

00378



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

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

“ESTUDIO POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE
HIDROXIAPATITA Y WHITLOCKITA OBTENIDAS EN
SÍNTESIS HIDROTHERMAL”

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 :**
MARIA JOSEFINA ARELLANO JIMÉNEZ

TUTOR: DR. JOSE REYES GASGA

MÉXICO, D.F.

2004



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.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres y mis hermanos. Por su amor, por todo lo que me han dado y por cada momento que hemos compartido.

Al Dr. José Reyes Gasga, por su apoyo, su confianza y por los buenos consejos.

Al Dr. Ventura Rodríguez Lugo, por su apoyo incondicional.

Al apoyo técnico: Sr. Pedro Mexía, M. en C. Jaqueline Cañetas, Sr. Luis Rendón, M. en C. Carlos Magaña, Ing. Cristina Zorrilla, Ing. Samuel Tehuacanero y M. en C. Manuel Aguilar. Por las facilidades para la realización de este trabajo.

A todas las personas con las que he compartido esta etapa y de las que he aprendido mucho. A mis compañeros y amigos: Ana Rodríguez, Gaby Tiznado, Ivet Gil, Elson Sánchez, Rafael Villaurrutia, Jaime Santoyo, Pedro Mexía y Jesús Arenas, por apoyarme en los momentos difíciles. Especialmente a Jaime Sánchez, por compartir los buenos y los malos momentos, por ser tú y por estar aquí.

Al jurado, Dra. Ma. Cristina Piña Barba, Dra. Elizabeth Chavira Martínez, Dra. Ma. Elena Villafuerte Castrejón y Dr. Ramiro García García. Por sus comentarios y aportaciones para mejorar este trabajo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, al Instituto de Investigaciones en Materiales y al Instituto de Física por contribuir en mi formación profesional y personal.

A la DGEP, al CONACYT y al proyecto DGAPA UNAM IN-104902 por el apoyo económico.

RESUMEN

Por medio del método hidrotermal se obtuvieron dos fosfatos de calcio a partir de óxido de calcio (CaO) y fosfato ácido de amonio ((NH₄)₂HPO₄). El óxido de calcio se obtuvo a partir del tratamiento térmico de los fragmentos de estrella de mar de la especie *mellita eduardobarrosoi sp. nov.* que está constituida por la fase cristalina llamada calcita magnesiana ((Ca,Mg)CaCO₃).

Las condiciones de reacción fueron hidrotermales, a 210° C y 2.4 MPa. Primero se hicieron reaccionar cantidades estequiométricas de óxido de calcio y fosfato ácido de amonio variando el tiempo de reacción en 2, 4, 6, 8, 10 y 20 horas. Posteriormente se mantuvo constante la cantidad de óxido de calcio y se varió la cantidad de fosfato ácido de amonio en un 10%, 20% y 30% en exceso respecto a la estequiométrica, manteniendo constantes tiempo, presión y temperatura. Posteriormente se mantuvo constante la cantidad de fosfato ácido de amonio mientras que la de óxido de calcio se incrementó en 10%, 20% y 30% sobre la estequiométrica, con tiempo, temperatura y presión constantes. En todos los casos el producto de la reacción fue sinterizado por 5 horas a 1000° C y presión atmosférica.

El material obtenido se estudió por difracción de rayos X (DRX), microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET) y análisis elemental por EDS.

El estudio por DRX confirmó la presencia de hidroxiapatita (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂), acompañada de whitlockita (Ca₁₈Mg₂H₂(PO₄)₁₄). Con las técnicas de microscopía se observaron partículas irregulares menores de 3 μm, fibras cortas y gruesas de alrededor de 10 μm que se unen en aglomerados y diferencias de morfología en las muestras donde se varió la proporción de reactivos. Así mismo, se estudiaron las características estructurales de cada fase en MET y en MET de alta resolución.

ÍNDICE

	Página
INTRODUCCIÓN	1
Objetivo	2
Hipótesis	2
Justificación	2
1. ANTECEDENTES	3
1.1. Los materiales cerámicos	3
1.2. Cerámicas con aplicación en biomateriales	5
1.3. Los fosfatos de calcio	7
1.3.1. Hidroxiapatita	8
1.3.2. Whitlockita	13
1.4. El método hidrotermal	18
2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	20
2.1. Los sistemas cristalinos hexagonal y trigonal (romboedra)	20
2.2. Difracción de rayos X	23
2.3. Microscopía óptica o de luz	24
2.4. Microscopía electrónica	24
2.4.1. Microscopía electrónica de barrido	26
2.4.2. Microscopía electrónica de transmisión	27
2.5. Microanálisis por espectrometría de energía dispersa	30
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	31
3.1. Proceso a partir de óxido de calcio y fosfato ácido de amonio	31
3.1.1. Condiciones estequiométricas con diferentes intervalos de tiempo	33
3.1.2. Condiciones de exceso	34
3.2. Preparación de muestras para su caracterización	35
3.2.1. Muestras para estudiar por MO	35
3.2.2. Muestras para estudiar por DRX	35
3.2.3. Muestras para estudiar por MEB y EDS	35
3.2.4. Muestras para estudiar por MET y EDS	36
4. RESULTADOS	37
4.1. Estudio de los precursores	38
4.2. Estudio del producto obtenido	42
4.2.1. Microscopía óptica	42

4.2.2.	Difracción de rayos X	45
4.2.3.	Microscopía electrónica de barrido y EDS	48
4.3.	Análisis de las fases hidroxiapatita y whitlockita obtenidas	56
4.3.1.	Microscopía electrónica de barrido y EDS	56
4.3.2.	Microscopía electrónica de transmisión	59
4.3.3.	Análisis de EDS en MET	69
4.3.4.	Microscopía electrónica de alta resolución	74
5.	DISCUSIÓN	77
	CONCLUSIONES	81
	REFERENCIAS	82

INTRODUCCIÓN

A lo largo de su desarrollo, el hombre ha estado rodeado de los más variados materiales. Para el caso específico de sustituir partes del cuerpo se ha valido de todo tipo de material que le permita compensar sus funciones. Sin embargo, no en todos los casos ha tenido éxito, pues el ambiente del cuerpo humano es altamente corrosivo y no siempre se logran cubrir las condiciones y los requerimientos necesarios.

Así, con el desarrollo de las metodologías de síntesis, la implementación de nuevas técnicas analíticas y la combinación entre las diferentes clases de materiales (cerámicos, metales y polímeros) se ha dado origen a nuevos materiales con propiedades específicas, designados como biomateriales.

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

Por contar con estas características, las cerámicas de fosfatos de calcio han sido objeto de una gran cantidad de estudios. Una de ellas en especial, la hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), representa una alternativa de grandes aplicaciones en el área de la ortopedia y la cirugía maxilofacial. Debido a su semejanza con la parte mineral que compone huesos y dientes y a sus características de biocompatibilidad, bioactividad y osteoconductividad, ha sido utilizada en ortodoncia, prótesis e implantes con muy buenos resultados. Así mismo, la whitlockita ($\text{Ca}_{10}\text{H}(\text{PO}_4)(\text{PO}_4)_6$) es otro cerámico de fosfato de calcio con posibles aplicaciones. Es un material reabsorbible dentro del tejido duro y actúa como intermediario en la formación de hidroxiapatita.

Muchas de las propiedades físicas, químicas, estructurales y morfológicas de los materiales dependen de la forma en que se obtienen. Dentro de los diferentes métodos que se utilizan para preparar materiales se encuentra el método hidrotermal, que genera productos homogéneos y bien cristalizados.

Así mismo, los precursores usados en la obtención de los materiales son un punto importante. Además de los compuestos existentes en el laboratorio, el esqueleto de los equinodermos es una fuente de calcio; tal es el caso de la estrella de mar *mellita*

eduardobarrosoi sp nov, que se propone como una alternativa de precursor para obtener fosfatos de calcio. Los esqueletos de esta estrella de mar se obtienen fácilmente sobre la playa, sin restos de vida, y tiene características morfológicas que pueden ser importantes.

Objetivo

Obtener hidroxiapatita empleando como precursor a la estrella de mar *mellita eduardobarrosoi sp nov* y al fosfato ácido de amonio dentro de un sistema hidrotermal y caracterizarla química y estructuralmente por técnicas de microscopía electrónica, difracción de rayos X y análisis elemental.

Hipótesis

A partir de los esqueletos de la estrella de mar se logra obtener óxido de calcio y al hacer reaccionar éste con un compuesto de fosfato bajo condiciones hidrotermales se puede preparar un fosfato de calcio como la hidroxiapatita.

Justificación

Por las características de su esqueleto, algunos equinodermos son de interés dentro del área de los biomateriales. Por ejemplo, actualmente se utiliza cierto tipo de coral con estructura de hidroxiapatita para realizar implantes en el área médica.

La estrella de mar *mellita eduardobarrosoi sp nov* es una especie que puede ser de utilidad en la obtención de fosfatos de calcio. Con esta idea, se han realizado ya estudios previos de evaluación para determinar su capacidad de ser utilizada como biomaterial.

En este trabajo se propone emplear a la estrella de mar para obtener hidroxiapatita, la cual será analizada para determinar sus características químicas y estructurales.

1. ANTECEDENTES

Esta sección trata de las cerámicas en general y sus aplicaciones como biomateriales, en particular de un fosfato de calcio conocido como hidroxiapatita, así como de las ventajas y desventajas de los diferentes métodos para sintetizarla, especialmente del método hidrotermal.

1.1 LOS MATERIALES CERÁMICOS

Se considera a las cerámicas como una de las tres grandes familias de materiales. Las cerámicas están constituidas por elementos metálicos y no metálicos, la gran mayoría son compuestos cristalinos de oxígeno, carbono o nitrógeno con metales como el aluminio y silicio. La variedad es grande e incluye materiales refractarios, vidrio, cementos, abrasivos, porcelanas, ferroeléctricos, ferritas y aislantes eléctricos entre otros. Las cerámicas se distinguen por las siguientes características [1,2]:

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

La calidad y servicio de las cerámicas mejora constantemente. Además, sus combinaciones con vidrio, plástico y metales han dado origen a materiales con propiedades específicas, muy significativas para la resolución de problemas actuales. Estos nuevos materiales son utilizados en los sectores más competitivos y avanzados tecnológicamente: aplicaciones aeroespaciales y automotrices, computación, comunicaciones, electrónica y biotecnología, por lo que han tenido un gran desarrollo en los últimos años [1].

Las propiedades de las cerámicas son el resultado de la combinación de los efectos del enlace atómico y de su microestructura [2]. Los efectos del tipo de enlace se ven reflejados principalmente en las propiedades intrínsecas: químicas, físicas, térmicas, magnéticas, eléctricas y ópticas, mientras que la microestructura tiene su mayor efecto en las propiedades mecánicas y la reactividad química.

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

Preparacion batch. El procesamiento de las cerámicas comienza con uno o más materiales cerámicos (polvos), uno o más líquidos, y uno o más aditivos especiales. El polvo inicial determina la calidad final del producto cerámico, por lo que es necesario tener en cuenta parámetros importantes como el tamaño, forma y pureza de las partículas. La resistencia de una cerámica está fuertemente relacionada con el tamaño y forma de sus cristales, pues un material con partículas largas o con tamaños de partícula variados tiene una densidad diferente a otra de grano fino o con partículas de tamaño uniforme. De la misma forma, la pureza química y la estequiometría de los polvos cerámicos pueden influenciar los procesos de sinterización y densificación del material [2].

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

Formado. Los métodos de formado más utilizados son el prensado, la extrusión y el moldeo. En esta etapa se produce un compuesto intermedio que aún no tiene las características finales pero sí se aproxima ya a la forma y dimensiones deseadas. A este producto se le conoce como cuerpo verde o crudo.

La selección de una operación de formado para un producto en particular depende mucho del tamaño, forma, dimensiones, superficie, características microestructurales y niveles de reproducibilidad del material [3].

Tratamiento térmico. La siguiente etapa de fabricación de un material cerámico se conoce como sinterización o quema. En este paso el cuerpo verde se somete a altas temperaturas para aumentar la densidad y resistencia mecánica, disminuyendo la porosidad y la contracción lineal y volumétrica. Existen tres tipos de sinterización: sinterización en fase sólida, sinterización en fase líquida y sinterización por reacción. Los principales parámetros del proceso son las velocidades de calentamiento y enfriamiento, la temperatura y el tiempo de sinterización. En algunas ocasiones también influye el control de la atmósfera [3,4].

1.2 CERÁMICAS CON APLICACIÓN EN BIOMATERIALES

Lo mejor para la reconstrucción del organismo es lo que él mismo produce. Sin embargo no siempre lo hace con rapidez. Por lo tanto es necesario el desarrollo de materiales que cumplan con los requisitos mínimos tomando en cuenta que deben estar en contacto directo con fluidos fisiológicos o tejidos biológicos, fuera o dentro del cuerpo humano y que tienen la finalidad de reconstruir, promover la reconstrucción, sustituir o ayudar al buen funcionamiento de algún órgano o tejido [5].

El término biomaterial se emplea entonces para designar una clase de materiales de uso médico, dental o de aplicación farmacéutica que se encuentran en íntimo y sustancial contacto con los tejidos del cuerpo. Generalmente, aunque no de forma exclusiva, implantados entre los tejidos. Los biomateriales se distinguen de los demás materiales en que tienen una serie de propiedades químicas, físicas y biológicas que les permiten mantenerse en un ambiente extremadamente hostil hacia ellos, como cuerpos extraños al medio en el que son colocados [6,7, gil-mur].

Cuando un material ajeno entra al organismo provoca en él reacciones que pueden afectar sus propiedades, por lo que se requiere de un estudio completo de los fenómenos biológicos y físicos que se presentan. La biocompatibilidad o coexistencia mutua entre un biomaterial y el ambiente fisiológico debe ser tal que ninguno tenga efectos indeseables sobre el otro y no se limita a la ausencia de reacciones tóxicas, sino al control permanente de las influencias implante-organismo. Además de no ser tóxico para los tejidos, el material no debe ser carcinógeno, mutagénico ni causar tumores. Debe satisfacer las características de resistencia mecánica, dureza y forma y que sus productos de corrosión por el medio fisiológico no causen problemas secundarios o pérdidas en las propiedades del material. Otro punto importante es la biofuncionalidad o comportamiento del material dentro del organismo, donde se consideran factores como forma, uso, fatiga, fractura, fijación, reacciones tisulares, corrosión, etc. [5,6].

Los materiales de implantación han evolucionado desde los metales como el oro, plata y platino, hasta el uso de vidrio, plásticos y polímeros como el acrílico. La tabla 1.1 muestra la clasificación de los materiales en tres grupos principales y un cuarto grupo resultado de las combinaciones entre ellos [5].

Tabla 1.1
Materiales para implantación [5].

Materiales	Ventajas	Desventajas	Ejemplos
Polímeros: Teflón Dacrón Nylon	Facilidad de fabricación Baja densidad Resistencia	Bajo esfuerzo mecánico Degradación dependiente del tiempo	Suturas, arterias, venas, maxilofacial, nariz, mandíbula, dientes. Cementos
Metales: Aleaciones de titanio Acero	Alta resistencia al esfuerzo tensil Alta resistencia al medio Dúctiles	Baja biocompatibilidad Corrosión en medio fisiológico Alta densidad	Fijaciones ortopédicas: clavos, placas, etc. Implantes dentales
Cerámicas: Óxidos de aluminio Aluminatos de calcio Óxidos de titanio Carbonatos	Buena biocompatibilidad Resistencia a la corrosión Inerte Alta resistencia a la compresión	Baja resistencia al esfuerzo tensil Dificultad de fabricación Baja resistencia mecánica Alta densidad	Prótesis Dientes cerámicos Aparatos transcutáneos
Composites: Metal-cerámica Metal-polímero Cerámica-polímero	Al combinar diferentes materiales se busca obtener mejores propiedades.	Compatibilidad entre las propiedades de los materiales.	-

Dentro de estos grupos las cerámicas para aplicaciones médicas o biocerámicas tienen gran importancia. Las biocerámicas se pueden agrupar en tres categorías: inertes, de superficie activa y reabsorbibles. Las cerámicas inertes pueden ser implantadas en el organismo sin reacciones tóxicas. Éstas incluyen las de base Si_3N_4 , las transformadas a partir de ZrO_2 o Al_2O_3 , las vitrocerámicas y muchos de los materiales dentales. Las cerámicas de superficie activa forman un enlace químico con el tejido que las rodea y lo estimulan a crecer. Ejemplos de éstas son la hidroxiapatita, las vitrocerámicas y el vidrio. Las cerámicas reabsorbibles proveen un espacio temporal que el organismo puede reemplazar gradualmente. A este grupo pertenecen las cerámicas de fosfato trisódico, sales de fosfato de calcio y compuestos de carbón-ácido poliláctico [2].

1.3 LOS FOSFATOS DE CALCIO

Las cerámicas de fosfato de calcio son conocidas como los materiales más biocompatibles para reemplazar tejidos duros. Esto se debe a que, desde un punto de vista químico, son cercanos a la parte mineral de huesos y dientes, representada idealmente como hidroxiapatita. Además, los materiales de fosfato de calcio presentan otra propiedad que los hace atractivos: son bioreactivos. Algunos se disuelven sin causar reacciones desfavorables en el tejido que los rodea, como el fosfato tricálcico, mientras que otros permanece en el sitio de implantación y son capaces de unirse al tejido, como la hidroxiapatita [4,7,10].

Los avances continuos en el campo de los biomateriales de fosfato de calcio han producido resultados importantes, pues la naturaleza y grado de respuesta del tejido óseo huésped depende de características como composición química, textura de la superficie, porosidad, densidad, tamaño y forma del material [8,9].

La aplicación de cerámicas de fosfato de calcio como sustituto de hueso continúa en estudio. Por su bioactividad, biocompatibilidad y osteoinducción son de gran interés y utilidad en reparaciones periodontales, sustitución dental, reconstrucción de crestas alveolares, cirugía del oído medio, cirugía de la espina, cirugía maxilofacial y relleno de espacios causados por trauma o enfermedad [11,13]. La tabla 1.2 muestra los compuestos fosfatados que son de principal interés como biomateriales o como precursores de ellos.

Tabla 1.2
Sales de fosfato con aplicación en biomateriales [11,12].

Compuesto	Abreviatura	Fórmula	Razón Ca/P
Fosfato monocálcico monohidratado	MCPM	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.50
Fosfato monocálcico anhidro	MCPA	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0.50
Fosfato dicálcico dihidratado	DCPD	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.00
Fosfato dicálcico anhidro	DCP	CaHPO_4	1.00
β -fosfato tricálcico	TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1.50
Fosfato tetracálcico	TetCP	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	2.00
Fosfato octacálcico	OCP	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.33
Hidroxiapatita	HA	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1.67

1.3.1 HIDROXIAPATITA

En la última década la hidroxiapatita ha tenido gran atención debido a sus características, aplicaciones y a la posibilidad de obtenerla de diversas fuentes y en diferentes formas.

