partícula más representativa de la muestra. Para el primer procedimiento por precipitación [$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$] se obtuvo un diámetro de partícula de 400 nm, véase la figura 5.16, y en el segundo procedimiento [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{OH} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$] fue de 500 nm, véase la figura 5.17.

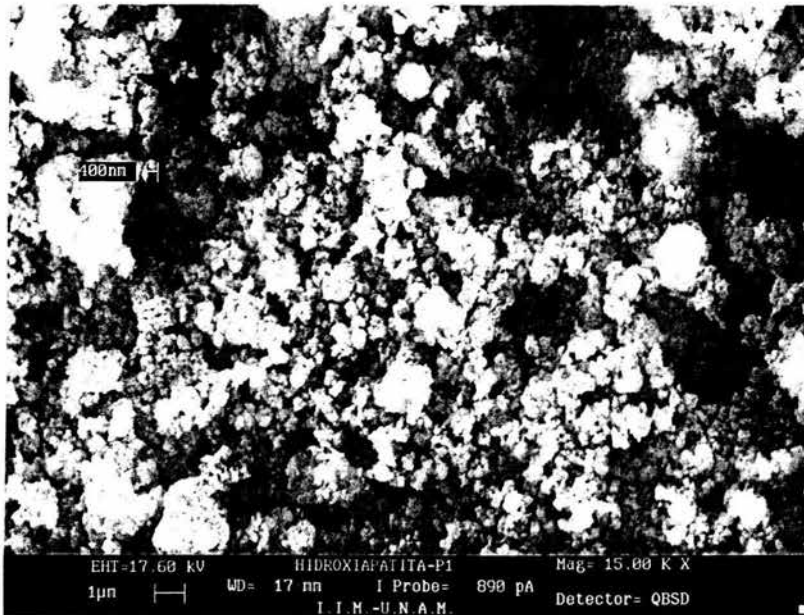


Figura 5.16. Microscopia de HA, primer procedimiento por precipitación [$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$], la temperatura de sinterización fue de 1200°C.

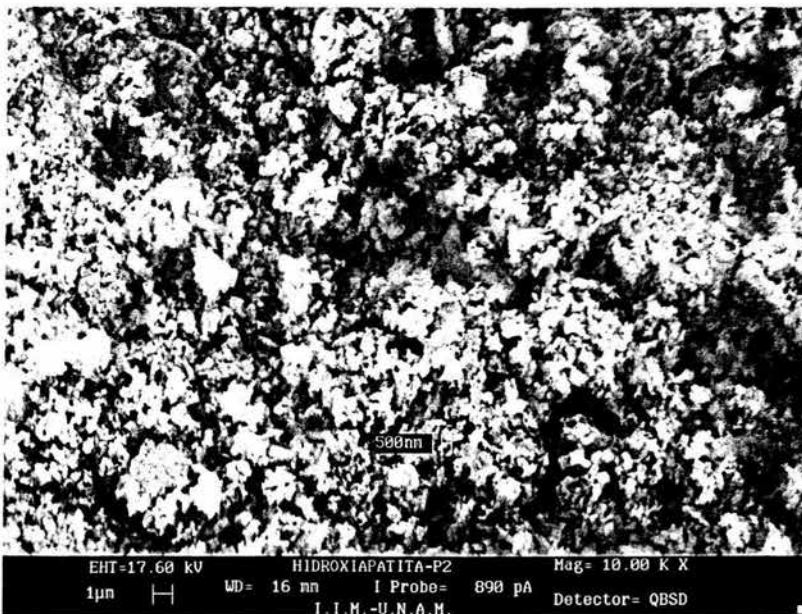


Figura 5.17. Microscopia de HA, segundo procedimiento por precipitación [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{OH} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$], la temperatura de sinterización fue de 1200°C.

Por otra parte, la HA que se elaboró a partir del PSG presentó un tamaño de partícula homogéneo, ya que tuvo un diámetro de 300nm.

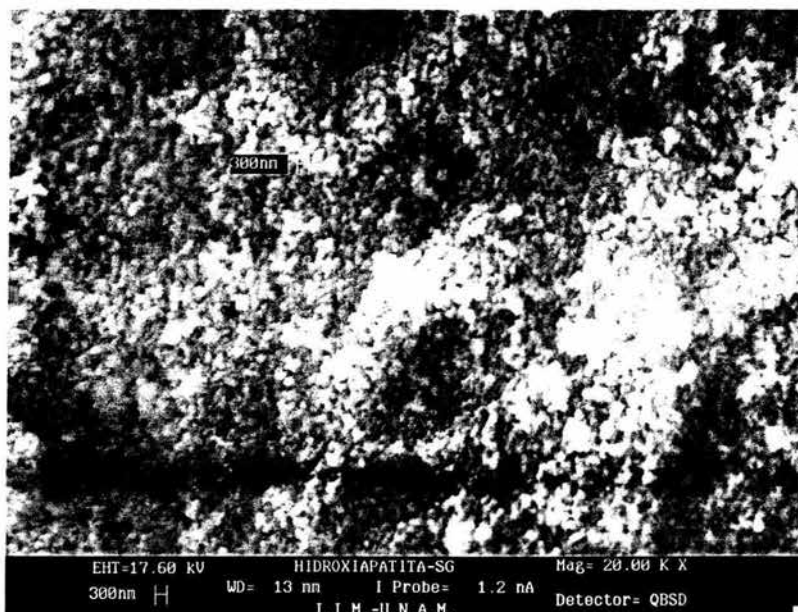


Figura 5.15. Microscopia de HA, procedimiento por sol - gel [$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ y $(C_2H_5O)_3P(O)$], la temperatura de sinterización fue de 1200°C.

De acuerdo con los resultados que se muestran en la tabla 5.18 y con el tamaño de partícula, tenemos que en los productos de las tres reacciones químicas se producen policristales. Las reacciones por precipitación producen una HA compacta porque tienen más cantidad de cristales por partícula. En cambio, la apatita que resulta del PSG es menos compacta, las partículas contienen menos cristales y presentan porosidad, característica que no se presenta en las obtenidas por precipitación.

Conclusiones

Las conclusiones se expondrán de acuerdo a las diferentes pruebas de caracterización realizadas a los productos que se obtuvieron experimentalmente.

Reacciones químicas (rendimiento y pH de la solución)

1. Las dos reacciones por precipitación y la de PSG presentan un buen rendimiento en cuanto a la cantidad de producto obtenido (porcentaje peso).
2. La cantidad de HA generada por las reacciones de precipitación varía entre el 94 y 97% en peso. En las dos reacciones, la etapa de envejecimiento se detuvo por debajo del pH requerido, esto contribuyó a la liberación de cationes de Ca^{2+} , por lo que los cristales de la apatita comenzaron a disolverse. De aquí, que es importante interrumpir la etapa de envejecimiento cuando el pH de la solución se encuentre en el intervalo de $8.3 < \text{pH} < 8.7$.
3. El PSG produjo el 92.54% en peso de producto, aunque fue menor que las obtenidas por precipitación. Esto puede deberse a la formación de la fase de óxido de calcio $[CaO]$, cuyo peso atómico es menor al del fosfato de calcio $[Ca_3PO_4]$ e incluso al hidróxido de calcio $[Ca(OH)_2]$, sustancias que forman parte del cristal.

Difracción de rayos X

4. En los difractogramas que se presentan al finalizar la etapa de secado, véase la figura 5.3, se aprecia que la HA que se obtuvo de la primera reacción por precipitación $[Ca(OH)_2$ y $H_3PO_4]$ fue más cristalina que la segunda reacción por precipitación $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ y $(NH_4)_2HPO_4]$. Esto se concluye a partir de la anchura de las reflexiones de Bragg; el material es más cristalino cuando los picos son angostos.
5. La temperatura es un factor determinante para la formación de núcleos de HA, pues la cristalinidad de la apatita se incrementó conforme aumentó la temperatura durante la etapa de calcinación, véase la figura 5.4.

6. Durante las etapas de mezclado, envejecimiento y gelación del PSG se originan distintas reacciones en competencia, esto produce que se formen diferentes fases, véase figura 5.6.
7. En el PSG se formó la fase de carbonato de calcio [$CaCO_3$]. Cuando la HA contiene pequeñas cantidades de este compuesto se asemeja a la apatita biológica. El catión CO_3^{2-} debilita los enlaces entre los iones del cristal de la hidroxiapatita, esto incrementa la disolución y la solubilidad del material favoreciendo las propiedades bioactivas y bioabsorbibles del biomaterial.
8. Se puede utilizar una mezcla de ácido carbónico [H_2CO_3] y ácido fosfórico [H_3PO_4] para que las HAs obtenidas mediante precipitación contengan trazas de $CaCO_3$.
9. Los difractogramas del PSG muestran una ligera zona amorfa a diferentes temperaturas, véase figuras 5.6 y 5.11, debido a que algunos radicales fosfato [PO_4^{3-}] están formando enlaces débiles con el cristal de la HA porque sus sitios se pueden encontrar ocupados por iones de CO_3^{2-} , asimismo, la fase de CaO no permite que se genere cristales de hidroxiapatita.
10. Se obtiene una HA más cristalina por PSG que por la primera reacción de precipitación a menor temperatura, véase la figura 5.9. Así que el PSG requiere tratamientos térmicos con temperaturas más bajas que el de precipitación.