Se denomina apatita a la familia de compuestos cuya fórmula general es $A_{10}(BO_4)_6X_2$. La hidroxiapatita, con fórmula $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, pertenece a esta familia. Sus propiedades se presentan en la tabla 1.3 [14,15,16].

Tabla 1.3
Propiedades físicas y químicas de la hidroxiapatita sintética [16].

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

La figura 1.1 muestra la estructura atómica de la hidroxiapatita, proyectada desde el eje c , en el plano basal. Las posiciones base para los átomos dentro de la celda de hidroxiapatita se encuentran en la tabla 1.4. Se observa que los iones hidroxilo se sitúan en las esquinas, con intervalos equidistantes a lo largo de columnas perpendiculares al plano y paralelas al eje c . Seis de los diez iones calcio en la celda unitaria están asociados con los hidroxilos en esas columnas perpendiculares, resultando en fuertes interacciones entre ellos. La razón ideal Ca/P de la hidroxiapatita es 1.67 de acuerdo con la relación de átomos en su fórmula [5].

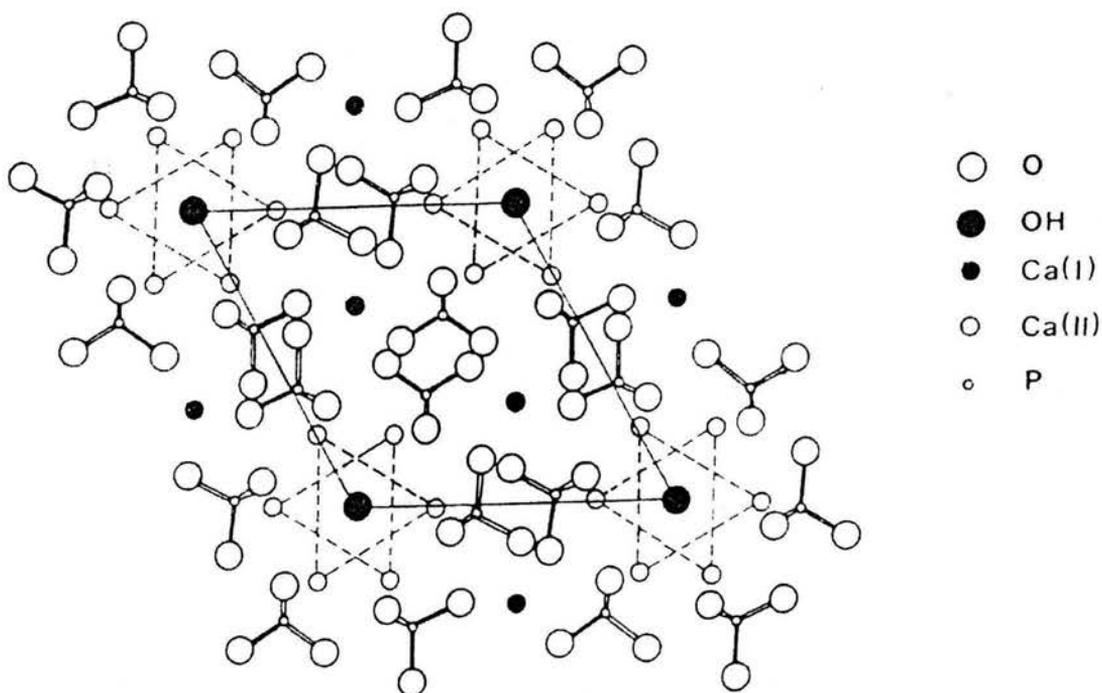


Figura 1.1 Estructura de la hidroxiapatita proyectada sobre el eje c en el plano (001).

Tabla 1.4
Posiciones base de los elementos en la hidroxiapatita [16].

Átomo	Coordenadas (x,y,z)			Ocupancia
O(I) en 6(h)	0.3272	0.4837	1/4	1
O(II) en 6(h)	0.5899	0.4666	1/4	1
O(III) en 12(i)	0.3457	0.2595	0.0736	1
P en 6(h)	0.3999	0.3698	1/4	1
Ca(I) en 4(f)	1/3	2/3	0.0010	1
Ca(II) en 6(h)	0.2464	0.9938	1/4	1
O _H en 4(e)	0.0	0.0	0.1930	1/2
H en 4(e)	0.0	0.0	0.0617	1/2

La hidroxiapatita presenta los siguientes parámetros cristalográficos:

Fórmula: $\text{Ca}_4(\text{I})\text{Ca}_6(\text{II})(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

Red: hexagonal, dos fórmulas por celda unitaria

Parámetros de red: $a_1=a_2=a_3=0.9432$ nm, $c=0.6881$ nm

Grupo espacial: $\text{P6}_3/\text{m}$ (No. 176)

En la figura 1.2 se observa la tabla número 176 de las Tablas Internacionales de Cristalografía que define la cristalografía de la hidroxiapatita. La información que se encuentra en estas tablas es la siguiente:

- Sistema cristalino: Hexagonal
- Grupo puntual: $6/\text{m}$
- Grupo espacial notación Hermann-Mauguin: $\text{P6}_3/\text{m}$
- Grupo espacial notación Schoenflies: C_{6h}^2

Hay dos tipos de diagramas de grupo espacial, el que describe la representación gráfica de la celda unitaria de la órbita genérica del grupo espacial e indica las alturas de los átomos por arriba y abajo de la hoja y la que da a conocer el arreglo de los elementos de simetría de la celda unitaria mediante símbolos gráficos.

Se encuentran cinco columnas. En las tres primeras se da el número de posiciones equivalentes por celda unitaria, su correspondiente notación de Wyckoff (proveniente de un código esquemático el cual comienza con la letra “a” que es asignada a la última posición y continúa de forma ascendente en orden alfabético) y su simetría puntual. La cuarta columna describe las posiciones de los átomos mediante coordenadas cartesianas. Finalmente la quinta columna da las condiciones de la difracción y permite conocer las reglas de selección mediante las reflexiones permitidas.

En la figura 1.3 se presenta la tabla con las principales reflexiones de hidroxiapatita en DRX.

$P 6_3/m$

No. 176

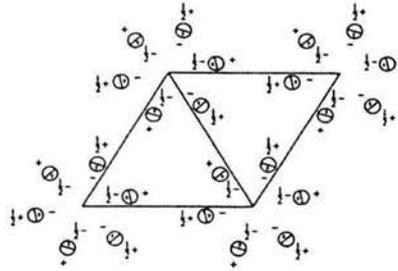
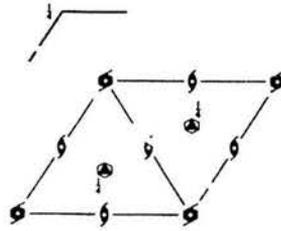
C_{6h}^2

$P 6_3/m$

$6/m$

Hexagonal

Patterson symmetry $P 6/m$



Origin at centre ($\bar{3}$) on 6_3

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}$; $0 \leq y \leq \frac{1}{2}$; $0 \leq z \leq \frac{1}{2}$; $x \leq (1+y)/2$; $y \leq \min(1-x, (1+x)/2)$

Vertices $0,0,0$ $\frac{1}{2},0,0$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$ $0,\frac{1}{2},0$
 $0,0,\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$

Symmetry operations

- (1) I (2) 3^+ $0,0,z$ (3) 3^- $0,0,z$
 (4) $2(0,0,\frac{1}{2})$ $0,0,z$ (5) $6^-(0,0,\frac{1}{2})$ $0,0,z$ (6) $6^+(0,0,\frac{1}{2})$ $0,0,z$
 (7) I $0,0,0$ (8) 3^+ $0,0,z$; $0,0,0$ (9) 3^- $0,0,z$; $0,0,0$
 (10) m $x,y,\frac{1}{2}$ (11) 6^- $0,0,z$; $0,0,\frac{1}{2}$ (12) 6^+ $0,0,z$; $0,0,\frac{1}{2}$

Generators selected (1); $\tau(1,0,0)$; $\tau(0,1,0)$; $\tau(0,0,1)$; (2); (4); (7)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

12 i 1 (1) x,y,z (2) $\bar{y},x-y,z$ (3) $\bar{x}+y,\bar{x},z$
 (4) $\bar{x},\bar{y},z+\frac{1}{2}$ (5) $y,\bar{x}+y,z+\frac{1}{2}$ (6) $x-y,x,z+\frac{1}{2}$
 (7) \bar{x},\bar{y},z (8) $y,\bar{x}+y,z$ (9) $x-y,x,z$
 (10) $x,y,z+\frac{1}{2}$ (11) $\bar{y},x-y,z+\frac{1}{2}$ (12) $\bar{x}+y,\bar{x},z+\frac{1}{2}$

General:

$000l : l = 2n$

Special: as above, plus

no extra conditions

6 h $m..$ $x,y,\frac{1}{2}$ $\bar{y},x-y,\frac{1}{2}$ $\bar{x}+y,\bar{x},\frac{1}{2}$ $\bar{x},\bar{y},\frac{1}{2}$ $y,\bar{x}+y,\frac{1}{2}$ $x-y,x,\frac{1}{2}$

$hkil : l = 2n$

6 g \bar{I} $\frac{1}{2},0,0$ $0,\frac{1}{2},0$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$ $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$

$hkil : l = 2n$

4 f $3..$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$

or $h-k = 3n+1$
or $h-k = 3n+2$

4 e $3..$ $0,0,z$ $0,0,z+\frac{1}{2}$ $0,0,z$ $0,0,z+\frac{1}{2}$

$hkil : l = 2n$

2 d $\bar{6}..$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$

$hkil : l = 2n$
or $h-k = 3n+1$
or $h-k = 3n+2$

2 c $\bar{6}..$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$

$hkil : l = 2n$
or $h-k = 3n+1$
or $h-k = 3n+2$

2 b $\bar{3}..$ $0,0,0$ $0,0,\frac{1}{2}$

$hkil : l = 2n$

2 a $\bar{6}..$ $0,0,\frac{1}{2}$ $0,0,\frac{1}{2}$

$hkil : l = 2n$

Symmetry of special projections

Along [001] $p 6$

$a' = a$ $b' = b$

Origin at $0,0,z$

Along [100] $p 2gm$

$a' = \frac{1}{2}(a+2b)$ $b' = c$

Origin at $x,0,0$

Along [210] $p 2gm$

$a' = \frac{1}{2}b$ $b' = c$

Origin at $x,\frac{1}{2}x,0$

Maximal non-isomorphic subgroups

- I [2] $P 6_3$ 1; 2; 3; 4; 5; 6
 [2] $P \bar{3}$ 1; 2; 3; 7; 8; 9
 [2] $P \bar{6}$ 1; 2; 3; 10; 11; 12
 [3] $P 2_1/m$ 1; 4; 7; 10

IIa none

IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [3] $P 6_3/m$ ($c' = 3c$); [3] $H 6_3/m$ ($a' = 3a, b' = 3b$)($P 6_3/m$)

Minimal non-isomorphic supergroups

I [2] $P 6_3/m cm$; [2] $P 6_3/m mc$

II [2] $P 6/m$ ($2c' = c$)

Figura 1.2 Parámetros del grupo espacial 176 de las Tablas Internacionales de Cristalografía al que corresponde la hidroxiapatita.

PDF#09-0432: QM=Indexed(I); d=Guinier(114.6mm); I=Other/Unknown											PDF Card	
Hydroxylapatite, syn											(Apatite)	
Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)												
Radiation=CuKα1				Lambda=1.54056				Filter=				
Calibration=				2θ=10.820-78.227				I/Ic(RIR)=				
Ref. de Wolff, P., Technisch Physische Dienst, Delft, The Netherlands.												
ICDD Grant-in-Aid							CAS#:1306-06-5					
Hexagonal - Powder Diffraction, P63/m (176)						Z=2		mp=				
CELL: 9.418 x 9.418 x 6.884 <90.0 x 90.0 x 120.0>								P.S=hP44 (?)				
Density(c)=3.160		Density(m)=3.080		Mwt=502.32		Vol=528.80		F(30)=54.3(.0158,35/0)				
Ref. Ibid.												
NOTE: I/I1 are peak values from a pattern which shows slight broadening of prism reflections. Sample obtained following the procedure indicated by Hodge et al., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 10 156 (1938). Validated by calculated data 24-33. To replace 34-10. See ICSD 22059, 22060, 24240, 26204, 26205 and 34457 (PDF 73-293, 73-294, 73-1731, 74-565, 74-566 and 76-694).												
Color: pinkish red, pinkish-red, blue												
Strong Lines: 2.81/X 2.78/6 2.72/6 3.44/4 1.84/4 1.94/3 2.63/3 2.26/2 1.81/2 1.72/2												
56 Lines, Wavelength to Compute Theta = 1.54056Å(Cu), I%-Type = (Unknown)												
#	d(Å)	I(v)	(hkl)	2-Theta	Theta	#	d(Å)	I(v)	(hkl)	2-Theta	Theta	
1	8.17000	4.0	(100)	10.820	5.410	29	1.75400	26.0	(402)	52.100	26.050	
2	5.26000	3.0	(101)	16.841	8.421	30	1.72200	33.0	(004)	53.143	26.572	
3	4.72000	2.0	(110)	18.785	9.392	31	1.68400	7.0	(104)	54.440	27.220	
4	4.07000	7.0	(200)	21.819	10.909	32	1.64400	17.0	(322)	55.879	27.940	
5	3.88000	7.0	(111)	22.902	11.451	33	1.61100	14.0	(313)	57.128	28.564	
6	3.51000	2.0	(201)	25.354	12.677	34	1.58700	7.0	(501)	58.073	29.037	
7	3.44000	33.0	(002)	25.879	12.939	35	1.54200	11.0	(420)	59.938	29.969	
8	3.17000	11.0	(102)	28.126	14.063	36	1.53000	11.0	(331)	60.457	30.229	
9	3.08000	16.0	(210)	28.966	14.483	37	1.50300	19.0	(214)	61.660	30.830	
10	2.81400	100.0	(211)	31.773	15.886	38	1.47400	23.0	(502)	63.011	31.505	
11	2.77800	61.0	(112)	32.196	16.098	39	1.46500	8.0	(510)	63.443	31.721	
12	2.72000	62.0	(300)	32.902	16.451	40	1.45200	25.0	(323)	64.078	32.039	
13	2.63100	27.0	(202)	34.048	17.024	41	1.45200	25.0	(304)	64.078	32.039	
14	2.52800	7.0	(301)	35.480	17.740	42	1.43300	18.0	(511)	65.031	32.516	
15	2.29600	10.0	(212)	39.204	19.602	43	1.40700	8.0	(422)	66.386	33.193	
16	2.26200	25.0	(310)	39.818	19.909	44	1.40700	8.0	(413)	66.386	33.193	
17	2.22800	3.0	(221)	40.452	20.226	45	1.34800	6.0	(512)	69.699	34.850	
18	2.14800	13.0	(311)	42.029	21.014	46	1.31600	11.0	(404)	71.651	35.826	
19	2.13400	5.0	(302)	42.318	21.159	47	1.31600	11.0	(431)	71.651	35.826	
20	2.06500	11.0	(113)	43.804	21.902	48	1.30600	9.0	(205)	72.286	36.143	
21	2.04000	3.0	(400)	44.369	22.184	49	1.30600	9.0	(520)	72.286	36.143	
22	2.00000	8.0	(203)	45.305	22.652	50	1.28000	15.0	(423)	73.995	36.998	
23	1.94300	43.0	(222)	46.711	23.356	51	1.26500	7.0	(324)	75.022	37.511	
24	1.89000	24.0	(312)	48.103	24.051	52	1.26500	7.0	(602)	75.022	37.511	
25	1.87100	9.0	(320)	48.623	24.311	53	1.25700	20.0	(215)	75.583	37.792	
26	1.84100	61.0	(213)	49.468	24.734	54	1.24900	2.0	(432)	76.154	38.077	
27	1.80600	31.0	(321)	50.493	25.246	55	1.23500	25.0	(513)	77.175	38.587	
28	1.78000	19.0	(410)	51.283	25.642	56	1.22100	21.0	(522)	78.227	39.114	

Figura 1.3 Tarjeta PDF de la hidroxiapatita con las principales reflexiones e intensidades relativas por difracción de rayos X.

La hidroxiapatita es un buen material para emplearse en la sustitución de tejidos duros debido a que sus propiedades químicas y cristalográficas son semejantes a las propiedades de huesos y dientes humanos. De hecho, la hidroxiapatita es el principal componente mineral de éstos por lo que se presenta como un material con grandes aplicaciones clínicas principalmente en el campo de la ortopedia. Por ser una cerámica bioactiva favorece el crecimiento óseo en su superficie, pero su aplicación se restringe a regiones de poco esfuerzo del esqueleto debido a su menor resistencia y a la baja dureza del material [5,7,8,14,16].

1.3.2 WHITLOCKITA

Durante la formación de fosfatos de calcio se presentan algunas fases metaestables. Una de estas fases tiene la estructura del mineral de whitlockita, cuya composición es $\text{Ca}_{10}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_6$ si está libre de otros iones y posee una razón $\text{Ca/P} = 1.43$. La whitlockita mineral se encuentra en cálculos renales, cálculos dentales y esmalte dental [18].

Cabe aclarar que cuando el β -TCP se prepara a 900°C presenta un defecto en su estequiometría y adopta la de whitlockita. Es por esto que en la literatura algunos autores lo denominan β -whitlockita. En este trabajo solo se utiliza el término para la fase original [18,20].

Cuando se trabaja en disolución, bajo ciertas condiciones se obtiene un precipitado de fosfato de calcio amorfo, que requiere mucho tiempo antes de transformarse en otro de los compuestos cristalinos. Este fosfato de calcio amorfo es una whitlockita muy finamente dispersada.

La presencia de iones Mg^{2+} en la disolución acuosa estabiliza la estructura de whitlockita y provoca su formación preferentemente sobre los otros fosfatos de calcio. La whitlockita preparada por precipitación con presencia de iones Mg^{2+} a temperaturas por debajo de 100°C tiene la fórmula: $\text{Ca}_9(\text{Ca}_{1-X}\text{Mg}_X)(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_6$.

Al prepararla bajo condiciones hidrotermales se encontró que los productos en intervalo de 200°C a 1000°C concuerdan con esta fórmula en $X=1$. Así mismo, en las reacciones de estado sólido a temperaturas cercanas a 700°C la whitlockita es el único fosfato de calcio que incorpora iones Mg^{2+} y sigue la misma fórmula para la composición y el contenido de elementos [18,19].

La figura 1.4 muestra la estructura atómica simulada de la whitlockita, proyectada desde el eje c . Las posiciones base para los diferentes átomos dentro de la celda se encuentran en la tabla 1.5.