Análisis termogravimétrico (TGA)

11. Los compuestos orgánicos (impurezas) inhiben la nucleación de la apatita, debido a que la carbonización de material orgánico y la formación de la hidroxiapatita son reacciones en competencia. En el termograma, véase la figura 5.12, a los 590°C se aprecia un pico fuertemente exotérmico que se relaciona con la cristalización de la HA, esto se deduce porque a esta temperatura la masa permanece constante y a su vez, esto indica se han calcinado todos los hidrocarburos que se generaron el PSG.

Caracterización por ICP - OES

12. Las HAs elaboradas por precipitación son deficientes en calcio; es decir, son anestequiométricas, presentan una razón molar de Ca/P menor a 1.67, esto indica la presencia de sitios vacantes en su estructura cristalina. Estas apatitas se acercan a la razón molar que corresponde al hueso natural.
13. En la reacciones por precipitación, el valor de la razón molar de la HA es función del pH de la solución, se puede controlar a partir del tiempo de envejecimiento, es decir, que esta etapa se debe interrumpir cuando la solución tenga un pH de 8.5.
14. El producto del PSG generó una apatita estequiométrica, Ca/P = 1.67, con una composición química más semejante a la del hueso natural.
15. Las concentraciones de los elementos de plomo, cadmio, arsénico y mercurio presentes en las HAs se encuentran por debajo del límite máximo establecido por la norma para los "Niveles de Composición para Implantes Quirúrgicos de Cerámicas de Hidroxiapatitas (ASTM F 1185 - 88)".

Microscopia electrónica de barrido

16. Las micrografías revelan que las HAs preparadas por precipitación tienen un tamaño de partícula heterogénea que va de 400 nm a 500 nm, mientras que las obtenidas por PSG son bastante homogéneas (del orden de 300 nm).
17. Si requerimos recubrir una material con HA, es conveniente usar el menor tamaño posible, también para obtener materiales porosos de alta calidad se requiere una apatita muy fina, por lo que el PSG tendría ventajas sobre las reacciones por precipitación.

Aplicación

18. Aunque los dos procedimientos de vía húmeda produjeron HAs, éstas presentan diferencias; por ejemplo, la de precipitación es compacta, en cambio la de PSG es porosa; la primera se puede utilizar para hacer un gel que se aplica en restauraciones estéticas y, la segunda en principio, se puede usar como catalizador, debido a que presenta la fase de CaO altera la biocompatibilidad de la apatita.

Bibliografía

- [1] Anna -łósarcczyk, et al. *Calcium phosphate materials prepared from precipitates with various calcium:phosphorus molar ratios*. J. Am. Ceram. Soc. **79** (1996) 2535–2544.
- [2] L. P. Gartner. *Histología. Texto y Atlas*. Mc. Graw Hill – Interamericana. México 1997.
- [3] S. V. Dorozhkin, M. Epple. *Biological and Medical Significance of Calcium Phosphates*. Angew. Chem. Int. **41** (2002) 3130–3146.
- [4] L. C. Junqueira, J. Carneiro. *Histología Básica*. 2ª edición. Salvat Editores. Barcelona (España) 1981.
- [5] J. M. Thompson. *Chemistry and Life Science*. Cambridge. United Kingdom 2001.
- [6] A. Ravaglioli, A. Krajewski. *Bioceramics. Materials, properties and applications*. Chapman and May. Great Britain 1992.
- [7] D. K. Smith. *Hydroxyapatite and Related Materials*. (Eds.: P. W. Brown, B. Constantz). CRC, Boca Raton, Press Inc. Florida 1994.
- [8] T. S. B. Narasaraju, D. E. Phebe. *Some physico-chemical aspects of Hydroxyapatite*. J. Mat. Science **31** (1996) 1–21.
- [9] L. Hench, J. Wilson. *An Introduction to Bioceramics*. World Scientific. London, U. K. 1993.
- [10] M. Mathew, S. Takagi. *Structures of Biological Minerals in Dental Research*. J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. **106** (2001) 1035–1044.
- [11] J. Bu Park. *Biomaterial Science and Engineering*. Plenum Press. New York 1984.
- [12] Y. Suetsugu, J. Tanaka. *Cristal growth and structure análisis of twin-free monoclinic hydroxyapatite*. J. Mater. Science: Mater. In Med. **13** (2002) 767–772.

- [13] J. C. Elliot, P. E. Mackie, R. A. Young. *Monoclinic Hydroxyapatite*. Science **180** (1973) 1055–1057.
- [14] M. I. Kay, R. A. Young, A. S. Posner. *Crystal Structure of Hydroxiapatite*. Nature **204** (1964) 1050–1052.
- [15] G. W. Castellan. *Fisicoquímica*. 2ª edición. Addison–Wesley Iberoamericana. México 1987.
- [16] C. W. Turner. *Sol-Gel Process – Principles and Applications*. J. Ceramic Bulletin. **70** (1991) 1487–1490.
- [17] C. J. Brinker, G. W. Scherer. *Sol- Gel Science*. Academic Press. United Kingdom 1990.
- [18] R. Corriu, D. Leclercq. *Recent Developments of Molecular Chemistry for Sol-Gel Process*. Angew. Chem. **35** (1996) 1420–1436.
- [19] H. L. Heinz. *Crystal Growth in Gels*. Dover Publications. New York 1970.
- [20] S. Mann. *Biomaterialization. Principles and concepts in bioinorganic materials chemistry*. Oxford University Press. New York 2001.
- [21] F. Orozco. *Análisis Químico Cuantitativo*. 20ª edición. Porrúa. México 1994.
- [22] E. Fernández, et al. *Calcium phosphate bone cements for clinical applications. Part 1: Solution chemistry*. J. Mat. Science **10** (1999) 169–176.
- [23] H. D. Crockford, S. B. Knight. *Fundamentos de fisicoquímica*. C.E.C.S.A. México 1964.
- [24] A. Aráneo. *Química Analítica Cualitativa*. McGraw–Hill. México 1981.
- [25] A. G. Walton. *The formation and properties of precipitates*. Robert E. Krieger Publishing Company. New York 1967.
- [26] Ch. Lakeman, D. Payne. A. *Sol-Gel processing of electrical and magnetic ceramic*. Materials Chemistry and Physics. **38** (1994) 305–324.
- [27] R. W. Jones. *Fundamental principles of sol-gel technology*. The Institute of Metals. USA. 1989.

- [28] C. W. Turner. *Sol-Gel Process – Principles and Applications*. J. Ceramic Bulletin. **70** (1991) 1487–1490. [bis]
- [29] H. Rakoff, N. C. Rose. *Química Orgánica Fundamental*. Editorial Limusa. México 1982.
- [30] T. Bianca. *Mecanismos de reacción en química orgánica*. Limusa. México 1986.
- [31] M. N. Rahaman. *Ceramic Processing and Sintering*. Marcel Dekker. New York 1995.
- [32] G. Rob Lee, J. A. Crayston. *Sol-Gel Processing of Transition-Metal Alkoxides for Electronics*. Adv. Mater. **5** (1993) 434–442.
- [33] K. Ishizaki, S. Komarneni, M. Nanko. *Porous materials, process technology and applications*. Kluwer Academic Publishers. Great Britain 1998.
- [34] J. Sibilia. *A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis*. VCH. Germany 1988.
- [35] M. Kafudo, N. Kasai. *X-Ray, diffraction by polymers*. Elsevier Publishing Company. London 1972.
- [36] A. West. *Solid State Chemistry and its Applications*. John Wiley. England 1984.
- [37] Birks. *X-Ray Spectrochemical Analysis (II)*. Interscience Publishers. USA 1969.
- [38] J. W. Mullin. *Crystallization*. 2a. edition. Butterworths. England 1972.
- [39] A. Cordero. *El origen del estudio de los cristales en México*. Ciencia y Desarrollo **148** (1999) 60–65.
- [40] J. Santoyo. *Síntesis y caracterización de zirconia estabilizada con alúmina ($ZrO_2-Al_2O_3$) para emplearla como sensor de deformaciones y desplazamientos*. Tesis de Maestría. Instituto de Tlalneplantla. México 2001.
- [41] P. Haines. *Thermal methods of analysis*. Blackie Academic and professional. Oxford 1995.

- [42] M. E. Brown. *Introduction to thermal analysis techniques and applications*. Chapman and Hall London 1988.
- [43] Wesley Wendlandt. *Thermal Analysis*. 3a. edition. John Willey and Sons. U.S.A. 1986.
- [44] F. Hatekeyama, F. X. Quinn. *Thermal analysis and applications to polymer science*. John Willey and Sons. England 1994.
- [45] Ch. B. Boss, K. J. Fredeen. *Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry*. Second edition. The Perkin Elmer Corporation. U.S.A. 1999.
- [46] R. D. Beaty, J. D. Kerber. *Concepts, instrumentation and techniques in atomic absorption spectrophotometry*. The Perkin Elmer Corporation. U.S.A. 1993.
- [47] L. Ximenez. *Espectroscopia de absorción atómica I*. Publicaciones Analíticas. Madrid 1980.
- [48] J. W. Robinson. *Atomic Spectroscopy*. 2^a. Ed. Merce Dekker, Inc. New York 1996.
- [49] B. Welz. *Atomic Absorption Spectrometry*. VCH. Federal Republic of Germany, 1985.
- [50] R. González, R. Pareja, C. Ballesteros. *Microscopia electrónica*. Eudema. Madrid 1921.
- [51] P. J. Goodhew, F. J. Humphreys. *Electron Microscopy and Analysis*. Taylor and Francis. Londres 1988.
- [52] M. J. Yacamán, J. Reyes G. *Microscopia electrónica, una visión del microcosmos*. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología/Fondo de Cultura Económica. México 1995.
- [53] G. H. Nancollas, J. Zhang. *Hydroxyapatite and Related Materials*.(Eds.: P. W. Brown, B. Constantz). CRC, Boca Raton, Press Inc. Florida 1994.