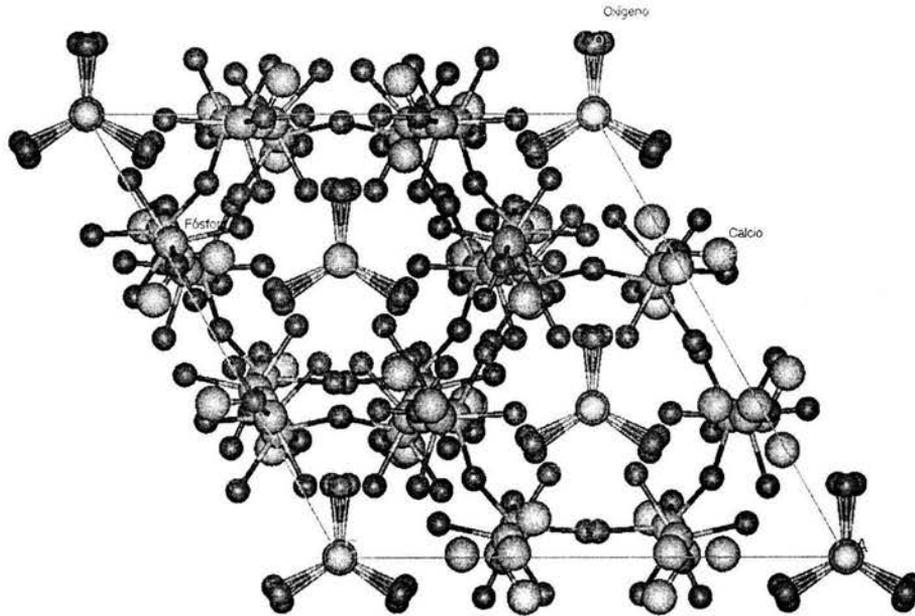


Figura 1.4 Estructura de la whitlockita proyectada en el eje c .

Tabla 1.5
Posiciones base de los elementos en la whitlockita.

Átomo	Coordenadas (x,y,z)			Ocupancia
Ca1	2.500	0.062	21.015	1
Ca2	3.463	-0.146	28.520	1
Ca3	2.583	0.105	24.997	1
Ca4	0.000	0.000	30.146	1
Mg	0.000	0.000	0.0000	1
P1	2.832	-0.162	31.972	1
P2	3.132	-0.186	35.928	1
P3	0.000	0.000	27.248	1
P4	0.000	0.000	27.538	1
O1	2.440	-0.469	30.651	1
O2	2.197	1.125	32.606	1
O3	2.441	-1.395	32.925	1
O4	4.374	-0.028	32.272	1

Tabla 1.5 (Continuación)
Posiciones base de los elementos en la whitlockita.

Átomo	Coordenadas (x,y,z)			Ocupancia
O5	3.570	-1.571	35.433	1
O6	3.720	0.987	35.159	1
O7	1.592	-0.110	35.775	1
O8	3.590	-0.057	0.2970	1
O9	-0.172	1.451	27.538	1
O10	0.000	0.000	29.616	1
O11	0.000	0.000	25.727	1
O12	-0.001	1.42	27.824	1

La cerámica de whitlockita difiere con la de hidroxiapatita en dos aspectos importantes: la razón Ca/P y la estructura cristalográfica. Estos factores producen una diferencia en el comportamiento de degradación del material [21,22].

Los parámetros cristalográficos de la whitlockita son los siguientes:

Fórmula: $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$

Red: Trigonal (hexagonal), tres fórmulas por celda unitaria

Parámetros de red: $a_1=a_2=1.035$ nm, $c=3.7085$ nm

Grupo espacial: R3c (No. 161)

En la figura 1.5 se observa la tabla número 161 de las Tablas Internacionales de Cristalografía que corresponde a la whitlockita. Los elementos característicos de este sistema cristalino son:

- Sistema cristalino: Trigonal
- Grupo puntual: 3m
- Grupo espacial notación Hermann-Mauguin: R3c
- Grupo espacial notación Schoenflies: C^6_{3v}

En la figura 1.6 se presenta la tabla con las principales reflexiones de whitlockita en DRX.

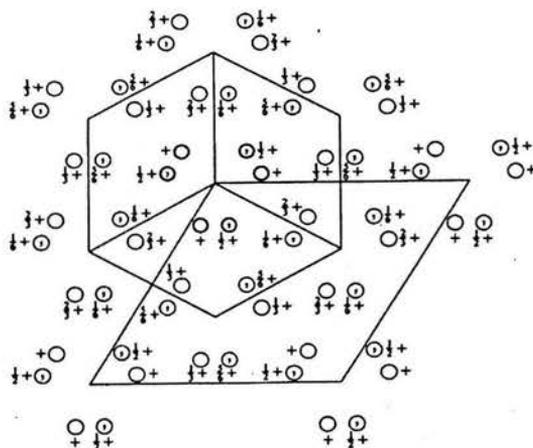
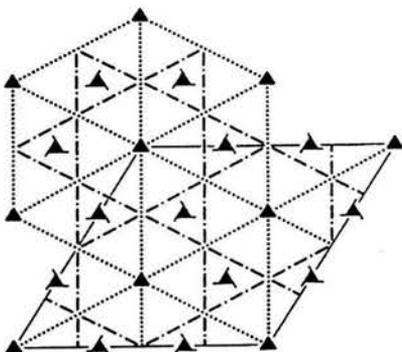
$R\bar{3}c$ C_{3v}^6 $3m$

Trigonal

No. 161

 $R\bar{3}c$ Patterson symmetry $R\bar{3}m$

HEXAGONAL AXES

Origin on $3c$ Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq \frac{1}{2}; x \leq (1+y)/2; y \leq \min(1-x, (1+x)/2)$

Vertices $0,0,0$ $\frac{1}{2},0,0$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $0,\frac{1}{2},0$
 $0,0,\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$

Symmetry operations

For $(0,0,0)+$ set

(1) 1 (2) $3^+ 0,0,z$ (3) $3^- 0,0,z$
 (4) $c x,x,z$ (5) $c x,2x,z$ (6) $c 2x,x,z$

For $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})+$ set

(1) $t(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ (2) $3^+(0,0,\frac{1}{2}) \frac{1}{2},\frac{1}{2},z$ (3) $3^-(0,0,\frac{1}{2}) \frac{1}{2},0,z$
 (4) $g(\frac{1}{2},-\frac{1}{2},\frac{1}{2}) x+\frac{1}{2},x,z$ (5) $g(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}) x,2x-\frac{1}{2},z$ (6) $g(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}) 2x,x,z$

For $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})+$ set

(1) $t(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ (2) $3^+(0,0,\frac{1}{2}) 0,\frac{1}{2},z$ (3) $3^-(0,0,\frac{1}{2}) \frac{1}{2},\frac{1}{2},z$
 (4) $g(-\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}) x+\frac{1}{2},x,z$ (5) $g(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}) x,2x,z$ (6) $g(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}) 2x-\frac{1}{2},x,z$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; $t(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$; (2); (4)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

(0,0,0)+ $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})+$ $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})+$
 18 b 1 (1) x,y,z (2) $y,x-y,z$ (3) $x+y,x,z$
 (4) $y,x,z+\frac{1}{2}$ (5) $x+y,y,z+\frac{1}{2}$ (6) $x,x-y,z+\frac{1}{2}$

Reflection conditions

General:

hkl : $-h+k+l=3n$
 $hki0$: $-h+k=3n$
 $hh\bar{2}hl$: $l=3n$
 $h\bar{h}0l$: $h+l=3n, l=2n$
 $000l$: $l=6n$
 $h\bar{h}00$: $h=3n$

Special: as above, plus

 hkl : $l=2n$ 6 a 3. $0,0,z$ $0,0,z+\frac{1}{2}$

Symmetry of special projections

Along $[001]$ $p\bar{3}1m$ $a'=\frac{1}{2}(2a+b)$ $b'=\frac{1}{2}(-a+b)$ Origin at $0,0,z$ Along $[100]$ $p1$ $a'=\frac{1}{2}(2a+4b+c)$ Origin at $x,0,0$ $b'=\frac{1}{2}(-a-2b+c)$ Along $[210]$ $p1g1$ $a'=\frac{1}{2}b$ $b'=\frac{1}{2}c$ Origin at $x,\frac{1}{2}x,0$

Maximal non-isomorphic subgroups

I [2] $R\bar{3}1(R\bar{3})$ (1;2;3)+
 [3] $R1c(Cc)$ (1;4)+
 [3] $R1c(Cc)$ (1;5)+
 [3] $R1c(Cc)$ (1;6)+

IIa [3] $P3c1$ 1;2;3;4;5;6

IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [5] $R3c(a'=-a, b'=-b, c'=5c)$; [4] $R3c(a'=-2a, b'=-2b)$

Minimal non-isomorphic supergroups

I [2] $R\bar{3}c$; [4] $P\bar{4}3n$; [4] $F\bar{4}3c$; [4] $I\bar{4}3d$ II [2] $R3m(a'=-a, b'=-b, 2c'=c)$; [3] $P31c(3a'=2a+b, 3b'=-a+b, 3c'=c)$

Figura 1.5 Parámetros del grupo espacial 161 de las Tablas Internacionales de Cristalografía al que corresponde la whitlockita.

PDF#42-0578(Deleted): QM=Calculated(C); d=Calculated; I=Calculated											PDF Card
Whitlockite, syn											
Ca ₁₈ Mg ₂ H ₂ (P O ₄) ₁₄											
Radiation=CuKa				Lambda=1.5418				Filter=			
Calibration=				2T=10.954-45.693				I/Ic(RIR)=			
Ref: Majling, J., Raninec, S., Durovic, S.											
Calc. Powder Diff. Patterns for Anhydrous Phos. (1979)											
Rhombohedral - Powder Diffraction, R3c (161)						Z=3		mp=			
CELL: 10.35 x 10.35 x 37.085 <90.0 x 90.0 x 120.0>						P.S=hR92 (?)					
Density(c)=3.043		Density(m)=3.120		Mwt=2101.67		Vol=3440.41		F(30)=999.9(.0002,32/0)			
Ref: Gopal, R., Calvo, C., Ito, J., Sabine, W.											
Can. J. Chem., v52 p1155 (1974)											
NOTE: Deleted by 13-404, calculated confirms experimental, MTG 5/92.											
Strong Lines: 2.86/X 2.59/7 3.18/6 5.18/5 3.43/4 2.74/2 2.18/2 2.02/2 2.50/2 2.15/2											
49 Lines, Wavelength to Compute Theta = 1.54056Å(Cu), I%-Type = Peak Height											
#	d(Å)	I(v)	(h k l)	2-Theta	Theta	#	d(Å)	I(v)	(h k l)	2-Theta	Theta
1	8.07000	3.0	(1 0 -2)	10.954	5.477	26	2.50130	18.0	(2 1 10)	35.872	17.936
2	6.44420	6.0	(1 0 4)	13.730	6.865	27	2.48040	5.0	(3 1 -1)	36.184	18.092
3	6.18080	0.0	(0 0 6)	14.318	7.159	28	2.40120	5.0	(3 1 -4)	37.421	18.711
4	5.17500	25.0	(1 1 0)	17.120	8.560	29	2.38970	8.0	(2 1 -11)	37.608	18.804
5	4.77360	1.0	(1 1 3)	18.572	9.286	30	2.38680	10.0	(2 2 6)	37.656	18.828
6	4.35620	3.0	(2 0 2)	20.370	10.185	31	2.35710	6.0	(3 1 5)	38.148	19.074
7	4.11760	1.0	(1 0 -8)	21.564	10.782	32	2.28040	1.0	(2 0 14)	39.484	19.742
8	4.03500	11.0	(2 0 -4)	22.011	11.005	33	2.24400	9.0	(1 0 16)	40.151	20.076
9	3.96790	2.0	(1 1 6)	22.388	11.194	34	2.23080	5.0	(1 1 15)	40.399	20.200
10	3.42680	33.0	(1 0 10)	25.980	12.990	35	2.22470	3.0	(4 0 -2)	40.515	20.258
11	3.37380	4.0	(2 1 1)	26.395	13.198	36	2.19130	1.0	(2 2 9)	41.160	20.580
12	3.33270	9.0	(2 1 -2)	26.727	13.363	37	2.18210	7.0	(2 1 13)	41.342	20.671
13	3.22350	5.0	(1 1 9)	27.650	13.825	38	2.17810	25.0	(4 0 4)	41.421	20.711
14	3.22210	5.0	(2 0 8)	27.662	13.831	39	2.14810	21.0	(3 0 -12)	42.027	21.013
15	3.18200	50.0	(2 1 4)	28.018	14.009	40	2.08680	4.0	(2 1 -14)	43.323	21.661
16	3.09040	2.0	(0 0 12)	28.866	14.433	41	2.06500	3.0	(3 1 -10)	43.804	21.902
17	3.08160	1.0	(2 1 -5)	28.950	14.475	42	2.06030	6.0	(0 0 18)	43.909	21.954
18	2.98780	12.0	(3 0 0)	29.880	14.940	43	2.05880	6.0	(2 0 -16)	43.942	21.971
19	2.85720	100.0	(2 0 -10)	31.280	15.640	44	2.05320	6.0	(3 2 1)	44.068	22.034
20	2.73520	21.0	(2 1 -8)	32.714	16.357	45	2.04380	6.0	(3 2 -2)	44.282	22.141
21	2.69000	10.0	(3 0 6)	33.279	16.640	46	2.01750	24.0	(4 0 -8)	44.890	22.445
22	2.65330	5.0	(1 1 12)	33.753	16.877	47	2.00750	7.0	(3 2 4)	45.126	22.563
23	2.58750	81.0	(2 2 0)	34.638	17.319	48	2.00080	3.0	(3 1 11)	45.286	22.643
24	2.54030	7.0	(1 0 -14)	35.303	17.651	49	1.98390	12.0	(2 2 12)	45.693	22.847
25	2.53260	8.0	(2 2 3)	35.414	17.707						

Figura 1.6 Tarjeta PDF de la whitlockita con las principales reflexiones e intensidades relativas por difracción de rayos X.

1.4 EL MÉTODO HIDROTHERMAL

La hidroxiapatita sintética puede obtenerse por varios métodos, y sus características, cantidad y propiedades dependen de cual de ellos se utilice. Cada uno con sus respectivas ventajas y desventajas, como se exponen en la tabla 1.6. Actualmente se consideran tres métodos de síntesis como los principales: en estado sólido, proceso húmedo (por precipitación o hidrólisis) y proceso hidrotermal [23,24,25]. Este último se utilizó para la obtención del material de estudio.

Tabla 1.6
Métodos de preparación de hidroxiapatita [15,23].

Método	Ventajas	Desventajas
Método seco	-Método convencional de reacción en estado sólido a alta temperatura. -Útil para procesar polvos cerámicos y para estudiar la estabilidad de fases.	-El producto es de forma irregular y composición heterogénea. -La reacción se limita por los coeficientes de difusión en sólidos.
Por vía húmeda	-Relativamente fácil de manejar. -Las reacciones son en disolución acuosa y a bajas temperaturas (precipitación o hidrólisis). -Los polvos obtenidos poseen gran área superficial y partícula de tamaño fino.	-El producto es poco cristalino, de composición no homogénea y forma irregular. -Depende de factores como el pH, tiempo de envejecimiento, temperatura, tipo y concentración de los reactivos y la presencia de otros iones.
Proceso hidrotermal	-El producto tiene morfología y composición controladas, tamaño de partícula pequeño, alta pureza, homogeneidad y alta cristalinidad. -Es de bajo costo.	-Emplea temperaturas mayores de 100° C y presión por arriba de la atmosférica. -El producto requiere tratamiento térmico para llegar a la fase cerámica
De sales fundidas	-El crecimiento es a partir de una mezcla de sales fundidas, en proporción estequiométrica, a altas temperaturas.	-Los cristales son deformados por los gradientes de temperatura durante el crecimiento.
Crecimiento en flujo	-Excelente si se parte de flujos de CaF_2 , CaCl_2 y Ca(OH)_2 pues reduce la temperatura del anterior y sus efectos.	-Difícil de trabajar.
Sol-gel	-Los materiales de sol-gel pueden ser tanto de naturaleza orgánica como inorgánica.	-Tiene aplicaciones muy especializadas. -La cantidad de cerámica obtenida es muy pequeña.

El método hidrotermal es importante en la síntesis de polvos cerámicos debido a los efectos del fluido hidrotermal sobre los materiales sólidos [24,25]. Se le llama reacción hidrotermal a la que ocurre a temperaturas mayores de 100° C y presiones arriba de 1 atmósfera, en disoluciones acuosas y en un sistema cerrado. Fluido hidrotermal son las disoluciones, vapor y fluidos supercríticos con altas temperaturas y presiones. En la naturaleza este tipo de reacciones juega un papel importante en la existencia y formación de muchos minerales, debido a la acción que establece sobre los sólidos. Esta acción se clasifica según el grado de la interacción, física o química, que se presente [23] en cuatro formas:

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

Por sus características, este proceso puede ser usado en vez de técnicas de disolución, pues involucra alta energía, procesamiento acelerado y mejor acceso al equilibrio, por lo que se obtiene un producto bien cristalizado [23,26].

Por todo lo anterior se considera como un método conveniente para preparar polvos finos, cristalinos, de composición, tamaño y forma controlados, características importantes para una cerámica [23,24,25].

2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

A continuación se presentan de forma general los principios de la difracción de rayos X (DRX), la microscopía óptica (MO), la microscopía electrónica de barrido (MEB), la microscopía electrónica de transmisión (MET) y el microanálisis (EDS), técnicas empleadas en la realización de este trabajo.

2.1 LOS SISTEMAS CRISTALINOS HEXAGONAL Y TRIGONAL (ROMBOEDRAL)

La característica principal de un cristal es la regularidad y repetición de sus átomos en celdas unitarias tridimensionales pertenecientes a una de las 14 redes de Bravais [27,28]. Estas redes a su vez pueden agruparse en siete sistemas cristalinos, de los cuales el hexagonal y el trigonal serán descritos a continuación.

Por definición el sistema hexagonal posee un eje de rotación 6 o $\bar{6}$. Inmediatamente surge la dificultad de que el eje $\bar{6}$ es equivalente a un eje impropio 3, o alternativamente a un eje de rotación 3 con plano espejo perpendicular (3/m). Es confuso que el sistema hexagonal pueda describirse por un eje de rotación 6 así como por ejes de rotación 3 en conjunto con otras operaciones. La simetría 6 o $\bar{6}$ considera que los ejes *a* y *b* están a 120° uno de otro y que *c* es perpendicular a *a* y *b*.

Además de los ejes *a* y *b* hay otra dirección *-a-b* equivalente formando también 120° respecto de *a* o de *b* que puede seleccionarse como un eje. Entonces, el sistema tiene cuatro ejes posibles. Frecuentemente se utiliza este arreglo de cuatro ejes, en particular cuando se habla de la morfología del cristal. Algunas veces se dibuja la celda unitaria de la red hexagonal como un hexágono. Esto es incorrecto. Un prisma hexagonal está formado por tres celdas unitarias. La celda unitaria hexagonal convencional, como todas las usadas para definir sistemas cristalinos, es un paralelepípedo [30].

Por otro lado, el sistema trigonal se define como aquél que posee un eje de rotación 3 o $\bar{3}$. Nuevamente se presenta la dificultad conceptual con $\bar{3}$. Para tratar el sistema trigonal como un caso especial del sistema hexagonal se considera que ambos tienen la misma relación de ejes entre sus celdas unitarias. La propuesta es la siguiente.

Considérese la simetría de la red. Se tiene una red hexagonal (notación P) con simetría 6 y que corresponde al sistema cristalino hexagonal. El otro sistema en este esquema es el llamado sistema cristalino romboedral (notación R) en el cual existe un eje 3 de simetría pero no una simetría 6. Entonces el sistema trigonal tiene dos posibles redes:

1. Cuando $a=b$, $\alpha=\beta=90^\circ$ y $\gamma=120^\circ$ la red es idéntica al caso hexagonal. El sistema tiene un eje de rotación 3 o $\bar{3}$ pero la distribución en el espacio de los puntos de la red es exactamente como en la simetría hexagonal. Puede darse que la celda trigonal con estas restricciones no sea primitiva.
2. Cuando $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma$ la red se llama romboedral (notación R). Hay tres ejes iguales inclinados en ángulos iguales uno de otro. El eje 3 o $\bar{3}$ está en la diagonal de la celda (de 000 a 111).

En esta aproximación no hay un sistema trigonal como tal, pero el número total de sistemas cristalinos sigue siendo siete. Aunque la aproximación tiene cierto mérito, hay que considerar que las actuales Tablas Internacionales toman por separado al sistema hexagonal y al trigonal, con el sistema romboedral como caso particular del segundo [30,31].

Si una red es romboedral puede ajustarse a la celda hexagonal, pero tendrá tres veces el volumen de la celda primitiva. En la figura 2.1 se presenta un método conveniente de arreglar los puntos para referir la celda romboedral en ejes hexagonales [31]. Los tres ejes iguales de la celda romboedral están dados por los vectores del origen a los puntos $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}$; $-\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}$ y

$$-\frac{1}{3}, -\frac{2}{3}, \frac{1}{3}.$$

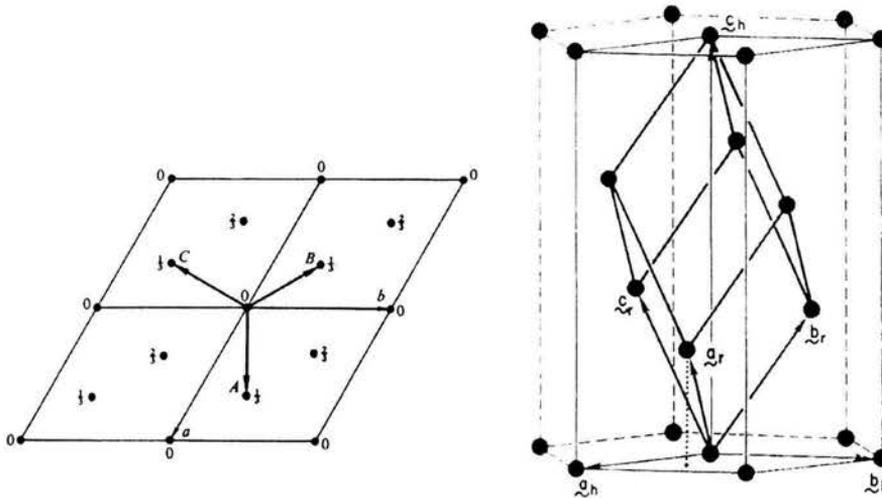


Figura 2.1 Arreglo de los puntos que relacionan la red romboedral en coordenadas hexagonales y su proyección dentro de la celda.

La notación R se usa para la celda romboedral sin importar si está especificada en ejes romboedrales o hexagonales. Por conveniencia, las relaciones entre el sistema de coordenadas romboedrales y hexagonales se escribe por medio de las matrices (2.1) y (2.2) en ambos sentidos [30].

$$\begin{bmatrix} x_r \\ y_r \\ z_r \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_h \\ y_h \\ z_h \end{bmatrix} \quad (2.1)$$

$$\begin{bmatrix} x_h \\ y_h \\ z_h \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2/3 & -1/3 & -1/3 \\ 1/3 & 1/3 & -2/3 \\ 1/3 & 1/3 & 1/3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_r \\ y_r \\ z_r \end{bmatrix} \quad (2.2)$$

Es importante mencionar que los índices de Miller (hkl) en un plano cristalino están definidos como los recíprocos de las intersecciones que el plano determina con los ejes x , y , z de los tres lados no paralelos del cubo unitario (figura 2.2a). Así mismo, los índices Miller-Bravais que se designan como ($hkil$) son hexagonales y están basados en un sistema coordenado de cuatro ejes, tres ejes básicos a_1 , a_2 y a_3 que forman 120° entre sí, y un cuarto eje c , vertical en el centro de la celda unidad (figura 2.2b) [27]. La tabla 2.1 muestra las equivalencias entre índices de Miller y de Miller Bravais para algunas direcciones.

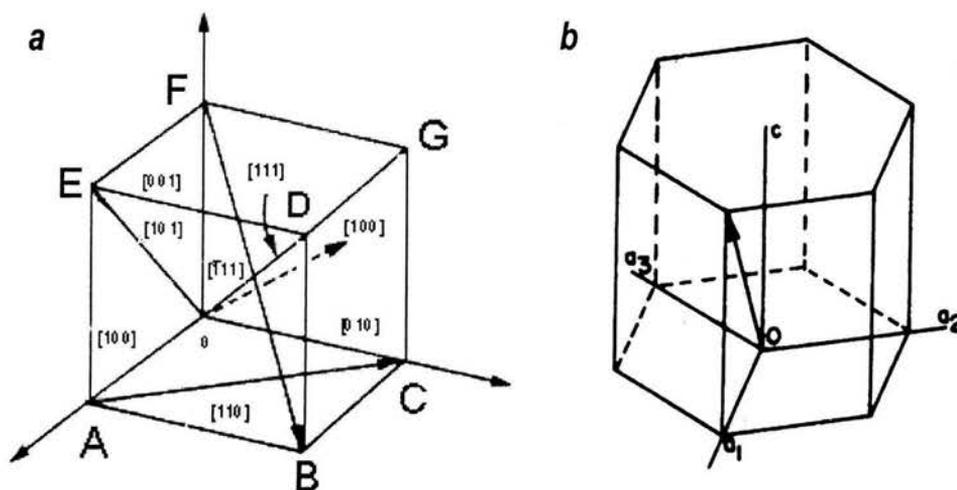


Figura 2.2 a) Direcciones de Miller para un cubo unitario. **b)** Direcciones de Miller-Bravais para un sistema hexagonal de cuatro ejes.

Tabla 2.1
Equivalencia de direcciones en coordenadas de tres y cuatro ejes [27].

Dirección en tres ejes $[uvw]$	Dirección en cuatro ejes $[uvtw]$
001	0001
100	$2\bar{1}\bar{1}0$
101	$2\bar{1}\bar{1}1$
102	$2\bar{1}\bar{1}2$
110	$11\bar{2}0$
111	$11\bar{2}1$
210	$30\bar{3}0$
201	$4\bar{2}\bar{2}1$

2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X se utiliza para investigar la estructura de la materia a nivel molecular. Probablemente la aplicación más común es determinar la posición de los átomos en los cristales. La difracción se presenta cuando se satisface la ley de Bragg, $\lambda = 2d \sin\theta$, lo que implica la variación de λ o θ durante el experimento. Existen tres principales métodos de difracción según la forma en que esas cantidades se varían: el de Laue, el de cristal rotado y el de polvos [29,32].

En el método de Laue se aplica un haz de radiación blanca a un cristal fijo. Se establece entonces el ángulo θ para los planos del cristal y los haces difractados tienen la longitud de onda particular que satisface la ley de Bragg.

En el método de cristal rotado se coloca un cristal con uno de sus ejes, o dirección cristalográfica más importante, normal a un haz monocromático de rayos X y se rodea por una película cilíndrica cuyo eje coincide con el eje de rotación del cristal. El cristal rota y por un instante el plano estará en el ángulo de Bragg, que será el adecuado para reflejar el haz monocromático incidente.

En el método de polvos, el polvo cristalino se coloca en un haz monocromático de rayos X. Cada partícula de polvo es un pequeño cristal orientado al azar con respecto al haz incidente [27,28,32]. En este trabajo el análisis por DRX se llevó a cabo por el método de polvos en el difractómetro Siemens D5000.

2.3 MICROSCOPIA ÓPTICA O DE LUZ

El microscopio óptico compuesto está formado por tres sistemas: sistema de iluminación, sistema óptico y sistema mecánico. Cuando las características de la muestra no permiten el uso de luz transmitida como fuente de iluminación los objetivos de tipo Epiplan son útiles para realizar microscopía en luz reflejada para muestras no traslúcidas, con aplanamiento de la imagen y para iluminación en campo claro [33]. En la figura 2.3 se muestran los componentes del microscopio óptico compuesto. Para este trabajo se utilizó el microscopio Zeiss Standard25.

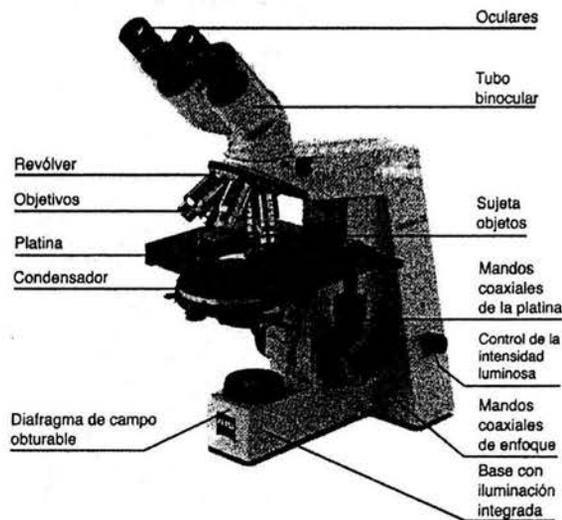


Figura 2.3 Partes que componen el microscopio óptico.

2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

El proceso físico de la formación de imágenes en el microscopio electrónico es igual que en el microscopio óptico. Por esta razón, al comprender la similitud entre ambos procesos, se hizo posible su rápido desarrollo [34,35].

Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales, como se observa en la figura 2.4.

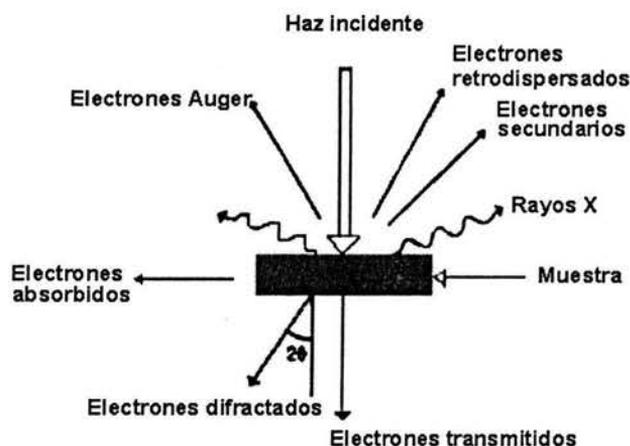


Figura 2.4 Señales producidas por la interacción del haz electrónico con la muestra.

Los electrones retrodispersados dan información sobre la superficie de la muestra y permiten obtener una imagen topográfica de ella. La intensidad de estos electrones depende del número atómico del material, permitiendo distinguir entre fases con diferente composición química. Los electrones secundarios son la señal que se emplea normalmente para obtener una imagen de la superficie de la muestra [35,36].

Los electrones Auger y los rayos X característicos dependen de la composición química de la muestra y permiten hacer un análisis químico elemental, cualitativo y cuantitativo, de una o varias regiones de ella. Los electrones absorbidos arrojan información acerca de la resistividad o conductividad eléctrica de la muestra, pues sufren choques e interacciones en el interior de la misma [34,37].

Los electrones que atraviesan la muestra proporcionan información acerca de su estructura interna, éstos son los electrones transmitidos y los electrones difractados. En el primer caso se consideran aquellos que pasan a través de la muestra sin ser desviados de su dirección incidente, mientras que los segundos si son desviados [34].

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

2.4.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El microscopio electrónico de barrido (MEB) (figura 2.5) es un instrumento muy útil para la observación y análisis de las características microestructurales, morfológicas y topográficas de materiales sólidos. Además se pueden examinar objetos a muy bajas ampliaciones y permite movimientos en los tres ejes del espacio lo mismo que las inclinaciones y los giros. Los electrones emitidos en un punto, secundarios o retrodispersados, son recolectados por los detectores apropiados para formar las imágenes [34,36,37,38].

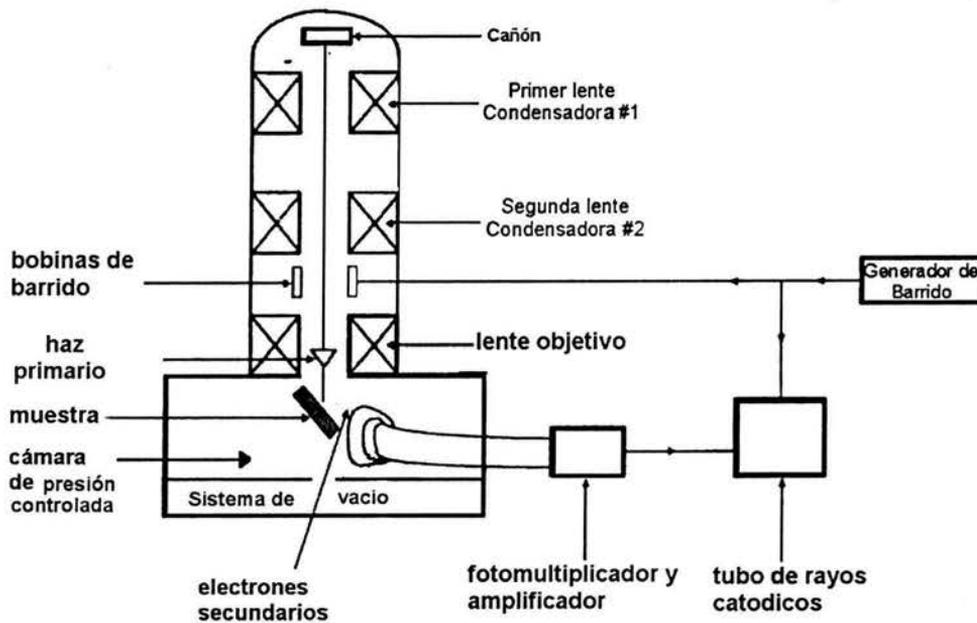


Figura 2.5 Esquema de los principales componentes de un microscopio electrónico de barrido con cámara de presión controlada.

La técnica de MEB ha sufrido modificaciones con el fin de satisfacer las necesidades que se presentan, incrementando su utilidad. Así se tiene hoy un sistema que permite trabajar en condiciones de presión controlada con las siguientes ventajas sobre los otros microscopios de barrido [34,38,39]:

- La preparación de muestras es, en general, sencilla.
- La posibilidad de visualizar muestras de gran tamaño, sin importar su espesor.

- La muestra puede no ser conductora de la corriente eléctrica.
- Se le pueden conectar varios sistemas de análisis o detección sin necesidad de adaptaciones o modificaciones al diseño del microscopio.
- Se pueden efectuar microanálisis de rayos X.

Por las ventajas que ofrece, en este trabajo se utilizó el microscopio electrónico de barrido JEOL 5600-LV.

2.4.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

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

A pesar de ser un instrumento de gran utilidad que ofrece muchas ventajas, el MET también tiene limitaciones, como son [40]:

- La dificultad de recorrer toda la muestra en el instrumento, pues al aumentar la resolución sólo se examina una parte muy pequeña, por lo que se recomienda utilizarlo después de otras técnicas y en casos ya localizados.
- Los electrones de alta energía pueden dañar la muestra según las características del material.

Las imágenes se forman de la siguiente manera. La imagen producida por la lente objetiva sirve como objeto para la lente intermedia, la cual generará una segunda imagen, que a su vez es amplificada por la lente proyectora para obtener la imagen final en la pantalla o en una placa fotográfica [34,40]. De acuerdo con la distancia a la que se coloquen las lentes, ya sea en el plano focal o en el plano imagen, se pueden obtener el patrón de difracción o la imagen de la muestra (figura 2.6).

Difracción electrónica. Con el objeto de estudiar estructuras cristalinas por medio de la interpretación de los patrones de difracción se ha desarrollado el concepto de espacio recíproco [41]. De esta forma, a toda estructura cristalina se le asocian dos redes: la de Bravais y la red recíproca. Ambas están relacionadas por las definiciones:

$$a_1^* = \frac{2\pi(a_2 \times a_3)}{V} \quad a_2^* = \frac{2\pi(a_3 \times a_1)}{V} \quad a_3^* = \frac{2\pi(a_1 \times a_2)}{V} \quad (2.3)$$

donde $V = a_1 \cdot (a_2 \times a_3)$ es el volumen de la celda unitaria.

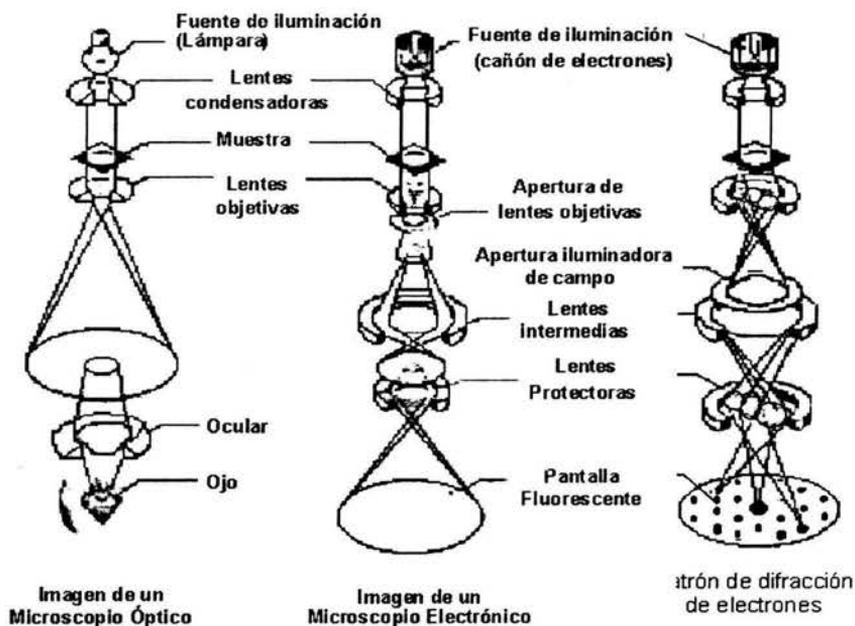


Figura 2.6 Formación de imágenes del microscopio óptico y del microscopio electrónico.