- [54] E. Caroline Victoria, F. D. Gnanam. *Synthesis and characterisation of biphasic calcium phosphate*. Trends Biomater. Artif. Organs **16** (2002) 12–14.
- [55] J. Jiménez, J. Macarulla. Ma. *Fisicoquímica fisiológica*. 5ª edición. Interamericana. España 1979.
- [56] F. C. M. Driessens, Formation and stability of calcium phosphates in relation to the phase composition of the mineral in calcified tissues: *Bioceramics of Calcium Phosphate*, de Groot, K., Ed., CRC Press Inc., Boca Raton. Florida 1994.
- [57] T. Yamamuro, L. L. Hench, J. Wilson. CRC Handbook of Bioactive Ceramics, volume II: *Calcium Phosphate and Hydroxylapatite Ceramic*. CRC Press Inc., Boca Raton. Boston 2000.
- [58] A. Rámila, et al. *A new hydroxyapatite/glass biphasic material: in vitro bioactivity*. Chem. Mater. **14** (2002) 2439–2443.
- [59] A Osaka, A, et al. *Calcium apatite prepared from calcium hydroxide and orthophosphoric acid*. J. Mat. Sciece. Mat. Medicine. **2** (1991) 51–55.
- [60] L. M. Rodríguez-Lorenzo, M. Vallet-Regí. *Crotrolled Crystallization of Calcium Phosphate Apatites*. Chem. Mater. **12** (2000) 2460–2465.
- [61] L. M. Rodríguez-Lorenzo, M. Vallet-Regí, J. M. F. Ferreira. *Fabrication of hydroxyapatite bodies by uniaxial pressing from a precipitated powder*. Biomaterials **22** (2001) 583–588.
- [62] M. Jarcho, et al. *Hydroxylapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form*. J. Mat. Science **11** (1976) 2027–2035.
- [63] A. Jilavenkatesa, R. A. Condrate. *Sol-gel processing hydroxiapatite*. J. Mater. Sci. **33** (1998) 4111–4119.
- [64] H. Ming-Fa, et al. *Phase purity of sol-gel derived hydroxyapatite ceramic*. Biomaterials **22** (2001) 2601–2607.

- [65] H. Ming-Fa, P. Li-Hsiang, C. Tsung-Shune. *Formation mechanisms of sol-gel derived hydroxyapatite using different thermal processing*. J. Sol-Gel Sci. Tech. **23** (2002) 205–214.
- [66] A. Jillavenkatesa, D. T. Hoelzer, R. A. Condrate. *An electron microscopy study of the formation of hydroxyapatite through sol-gel processing*. J. Mater. Sci. **34** (1999) 4821–4830.
- [67] R. T. Morrison, R. N. Boyd. *Química Orgánica*. 2ª edición Fondo Educativo Interamericano. México 1986.
- [68] E. S. Ahnn, et al. *Nanostructure processing of hydroxyapatite based bioceramics*. Nano Letters **1** (2001) 149–153.
- [69] J. Livage, et al. *Sol-gel synthesis of phosphates*. J. Non-Cryst. Solids **148** (1992) 18–23.
- [70] K. A. Gross, et al. *Thin hydroxyapatite coatings via sol-gel synthesis*. J. Mater. Sci. Mater. Med. **9** (1998) 839–843.
- [71] C. S. Chai, B. Ben-Nissan. *Bioactive nanocrystalline sol-gel hydroxyapatite coatings*. J. Mater. Sci. Mater. Med. **10** (1999) 456–469.
- [72] C. S. Chai, K. A. Gross, B. Ben-Nissan. *Critical ageing of hydroxyapatite sol-gel solution*. Biomaterials **19** (1998) 2291–2296.
- [73] J. A. Babor, J. Ibarz Aznárez. *Química general moderna*. EDESA. México 1977.



SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYDROXYAPATITE

C. Guzmán, J. Santoyo, C. Piña, P. Bosch

Instituto de Investigaciones en Materiales. A. Postal 70-360. C.P. 04510. México, D.F.