Dos propiedades fundamentales de la red recíproca son:

1. Todo vector \mathbf{g} de la red recíproca de coordenadas hkl es perpendicular a la familia de planos (hkl) de la red directa, cuyos índices de Miller son precisamente los enteros h, k, l .
2. El módulo de un vector \mathbf{g}_{hkl} de la red recíproca es inversamente proporcional a la distancia interplanar d_{hkl} .

Si \mathbf{K}_0 es el vector de onda del haz de electrones que incide sobre uno de los puntos de la red y \mathbf{K} el haz dispersado, la condición para que exista diferencia constructiva, conocida como condición de Laue, es:

$$\mathbf{K} - \mathbf{K}_0 = \mathbf{g} \quad (2.4)$$

Donde \mathbf{g} es un vector de la red recíproca.

Entonces, el patrón de difracción es una "sección" del espacio recíproco. La construcción de Ewald (figura 2.7) explica de forma sencilla esta situación. Si \mathbf{K}_0 y \mathbf{K} son, respectivamente, las direcciones incidente y dispersada, los vectores \mathbf{g} que satisfacen la condición de Laue se encuentran sobre la esfera de Ewald de radio $k = 1/\lambda$. La regla para saber las direcciones de los haces difractados se reduce entonces a buscar la intersección de la esfera

de Ewald con la red recíproca. En difracción de electrones $\lambda=0.005\text{\AA}$, por lo que la curvatura de la esfera de Ewald es muy pequeña, prácticamente un plano como se observa en la figura 2.7, y se puede registrar un conjunto grande de reflexiones que pertenecen a un plano de la red recíproca [34,41].

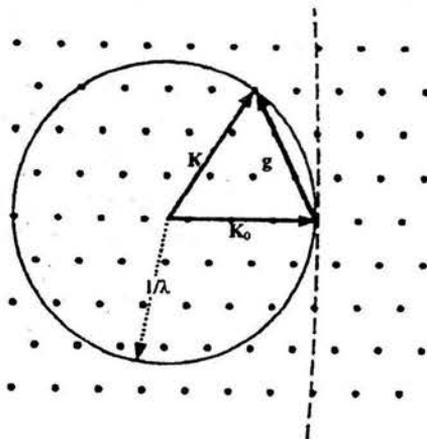


Figura 2.7 Construcción de la esfera de Ewald en el espacio recíproco.

Campo claro, campo oscuro y alta resolución. A partir del patrón de difracción de electrones de la figura 2.8 se pueden seleccionar puntos para formar una imagen. Se habla de imagen de campo claro en condición de un haz cuando se utiliza solo el haz central o transmitido para formar la imagen del objeto como en A. Para el campo oscuro en condición de un haz la imagen se forma utilizando un haz difractado y no el haz transmitido principal, como en el caso de B. Esto también se observa tomando dos puntos del patrón, que corresponde al caso de la condición de dos haces. Si son por ejemplo el transmitido y uno difractado (como en C) se obtiene la correspondiente imagen de campo claro, mientras que si se toman dos haces transmitidos (como en D) será de campo oscuro. De esta forma las imágenes de campo oscuro indican las regiones de la muestra que están contribuyendo a los diferentes haces difractados [34]. Las imágenes de alta resolución se obtienen cuando se utilizan todos los puntos del patrón de difracción, incluyendo el transmitido, para formar la imagen. Esta imagen es el resultado de la información obtenida de los “n” haces (círculo E de la figura 2.8).

Los microscopios electrónicos de transmisión utilizados en este trabajo fueron: microscopio electrónico JEOL 100CX, JEOL 4000 (LaB₆2010) y JEOL FEG2010.

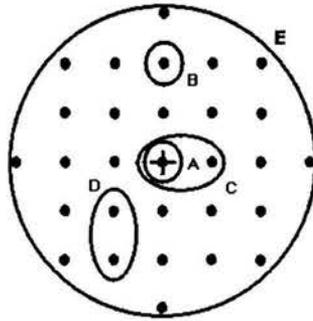


Figura 2.8 Imágenes a partir del patrón de difracción. A) Campo claro en condición de un haz. B) Campo oscuro en condición de un haz. C) Campo claro en condición de dos haces. D) Campo oscuro en condición de dos haces. E) Alta resolución.

2.5 MICROANÁLISIS POR ESPECTROMETRÍA DE ENERGÍA DISPERSADA

Un microscopio electrónico acoplado a un analizador de rayos X por dispersión de energías (EDS) es un sistema analítico diseñado para la visualización y análisis de muestras microscópicas o de características microscópicas de las muestras. La principal razón para usarlo es la información composicional que se puede obtener de la muestra, usando líneas de rayos X característicos. La muestra se analiza de forma no destructiva, y el análisis cuantitativo puede obtenerse, en la mayoría de los casos, con una precisión del 1-2% de la cantidad presente de un elemento dado, entonces se puede obtener información de la composición de una zona. Otra característica importante es la capacidad de obtener imágenes por barrido de rayos X, o mapeos, que muestran la distribución elemental en un área de interés. Esto proporciona información detallada de la composición de diferentes áreas [36,37].

Este tipo de análisis puede ser usado tanto en un microscopio electrónico de barrido como en uno de transmisión. En este trabajo se utilizaron sondas para EDS marca NORAN modelo Vantage adaptadas a cada microscopio.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 PROCESO A PARTIR DE ÓXIDO DE CALCIO Y FOSFATO ÁCIDO DE AMONIO

En el género de los invertebrados marinos existen organismos que como parte fundamental de su desarrollo realizan síntesis de carbonato de calcio para constituir su esqueleto. En la clase equinoidea, los erizos y las estrellas de mar son organismos representativos de estas cualidades. La especie taxonómica *mellita Eduardobarrosoi sp nov* (figura 3.1) comúnmente llamada estrella de mar, pertenece al género *mellita*, familia *mellitidae*, orden *Clypeasteroidea*, clase equinoideo, phylum *Echinoidermata* [42]. Se distribuye en la costa pacífico sur de México y en la costa chica del estado de Veracruz. Crece en un ambiente poco profundo y cercano a la playa, tiene forma de disco con cinco perforaciones largas (lúnulas), de coloración amarillo-café a oro ocre con verde, puede tener un diámetro de 115 mm y se compone principalmente de carbonato de calcio en fase de calcita. Sus características le brindan especial interés como precursor potencial para la obtención de fosfatos de calcio. En un estudio anterior se realizó la valoración *in vivo* de su capacidad como biomaterial [42].

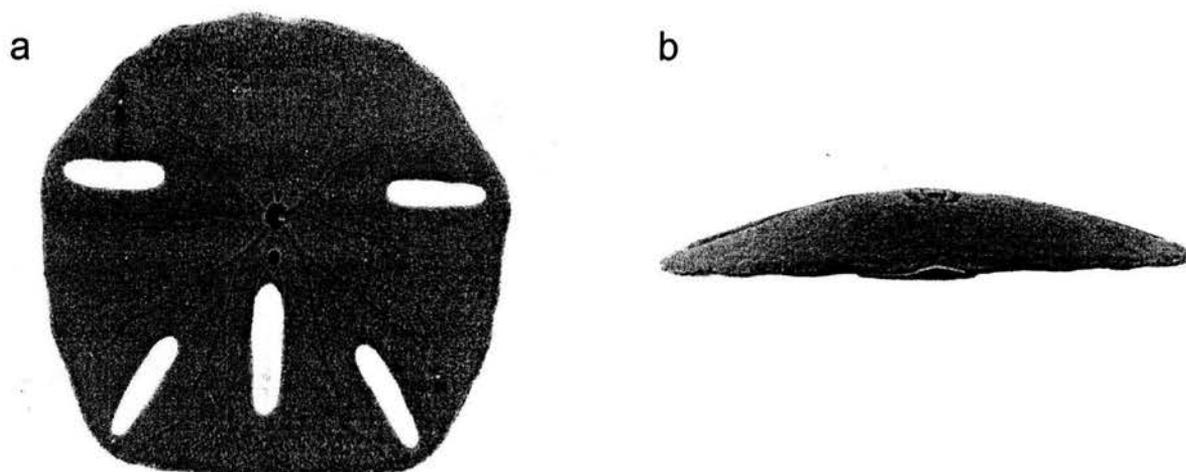


Figura 3.1 *Mellita eduardobarrosoi sp nov* a) vista dorsal b) vista lateral

La estrella de mar colectada sobre la playa norte del estado de Veracruz sin rastros de vida y expuesta a los rayos del sol se limpió con una disolución de hipoclorito de sodio al 15% por 15 días, cambiando la disolución cada cinco días. Transcurrido ese tiempo los esqueletos se lavaron con agua destilada para eliminar el hipoclorito. Cuando estuvieron secos se fracturaron en trozos grandes y se molieron en un mortero de porcelana, tamizando las partículas para obtener un tamaño uniforme. Fueron seleccionadas aquellas con tamaño de malla 20. Una vez separadas se sometieron a tratamiento térmico por espacio de 2 horas a una temperatura de 900° C para obtener óxido de calcio de acuerdo con la reacción 3.1 [42,43].



Las partículas fueron estudiadas antes y después del tratamiento por SEM, EDS y DRX para determinar su composición elemental, morfología y fase cristalina.

Fosfato ácido de amonio. A pesar de que su mayor campo de aplicación es como fertilizante por sus características nutrientes, el fosfato ácido de amonio también juega un papel importante como precursor de materiales de fosfato de calcio. Es una sal higroscópica, que sublima a altas temperaturas, tiene una alta solubilidad por lo que es adecuada para trabajar en sistemas acuosos, como es el caso de los métodos hidrotermales, aunque debe considerarse también que tiene un pH básico de 12 y puede ser un agente corrosivo. En la tabla 3.1 se muestran sus propiedades.

Tabla 3.1
Propiedades del fosfato de ácido de amonio [10].

Propiedades	Valores
Formula	(NH ₄) ₂ HPO ₄
Peso molecular	132.05 g/mol
Color y forma	Color variable desde blanco (cristal) hasta café (granular)
Densidad	912 kg/m ³
Solubilidad	58g/100ml H ₂ O
Humedad crítica relativa	82.8% (a 30° C)
Acidez equivalente a CaCO ₃	69
Indice de salinidad	29.2
Cristalografía	Sistema monoclinico
Parámetros de red	a = 10.735, b = 6.689, c = 8.000; β = 109.72
Grupo espacial	P21/c

Es bien sabido de trabajos realizados en el área de síntesis de hidroxiapatita donde emplean con buenos resultados al fosfato ácido de amonio como uno de los precursores en diversos mecanismos de reacción. El fosfato ácido de amonio empleado en este trabajo se obtuvo comercialmente de grado reactivo y se estudió por MEB y DRX.

3.1.1 CONDICIONES ESTEQUIOMÉTRICAS CON DIFERENTES INTERVALOS DE TIEMPO

De acuerdo con la ecuación 3.2 se colocaron cantidades estequiométricas de los precursores dentro de una autoclave de acero inoxidable recubierta con teflón (figura 3.2) y se hicieron reaccionar en condiciones hidrotermales a una temperatura de 210° C y presión de 2.4 MPa. Esto se repitió a diferentes intervalos de tiempo: 2, 4, 6, 8, 10 y 20 horas [43,44,45].

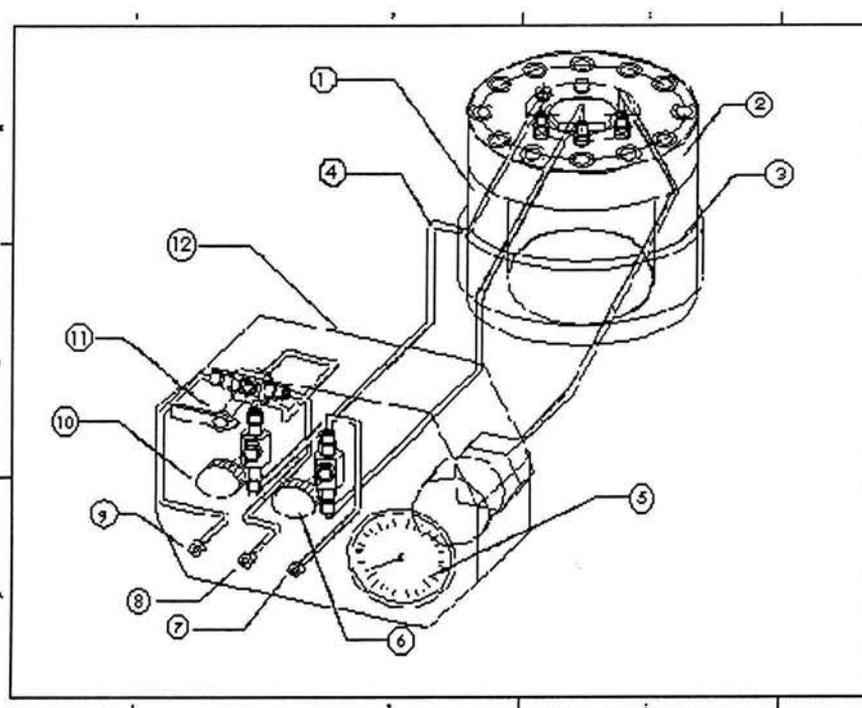
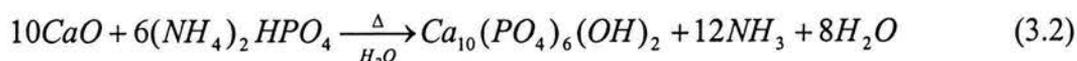


Figura 3.2 Diagrama en donde se muestran las características de la autoclave Cortest Hastolly. 1. Autoclave; 2. Tapa de autoclave; 3. Calentador eléctrico; 4. Tubbing de 1/8" de diámetro; 5. Manómetro; 6. Válvula de agua; 7. Salida de la mezcla de sustancias; 8. Entrada de sustancia no. 1; 9. Entrada de sustancia no. 2; 10. Válvula de agua; 11. Válvula de tres vías; 12. Caja de control.

Para tener una idea del comportamiento del sistema se utilizó el diagrama ternario para el equilibrio $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ (figura 3.3), donde se localizan las composiciones para las diferentes fases de fosfatos de calcio, fijando como área de interés aquella perteneciente a la hidroxiapatita [46,47,48].

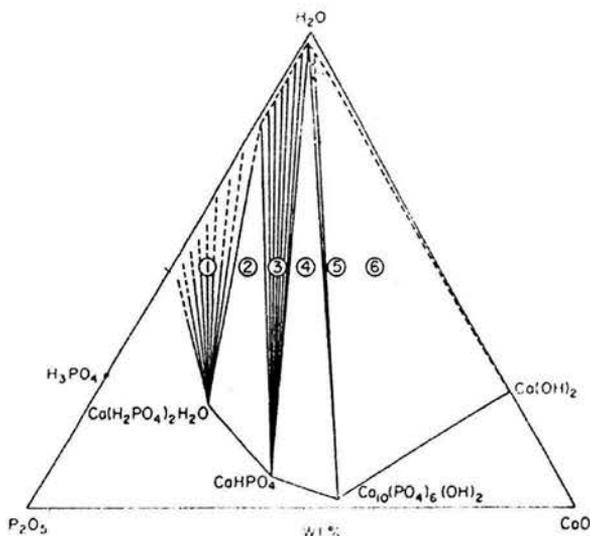


Figura 3.3 Diagrama de fases para el sistema $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ a 200°C . Se observan las regiones correspondientes a diferentes fosfatos de calcio, incluyendo la hidroxiapatita.

Transcurrido el tiempo de reacción, en cada caso, el producto obtenido fue decantado y secado a 70°C . Después se colocó en un crisol de alúmina dentro de un horno a temperatura de 1000°C por espacio de 5 horas para ser sinterizado [45,47,49]. El producto final fue caracterizado por DRX, MEB, EDS y MET.

3.1.2 CONDICIONES DE EXCESO DE PRECURSOR

A continuación se mantuvo fijo el tiempo de reacción y se variaron las concentraciones de los precursores para observar el efecto sobre el producto. Primero se mantuvo constante la cantidad de óxido de calcio, mientras que la de fosfato ácido de amonio se varió en un 10%, 20% y 30% en exceso, y se trabajó en las mismas condiciones de presión y temperatura 2.4 MPa y 210°C por 6 horas. El producto fue decantado, secado a 70°C y sinterizado a 1000°C por 5 horas.

Posteriormente se mantuvo constante el fosfato ácido de amonio y se varió la cantidad de óxido de calcio en las mismas proporciones de 10%, 20% y 30% de exceso. La reacción se llevó a cabo por 6 horas a 2.4 MPa de presión y 210° C de temperatura. De igual forma, el producto fue decantado, secado a 70° C y sinterizado a 1000° C por 5 horas.

3.2 PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA SU CARACTERIZACIÓN

Las técnicas utilizadas en la caracterización del material fueron microscopía óptica (MO), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET) y análisis elemental por dispersión de energía (EDS).

3.2.1 MUESTRAS PARA ESTUDIAR POR MO

El material obtenido se observó en el microscopio óptico ZEISS Standard25 en el modo de luz reflejada, colocándolo sobre un portamuestras de vidrio y usando un objetivo Epiplan con amplificación de 200X.

3.2.2 MUESTRAS PARA ESTUDIAR POR DRX

Para la técnica de DRX las muestras se molieron en un mortero de ágata hasta obtener un polvo muy fino, el cual se colocó en un portamuestras con ventana de aluminio y se utilizó el difractómetro SIEMENS D5000 con una corriente de 25 mA y un voltaje de 35 kV, con rayos X producidos por blanco de cobre con $\lambda = 1.5406$. El intervalo de estudio fue en grados 2θ , de 2.5° a 70°, a una velocidad de 0.5 grados/segundo.

3.2.3 MUESTRAS PARA ESTUDIAR POR MEB Y EDS

Para examinar las muestras por MEB se tomó una pequeña cantidad de polvo y se adhirió con cinta de carbón sobre un portamuestras de aluminio. Se trabajaron sin recubrir, en

el modo de bajo vacío, a una corriente de 65 mA y un voltaje de 20 kV, con señal de electrones retrodispersos, en el microscopio JEOL-5600LV.

La composición elemental se determinó con la sonda para análisis elemental por el método de energía dispersa de rayos X (EDS) marca NORAN que está adaptada al microscopio.

3.2.4 MUESTRAS PARA ESTUDIAR POR MET Y EDS

Previo a la preparación de la muestra se realizó la preparación de las rejillas donde se soporta el material para ser analizado por MET de la siguiente manera.

Se preparan 100 mL de una disolución de Butvar con 25% de cloroformo, en ella se sumerge verticalmente un portaobjetos para formar una capa delgada y homogénea la cual se deja secar. Se cortan los bordes del vidrio con una navaja y se introduce el portaobjetos lentamente en un recipiente con agua destilada para separar la película y dejarla flotando en la superficie. Las rejillas se colocan sobre la película con la cara brillante hacia abajo. Para sacarlas se utiliza un poco de papel PARAFILM y se dejan secar. Posteriormente se recubren con una película de carbón [50].

Terminadas las rejillas se tomó una pequeña porción de la muestra, se molió para obtener un tamaño de partícula muy fino y se mezcló con agua destilada hasta lograr una suspensión homogénea. Se tomó una gota de la mezcla, se colocó en la rejilla de cobre previamente preparada y se dejó secar. Después se colocaron en una evaporadora de carbón y se les depositó carbón en la superficie.

Para el análisis se utilizaron diferentes microscopios. En el JEOL 100CX la muestra se montó en un portamuestras de doble inclinación y se trabajó con un voltaje de 100 kV.

En el JEOL 4000 (LaB₆2010) la muestra se colocó en un portamuestras de inclinación sencilla y se trabajó con un voltaje de 400 kV.

Por último en el microscopio JEOL FEG2010, la rejilla se colocó en un portamuestras de doble inclinación con punta de berilio y se trabajó con un voltaje de 200 kV. El microscopio cuenta con una sonda NORAN donde se realizaron los análisis por EDS y cámara CCD para obtener imágenes de alta resolución.

4. RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en este trabajo de tesis a partir del procedimiento experimental que se detalló en la sección anterior.

Primero se presenta el estudio realizado a los precursores por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis elemental (EDS). Se estudió inicialmente la estrella, después de haberse limpiado, y posteriormente el óxido de calcio obtenido de ella por la calcinación. Se identificaron las fases presentes y se observó la diferencia entre la morfología de la estrella y del óxido. Lo mismo se realizó con el fosfato ácido de amonio, el cual tuvo que secarse previamente debido a que es higroscópico.

A continuación se hizo el estudio al producto de la reacción. Comienza con microscopía óptica (MO) para observar a escala micrométrica el polvo obtenido de la síntesis en todas las muestras, con diferentes tiempos de reacción y bajo diferentes concentraciones de fosfato ácido de amonio y óxido de calcio. Posteriormente se realizó el estudio por DRX a todas las muestras, con diferentes tiempos de reacción y con diferentes concentraciones de reactivos. En seguida la MEB y el análisis por EDS, también a todas las muestras, para conocer de forma general sus características morfológicas y químicas, así como para observar de forma general la distribución de elementos. Estos análisis se presentan en las tablas correspondientes para los casos con diferentes tiempos de reacción y cada uno de los casos de exceso. A partir de las observaciones hechas en esos estudios generales se seleccionaron los tres casos más representativos por las características de cantidad de las fases observadas en DRX y el tipo de morfología observada en MEB.

A las tres muestras seleccionadas se les estudió química y estructuralmente con MET. Se obtuvieron los patrones de difracción electrónica que corresponden a las dos fases, hidroxiapatita y whitlockita. Se presentan imágenes de campo claro y campo oscuro para ver la morfología de las partículas que conforman el polvo de las tres muestras. A cada una de las muestras seleccionadas (en condiciones estequiométricas, 30% de exceso de fosfato ácido de amonio y 30% de exceso de óxido de calcio) se les hicieron análisis con difracción electrónica para determinar la fase a la que corresponden y con EDS para saber los elementos que las componen. Finalmente se presenta el estudio por MET de alta resolución. Las imágenes fueron procesadas con la finalidad de eliminar el ruido y mejorar el contraste para observar las

características que presenta cada fase. Los resultados solo muestran dos fases, hidroxiapatita y whitlockita.

4.1 ESTUDIO DE LOS PRECURSORES

La figura 4.1 muestra el difractograma de rayos X de la estrella de mar donde se aprecia principalmente la fase calcita magnesiana, sin algún otro elemento o compuesto. En la figura 4.2 se observa el difractograma de rayos X donde se muestran el óxido de calcio y el óxido de magnesio obtenidos como resultado de tratar térmicamente la estrella. La fase de óxido de magnesio se encuentra en menor proporción y se debe al contenido de carbonato de magnesio en la estrella de mar.

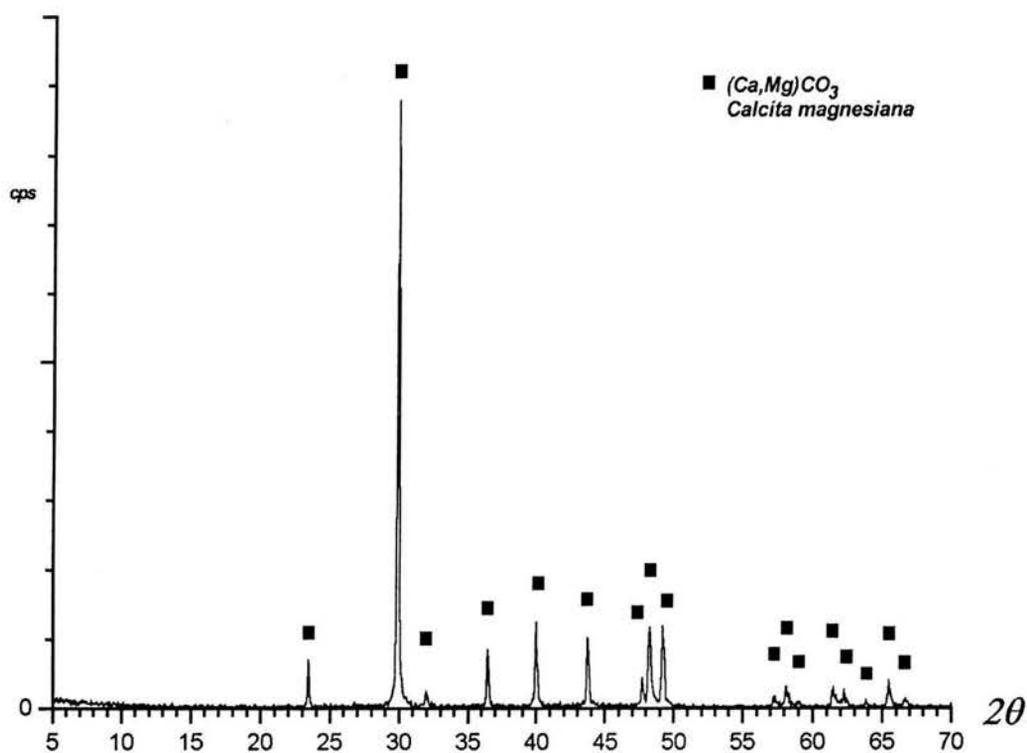


Figura 4.1 Difractograma de rayos X donde se observa la fase de calcita magnesiana (carbonato de calcio y magnesio) de la estrella de mar.

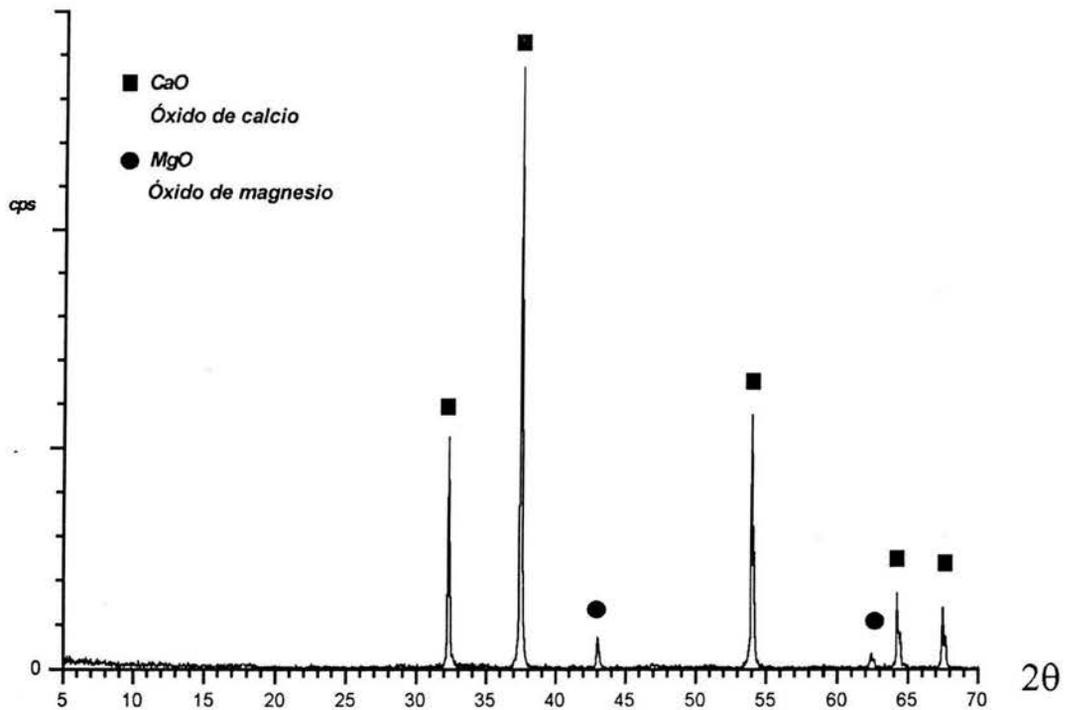


Figura 4.2 Difractograma donde se observa la fase de óxido de calcio empleado como precursor en la síntesis de hidroxiapatita y la presencia de óxido de magnesio.

Una vez que se limpió la estrella se tomó un fragmento para ser observado por MEB. En la figura 4.3 se ve la morfología de las partículas antes y después de ser tratadas térmicamente. Se puede notar que el óxido de calcio conserva el tamaño de partícula y los poros menores de la estrella. Comparando la figura 4.3c y d se nota como ha cambiado la consistencia del material. En la primera se tienen poros y material sólido, en la segunda permanecen los poros pero hay una gran cantidad de partículas que conforman el material, por lo que se vuelve suave. Al hacer el análisis por EDS se advierte que los elementos principales que constituyen al material en el caso de la estrella son calcio, magnesio, pequeñas cantidades de azufre, carbono y oxígeno, mientras que para el óxido de calcio se tiene calcio, magnesio y un poco de carbono y oxígeno. La presencia de azufre quizá se deba a las sales y el tipo de ambiente donde se encontraba la estrella, aunque fue sometida al tratamiento de limpieza pueden haber quedado residuos de arena en los poros más pequeños, sin embargo el tamaño del pico de azufre es muy reducido y podría considerarse dentro de los límites de ruido. Estos resultados concuerdan con los patrones obtenidos por DRX y los elementos son los que se esperaban, excepto por el azufre.

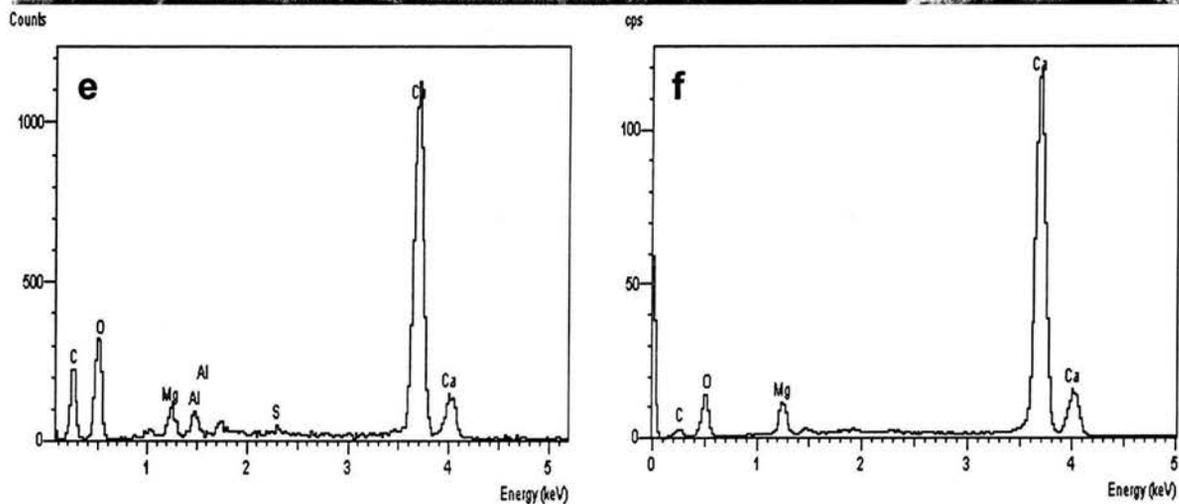
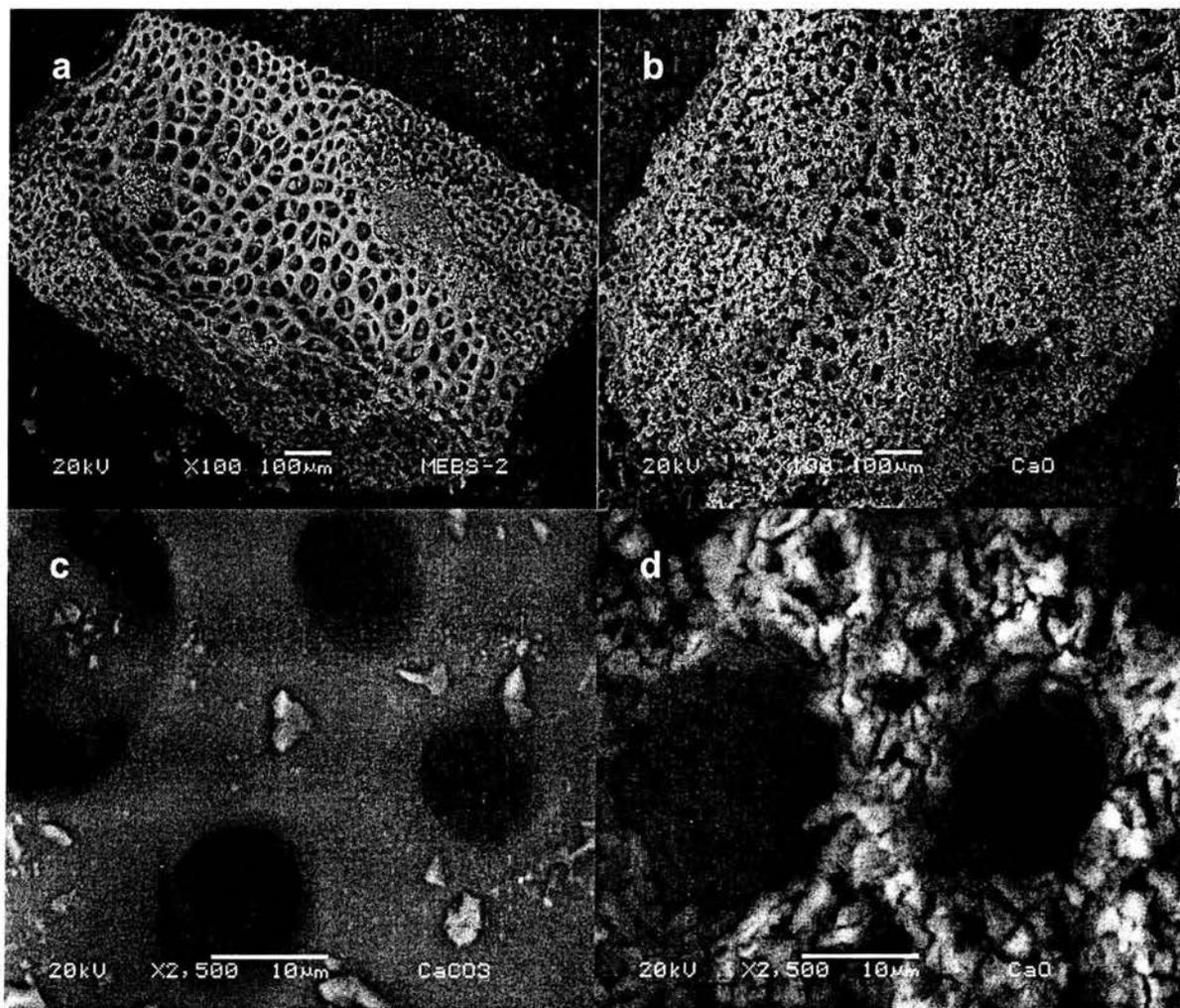


Fig. 4.3 Vista general de partículas de 1.5 mm de **(a)** estrella de mar (calcita) y **(b)** óxido de calcio. **(c)** Poros del orden de 10-30 μm característicos de los fragmentos de estrella. **(d)** Morfología del óxido de calcio. Poros del orden de 10-20 μm con forma irregular. **(e)** y **(f)** Análisis elemental por EDS de los fragmentos de estrella y del óxido de calcio respectivamente.

En la figura 4.4 se presentan las imágenes de MEB del fosfato ácido de amonio. Se observa la morfología de las partículas que tienen dimensiones arriba de 100 micras las más grandes y otras entre 50 y 100 micras, la figura 4.4b es una partícula de alrededor de 40 micras. La figura 4.4c es el espectro de DRX donde se observa que solo se presenta este material.