Abstract

To synthesize hydroxyapatite (HA) the most common processes are the wet methods, which are based on the precipitation of aqueous solutions in a basic media. Then precipitates are fired to 600-800 °C. A different method to obtain HA is the sol-gel route. In this method the synthesis begins with soluble phosphorous and calcium precursors from alkoxides and metal salts. In an appropriate alcoholic solvent to obtain a sol which is a colloidal suspension of solid particles and is transformed into gel. Then the solvent is evaporated and the residual organic species are decomposed by heat treatments to form a crystalline material. The ceramic product which is obtained by sol-gel shows high purity and homogeneity and also a lower calcination temperature. In this work, the main objective is to change the amorphous phase to a crystalline phase.

Introduction

Hydroxyapatite (HA) constitutes the inorganic matrix in bones, which is approximately 70 % of the skeleton weight. Due to its excellent biocompatibility and bioactivity the HA has been used as a dental implant material and in the bone reconstruction.

The term APATITE, with general formula $A_5(BO_3)_3X_2$, describes a family of compounds which have similar structures but not necessarily identical compositions. HA is a double salt of tricalcium phosphate and calcium hydroxide with molecular formula $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Biological and synthetic HA crystallize in hexagonal $P6_3/m$ space group with lattice parameters a and c , 0.942 and 0.688 nm, respectively.

Natural HA can be obtained from human bones and some animal species (bovine) also from coral. Synthetic HA has been prepared by wet methods, solid-state, hydrothermal process, electro deposition and sol-gel route.

At the present, the interest in biomaterials is mainly focused on its superficial properties and the micro-structural design to improve the biomechanical and biological properties.

Experimental

There are several methods to synthesize HA. Some of them require relatively high temperatures and also it is necessary to control the pH conditions of the chemical reactions to produce HA without impurities. Traditionally, in the literature, two different processes to prepare HA are presented.

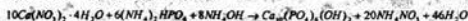
A) Precipitation method

Wet method is based on the precipitation of calcium and phosphorous precursors from aqueous solutions into a basic environment. In this method salts must be soluble.

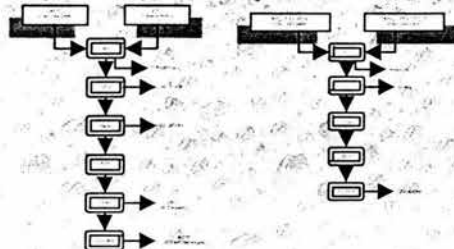


One of the chemical reactions consists of the addition of phosphoric acid (drop wise) under a constant stirring of a calcium hydroxide suspension into water.

Another chemical reaction consists in the change of the reactants of the calcium and phosphorous precursors. To keep the pH of the dissolution ammonium hydroxide was added. The chemical equation is:



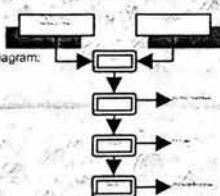
These processes are depicted in the following flowcharts.



B) Sol-gel processing

The name "sol-gel" is given to this process because during the starting reaction forms a sol which is a dispersion of colloidal particles in a liquid. Then it is transformed into gel which forms a three dimensional network throughout the liquid. There are several compounds like phosphorous and calcium precursors that may be used to form the appropriate oxides. In this method the chemical reactions are hydrolysis and condensation. The ceramic product obtained by sol-gel shows high purity and homogeneity, and also a low calcination temperature.

In this method the chemical reaction is:



The process is showed in the following diagram:

Characterization of Materials

Crystalline phases of calcined powders were analyzed by XRD. An X-ray powder diffractometer (XDS, Bruker axis D8 Advanced) with $Cu K\alpha$ (0.15418 nm) radiation, with 35 kV and 30 mA were used. Phases were identified by comparing the experimental XRD patterns to those of JCPDS files (09-0432 and 24-0033 (HA) 24-0025 ($CaCO_3$), 07-0240 ($Ca(NO_3)_2$) and 37-1497 (CaO)). Surface morphology was studied using scanning electron microscopy (Leica Cambridge Stereoscan 440). Prior to the SEM observation, surfaces were coated with a thin layer of metallic gold.

Results

From the XRD patterns, products were identified as HA (Fig. 1), regardless the Ca/P ratio or any other compound like carbonates, nitrates or hydrocarbons. These patterns showed that the main phase in the product was crystalline, however a small amount of amorphous phase was observed. Furthermore, sol-gel patterns showed the presence of carbonate and calcium oxides in the product (Fig. 2).

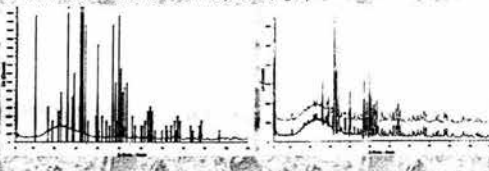


Fig. 1. Hydroxyapatite XRD pattern.