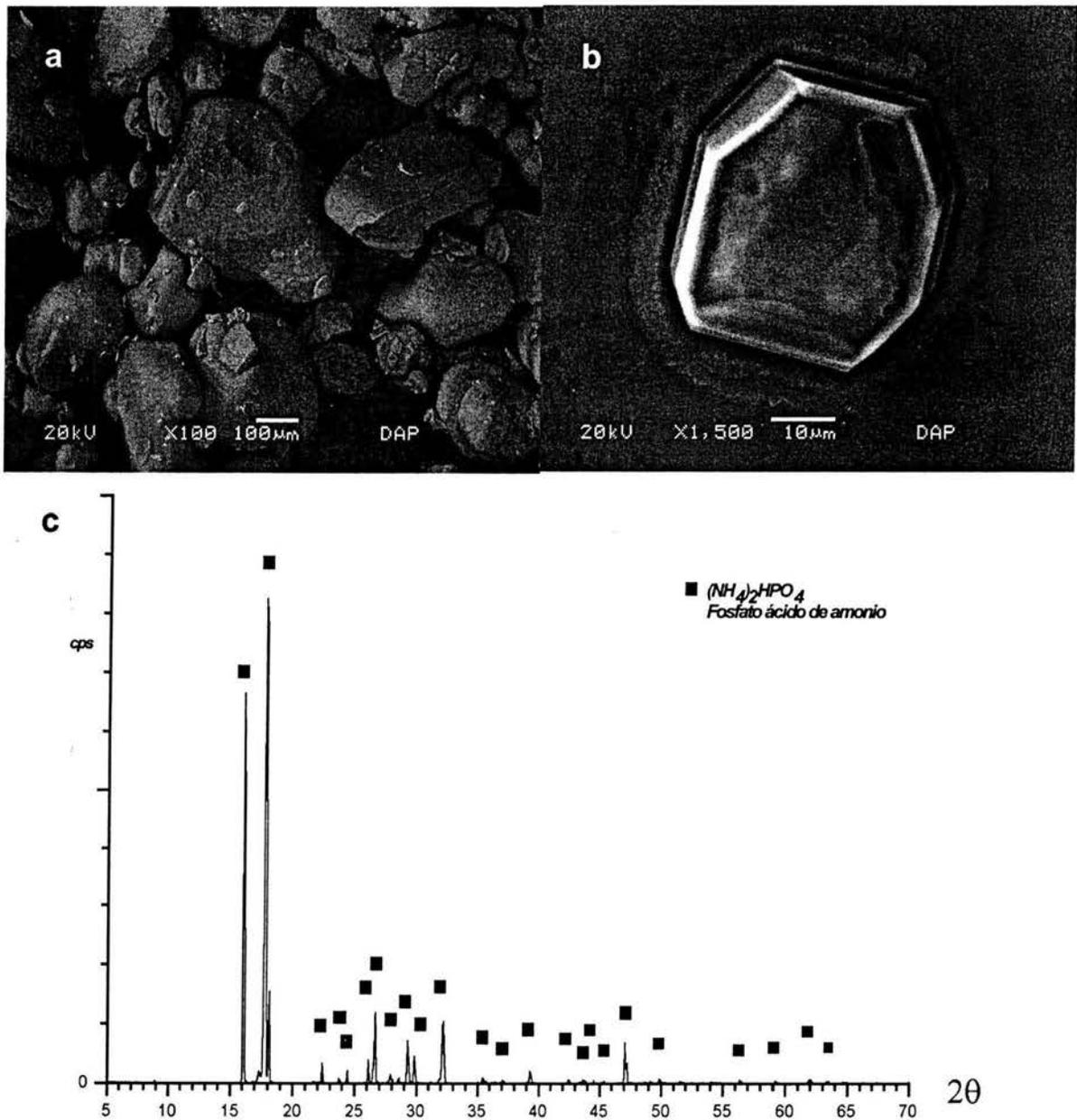


Fig. 4.4 a) Aglomerados de fosfato ácido de amonio con forma irregular. **b)** Cristal de fosfato ácido de amonio del orden de 50 μm . **c)** Difractograma donde se observa la fase de fosfato ácido de amonio empleado como precursor en la síntesis de hidroxiapatita.

4.2 ESTUDIO DEL PRODUCTO OBTENIDO

El producto de síntesis se identificó de acuerdo con la tabla 4.1 según el tiempo de reacción o el exceso en alguno de los reactivos.

Tabla 4.1
Identificación del producto de síntesis.

Diferentes tiempos de reacción		Exceso de reactivos	
2 horas	HE01S	10% de DAP	HE07S
4 horas	HE02S	20% de DAP	HE08S
6 horas	HE03S	30% de DAP	HE09S
8 horas	HE04S	10% de CaO	HE10S
10 horas	HE05S	20% de CaO	HE11S
20 horas	HE06S	30% de CaO	HE12S

4.2.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

Para tener una idea de la forma en que se presentan los productos de síntesis se utilizó la microscopía óptica o de luz (MO), la cual permite diferenciar claramente los cambios de contraste tanto en tonos de grises como en color.

La figura 4.5a presenta la vista general del material en polvo de la muestra con seis horas de reacción, observado en el modo de reflexión. En general todas las muestras se observan como un polvo blanco, excepto la muestra con 30% de exceso de óxido de calcio que presenta algunos granos de coloración azul (figura 4.5b).

En la figura 4.6 se observa con más detalle el material analizado y se aprecia un cambio de coloración por la presencia de partículas grises que va disminuyendo en cantidad al incrementarse el tiempo de reacción.

La figura 4.7a, b y c son las muestras con diferentes concentraciones de fosfato ácido de amonio y la figura 4.7d, e y f aquellas con exceso de óxido de calcio. En todos los casos se observan zonas con tonalidades más oscuras y zonas blancas. Hay que resaltar que en las muestras con 20% y 30% de exceso de fosfato ácido de amonio los granos que forman el polvo parecen compactarse en aglomerados de mayor tamaño (figura 4.7b y c)

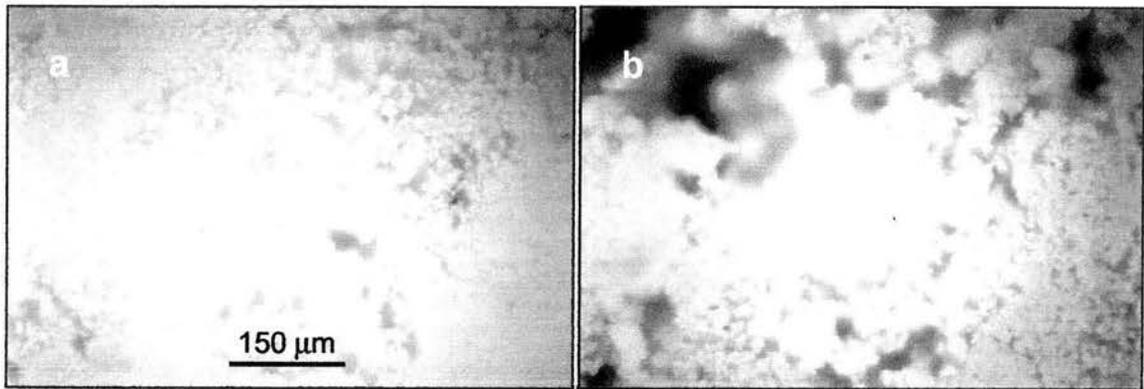


Figura 4.5 (a) Imagen característica del material en polvo obtenido (muestra con seis horas de reacción) **(b)** Partículas de coloración azul en la muestra con 30% de exceso de CaO.

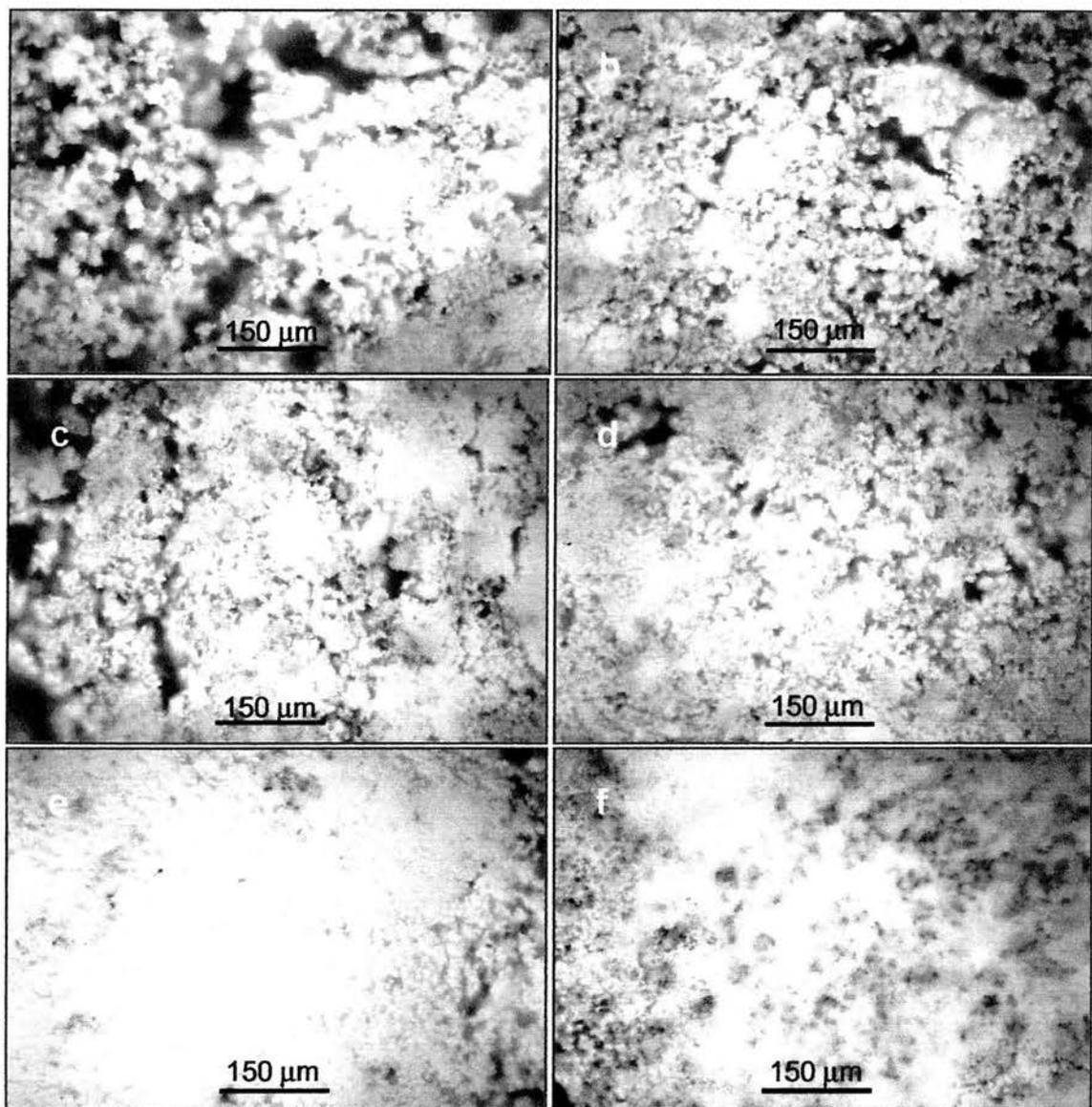


Figura 4.6 Imágenes de microscopía óptica del material en polvo obtenido. Aglomerados de partículas de coloración más oscura que van disminuyendo al aumentar el tiempo de reacción. **(a)** 2 horas, **(b)** 4 horas, **(c)** 6 horas, **(d)** 8 horas, **(e)** 10 horas y **(f)** 20 horas.

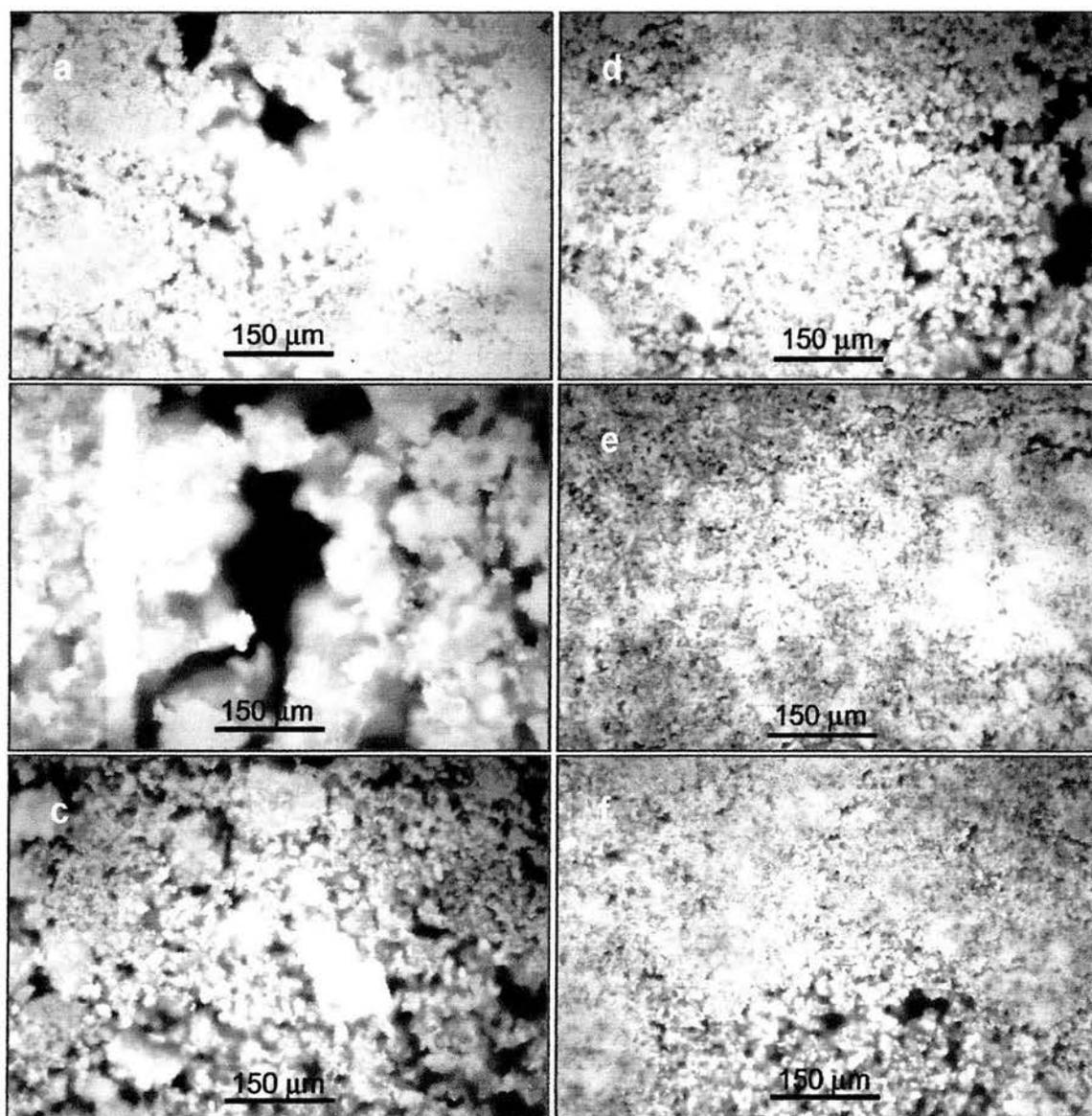


Figura 4.7 Imágenes de microscopía óptica del material en polvo obtenido bajo diferentes concentraciones de reactivos. Apariencia de las zonas oscuras en las muestras con exceso de fosfato ácido de amonio en (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% y con exceso de óxido de calcio en (d) 10%, (e) 20% y (f) 30%.

Con estos resultados de MO el siguiente paso es caracterizar la estructura que compone los polvos. Para esto se utilizó la difracción de rayos X.

4.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la figura 4.8 se presentan los difractogramas para las muestras con diferentes tiempos de reacción y que principalmente revelan las fases hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) y whitlockita ($\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$). En principio, si se observa con detenimiento, en estos difractogramas no se ve aparentemente cambio alguno en la composición de las fases desde el punto de vista cualitativo. Sin embargo, hay una variación en la intensidad de los picos de ambas fases. En 2 horas la intensidad del pico de whitlockita es mucho mayor que el de hidroxiapatita, lo mismo que a 4 horas. A partir de 6 horas el máximo de hidroxiapatita aumenta y en 8, 10 y 20 horas hay una competencia entre la intensidad de hidroxiapatita y whitlockita.

En la figura 4.9 se observan los difractogramas para el caso con 10%, 20% y 30% de exceso de fosfato ácido de amonio. Se debe notar que es muy marcado el efecto del exceso de este reactivo en el comportamiento de las fases. Al 30% de exceso la hidroxiapatita prácticamente ha desaparecido y la whitlockita se ha vuelto máxima, lo cual es un resultado importante. El efecto en la disminución y aumento de las fases es tan importante que la proporción entre los máximos de whitlockita e hidroxiapatita es de 2:1, 8:1 y 16:1 al 10%, 20% y 30% de exceso de DAP respectivamente.

En la figura 4.10 se muestra el caso con exceso de óxido de calcio en 10%, 20% y 30%. También se observa el efecto del exceso sobre la intensidad de las dos fases, sin embargo no es tan marcado como el que produce el fosfato ácido de amonio. La proporción entre los máximos de hidroxiapatita y whitlockita es de 1:1, 2.5:1 y 7:1, al 10%, 20% y 30% de exceso respectivamente. En la muestra con 30% de exceso se observa que la fase de hidroxiapatita domina sobre la de whitlockita.

En resumen, existe una variación en los porcentajes de hidroxiapatita y whitlockita en todas las muestras y no se observa alguna fase adicional. Ahora, las interrogantes que aparecen son: ¿Cuál es la morfología que presentan? ¿Cuál es su pureza? ¿Cuáles son sus características estructurales?

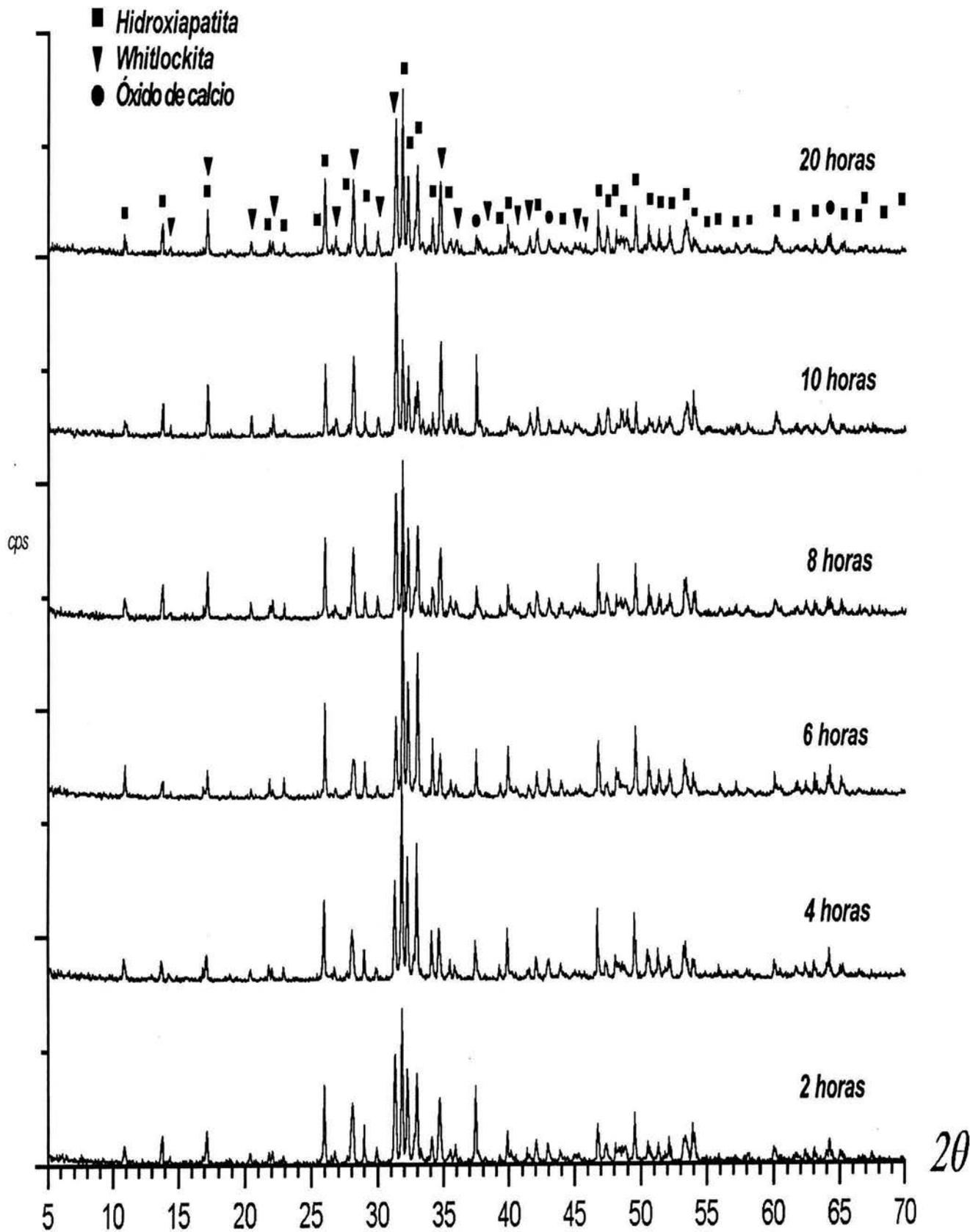


Figura 4.8 Difractogramas de rayos X donde se observa el comportamiento de las fases encontradas en las muestras con diferentes tiempos de reacción.