Fig. 2. Peaks from Calcium carbonate (01-2) and calcium oxides (37-6).

HA obtained from precipitation sometimes showed a greenish shade or a light white coloration, due to the reacting conditions. HA which was obtained from sol-gel showed a greyish colour maybe due to contamination from hydrocarbons (Fig. 3). In this case, the firing temperature was increased.

SEM micrographs showed a porous material with an homogenous particle distribution (Fig. 4). The elemental composition of the analyzed samples led to a ratio Ca/P of 1.698.

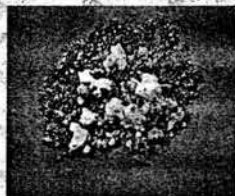


Fig. 3. Sol-gel process. HA with hydrocarbon residues.

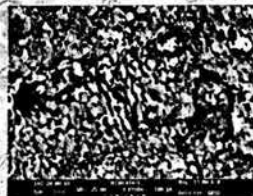


Fig. 4. SEM. Particle size and pore distribution of sintered HA.

Conclusions

The reaction kinetics and product formation depend upon several reaction factors such as concentrations of reactants, pH in the dissolution, heating rate, cooling rate, temperature reaction, temperature calcinations, aging time, etc.

Also, the thermal treatment of the precursors plays an important role in the formation of the product due to the stoichiometry of calcined powders.

The synthesis of HA by the sol-gel route is always accompanied by the presence of carbonate and calcium oxides.

References

- Brown, P. W.; Constant, B. *Hydroxyapatite and related materials*. CRC Press, INC. 1994.
- Jilavankatesa, A.; Condrate R.A. *Sol-gel processing of hydroxyapatite*. *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 4111-4119.
- Ming-Fa, H., et al. *Formation mechanisms of sol-gel derived hydroxyapatite using different thermal processings*. *J. Sol-Gel Sci. and Tech.* 23 (2002) 205-214.
- Ramila, A., et al. *A new hydroxyapatite/Glass Biphasic Material: in-vitro bioactivity*. *J. American Chemical Society* 14(2002) 2439-2443.
- Rodríguez-Lorenzo, L. M.; Vallés-Regi, M. *Controlled Crystallization of Calcium Phosphate Apatites*. *Chem. Mater.* 12 (2000) 2450-2465.



Measurement of Ca/P by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)

N. Munguía, C. Guzmán*, R. Palma*, L. Saldívar, C. Márquez, C. Piña*.

Department of Analytical Chemistry, Chemistry Faculty, UNAM, México / *Materials Research Institute, UNAM, Mexico

INTRODUCTION

The inorganic part of hard tissues (bones and teeth) consists of calcium phosphate in the form of carbonated hydroxyapatite (HA), biologically formed calcium phosphates are often nanocrystals that are precipitated under 1 atmosphere pressure and 37°C temperature. HA synthesized in lab is very useful in substitution of bone.

The need of HA in hospitals and clinics is very high and hence different methods to obtain it have been developed. The Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) technique is the best suited for the analysis of HA, due it allows to obtain the elements concentrations in a wide range. Also it analyzes simultaneously high concentrations (Ca and P) and trace concentrations (Pb, Cd, As and Hg).

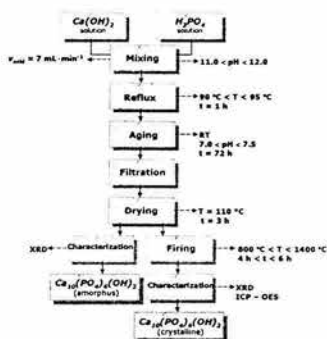
OBJECTIVE

The goal of this project is to determine if the HA obtained by precipitation process, precipitation with several heat treatments and Sol-Gel procedure, can be compared with the HA obtained from the bovine bone through Ca/P ratio.

MATERIALS AND METHODS

In this work the HAs were obtained by means of two different processes, besides in one of them was used several thermal treatments. The first, was precipitation process, which involves chemical reactions in aqueous systems. The chemical reagents used must be soluble in water, the precipitate obtained at the end of the reaction has a low solubility. The molar Ca/P ratio depends on the reagent concentration, pH and T during the synthesis process and the ageing also. The second method was Sol-Gel procedure, it allows to obtain homogeneous composition of HA. The phases generated during several steps must be controlled. HA was produced from the hydrolysis, polymerization and condensation reactions that included the gelation process. The gel was thermally treated to release the secondary compounds and crystallize the HA. Finally, HA was obtained from bovine bone, cleaned to eliminate all organic matter.

In order to determine the Ca/P ratio and the trace amounts of Pb, Cd, As and Hg of the HA, we used the ICP-OES technique. Analysis was carried out with a simultaneous Optima 4300 DV (Perkin Elmer Co, USA) with a solid state detector, the gem cone reboiler on the cyclonic spray chamber. Ca and P were made with axial view and Pb, Cd, As and Hg with axial view. HA samples were decomposed by a microwave sample preparation system Multiwave Perkin Elmer Paar Physica. We weight 0.1g HA and added 2.5 mL "Suprapur" concentrated HNO₃, 1.5 mL H₂O₂ and 0.3 mL "Suprapur" concentrated HCl and finally taken to 100 mL volume. Reagent blanks were also prepared.



Precipitation Process with and without heat treatment

RESULTS AND DISCUSSION

Table 1 shows the results obtained for Ca/P ratio

Table1. Molar Ca/P ratio for several hydroxyapatites.

HA	Samples	Ca/P
	no treatment	1.84
	110°C 1.5 h	1.57
	110°C 4.5 h	1.57
	800°C 3.5 h	1.54
	800°C 4.0 h	1.55
	from bovine bone	1.52
	Sol-gel	1.67

Comparing these results with those published by other authors¹: 1.5 to 1.72, they reproduce within error range the well known values.

Table 2 shows the concentration of trace elements in the HA obtained and in table 3 can be seen the detection and quantification limits for the trace elements and the ASTM reference values.

Table 2. Trace elements concentrations.

HA Sample	Pb µg/g	Cd µg/g	As µg/g	Hg µg/g
no treatment	12.8	3.0	0.38	1.39
110°C 1.5 h	6.1	1.6	0.86	0.21
110°C 4.5 h	6.8	1.6	0.56	0.14
800°C 3.5 h	5.0	1.5	0.23	0.17
800°C 4.0 h	5.9	1.7	0.25	0.47
bovine bone	162.5	1.6	0.42	0.48
Sol-gel	3.3	1.4	0.61	0.07

Table3. Pb, Cd, As and Hg D.L., Q.L. and ASTM reference values.

Element	D.L. µg/mL	Q.L. µg/mL	Concentration*
Lead	0.006	0.020	Max. 30 µg/mL
Cadmium	0.004	0.012	Max. 5 µg/mL
Arsenic	0.002	0.010	Max. 3 µg/mL
Mercury	0.008	0.025	Max. 5 µg/mL

*Concentration values for anorganic bone for surgical implants.

The trace elements concentrations founded are low with the exception of HA obtained from bovine bone. Pb, Cd, As and Hg concentrations from the prepared samples were higher than the detection and quantification limits.

CONCLUSIONS

HA sol-gel is the most stoichiometric related to the others hydroxyapatites. Also it is more porous than HA obtained by precipitation procedure.

HA obtained by precipitation process seems to HA from the bovine bone.

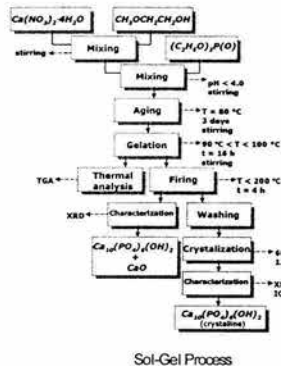
Lead, cadmium, arsenic and mercury concentrations obtained in HA were lower than those established by ASTM for surgical implants excepting the values obtained for anorganic bone. ICP-OES technique allows the multiple analysis of chemical elements simultaneously with a very small uncertainty in the results, leading to the studies of HA.

REFERENCES

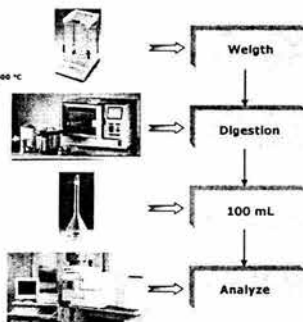
1. A. Morfawer and D.W. Golightly, Eds. *Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry*, 2nd Edition, VCH Publishers, New York, 1992.
2. B. Christie, B. and J. Kenneth, *Practical Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, 2nd Edition, Perkin Elmer Co, USA, 1999.
3. S. V. Doroshin, M. Epple, *Biological and medical significance of calcium phosphates* (Inv.) *Angew. Chem. Int. Ed.* 41:3100-3140,2002.
4. ASTM, F 1981-99, 13.01.80-995,2000.

ACKNOWLEDGEMENTS

To DGAPA-UNAM, Dr. P. Borch for his suggestions, L. Hoyos and R. Reyes for their assistance.



Sol-Gel Process



Analysis by ICP-OES

XII

INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS

The organizing Committee of the XII International Materials Research
Congress 2003



Acknowledges the participation

CAROLINA GUZMÁN VAZQUEZ

as
SPEAKER

Symposium

BIOMATERIALS

*SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYDROXYAPATITE BY WET
METHODS*


Dr. Ventura Rodríguez Lugo
President

AUGUST 17 - 21, 2003
CANCÚN, MÉXICO