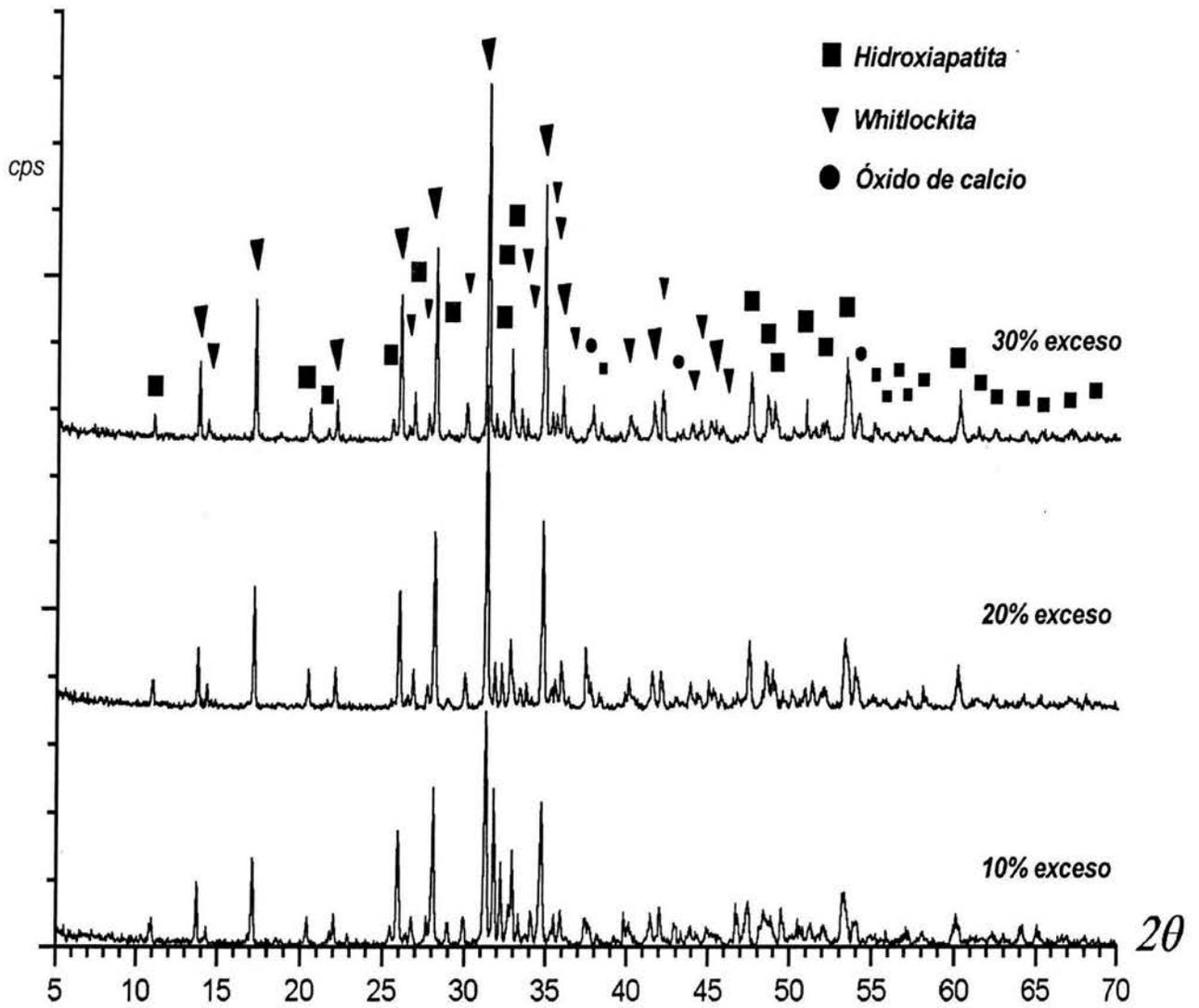


Figura 4.9 Difractogramas de rayos X que muestran el efecto de las diferentes concentraciones de fosfato ácido de amonio en las fases encontradas.

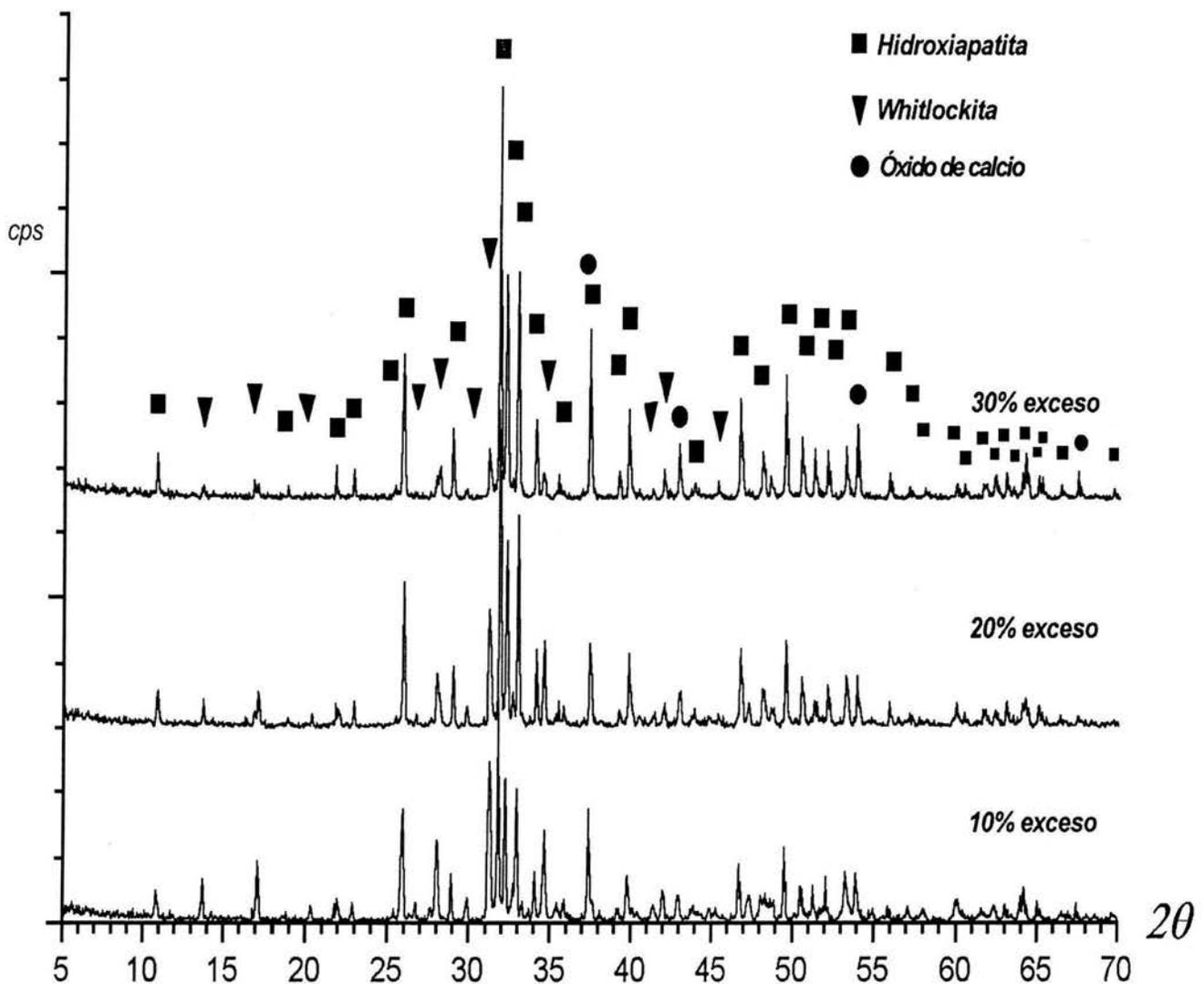


Figura 4.10 Difractogramas de rayos X que muestran el efecto del cambio de concentración de óxido de calcio en las fases encontradas.

4.2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y EDS

La morfología que se encontró se aprecia en la figura 4.11 donde aparecen imágenes de MEB para la muestra con 2, 4 6 y 8 horas de reacción. Se debe notar aquí que las figuras tienen diferente amplificación. La morfología que presentan consiste de una alta densidad de granos, en general sin forma geométrica definida si no más bien irregulares. En la figura 4.11c

se puede ver una morfología más sólida en la imagen, sin embargo en las orillas se observan aglomerados como en los otros casos.

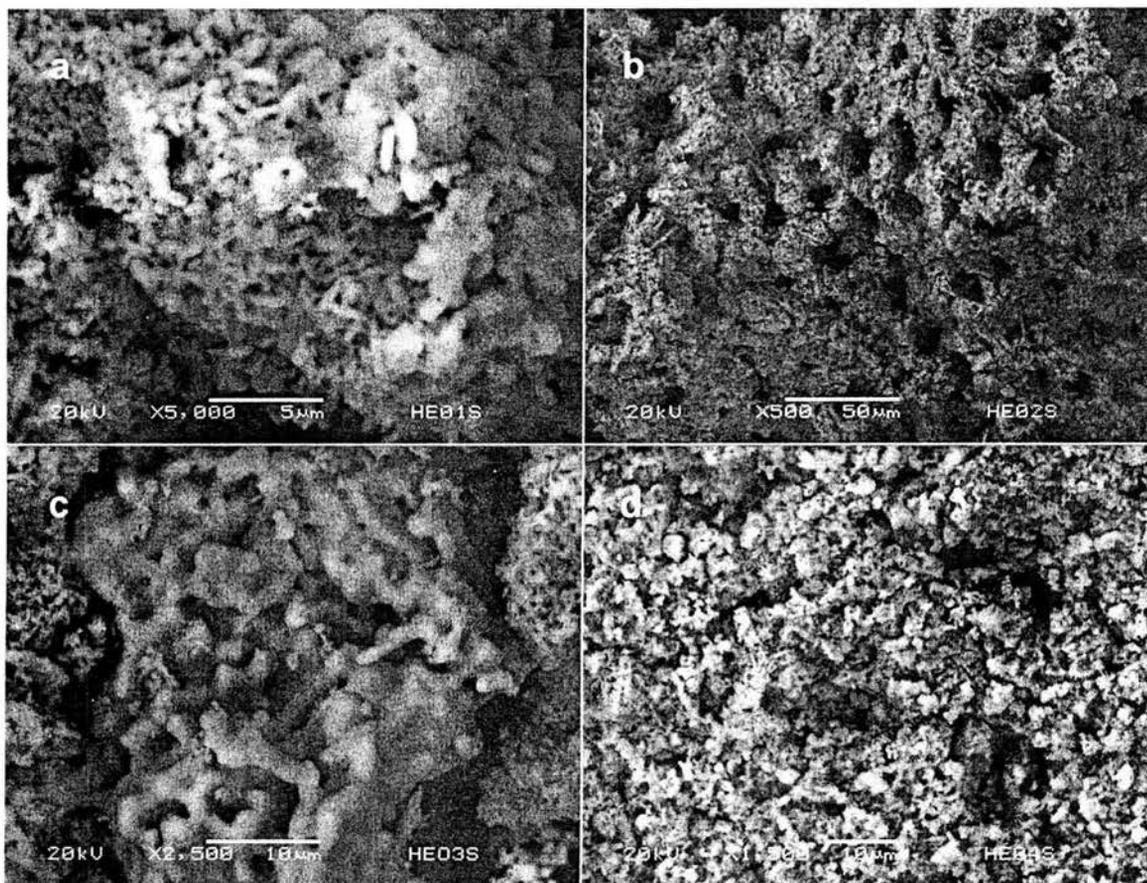


Figura 4.11 Imágenes de MEB (a) Superficie de la muestra con 2 horas de reacción. (b) Muestra con 4 horas de reacción. (c) Muestra con 6 horas de reacción. (d) Muestra con 8 horas de reacción, se observan partículas del orden de $2\ \mu\text{m}$.

En la figura 4.12 se observa la superficie para 10 y 20 horas de reacción y el espectro general de EDS que presenta los elementos en las muestras. La forma de las partículas no cambia al aumentar el tiempo de reacción, siguen siendo no geométricas aunque se observan algunas partículas en forma de plaquetas, principalmente en la figura 4.12f. Los elementos que componen la muestra son calcio, fósforo, magnesio, oxígeno y carbono.

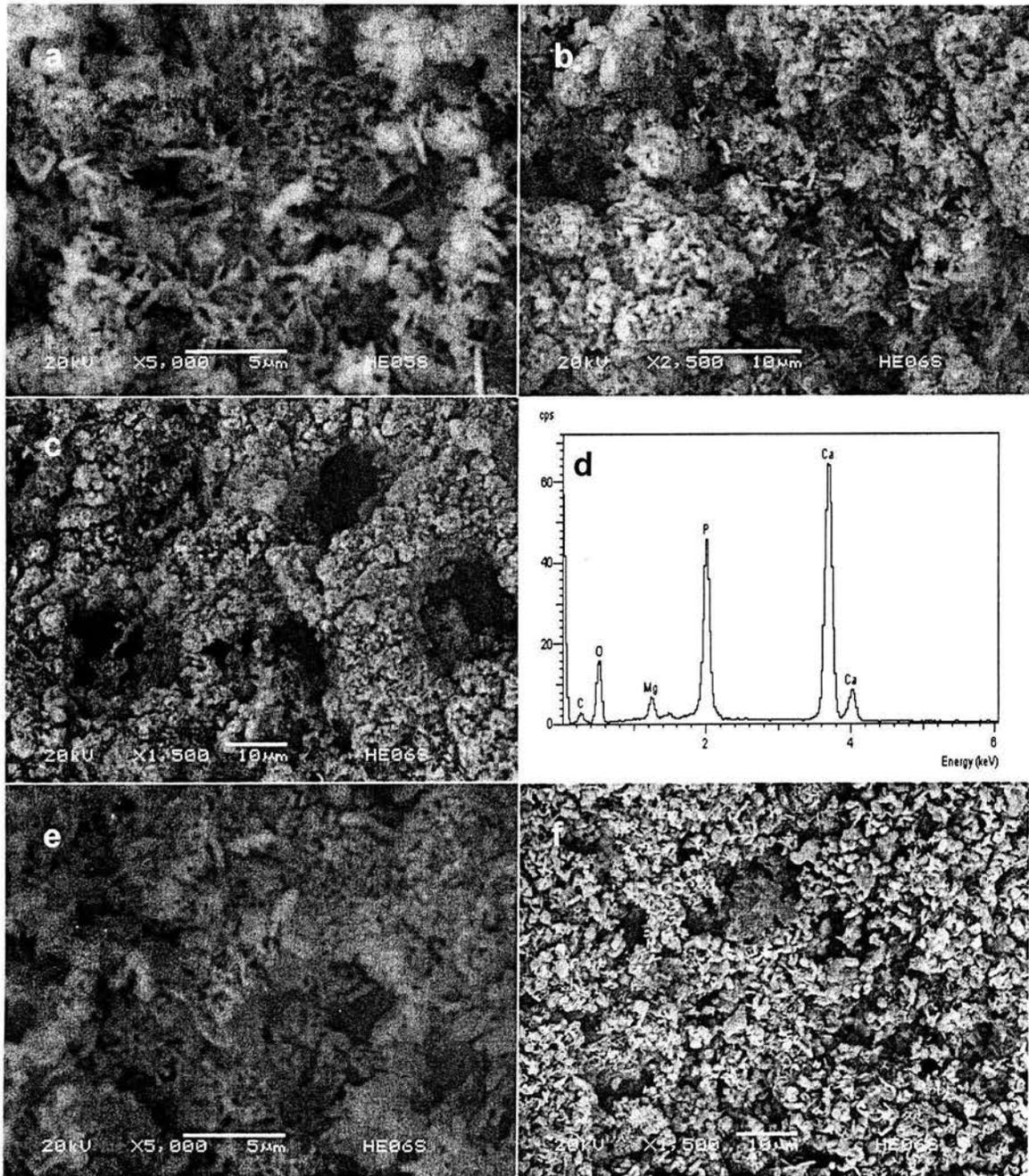


Figura 4.12 Imágenes de MEB. **(a)** Superficie del producto de 10 horas de reacción. **(b)** Superficie de la muestra con 20 horas de reacción donde se observan partículas del orden de 3 μm . **(c)** Partículas del orden de 2 μm y poros de 10 μm a 15 μm . **(d)** Espectro obtenido por EDS donde se aprecia la composición elemental de la muestra. **(e)** Partículas de tamaño menor a 3 μm semejantes a las encontradas anteriormente. **(f)** Superficie de la muestra con 20 horas de reacción donde se observan partículas de aproximadamente 2.5 μm adheridas entre sí.

En la tabla 4.2 se tiene el porcentaje promedio obtenido por EDS de los elementos que se presentan en las muestra con diferentes tiempos de reacción. Se hicieron varios análisis por zona y se obtuvo un promedio de ellos para determinar aproximadamente el contenido de cada elemento. Es muy importante hacer notar que la razón Ca/P que se presenta no es constante. Sube desde 1.75 en 2 horas a 1.85 en 4 horas y luego baja considerablemente hasta 1.58 en 6 horas pero vuelve a aumentar a 1.83 en 8 horas, regresando a 1.58 en 10 horas y quedando aproximadamente en 1.59 a las 20 horas. Aún con estas variaciones en la relación Ca/P, las muestras con 6, 10 y 20 horas de reacción tienen relaciones Ca/P muy cercanas En los espectros de DRX se vio que es en estas muestras donde aparece la mayor cantidad de hidroxiapatita, mientras que en las otras la intensidad de whitlockita es la que aumenta. Se podría decir que estas variaciones son el resultado del porcentaje de la fase whitlockita o hidroxiapatita que se presenta.

La razón ideal Ca/P de hidroxiapatita es 1.67 y la de whitlockita es 1.29.

Tabla 4.2
Porcentaje promedio en peso obtenido por EDS de los elementos presentes en las muestras a diferentes tiempos de reacción.

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

En la figura 4.13 se presentan las imágenes de MEB para el caso con 10% de exceso de fosfato ácido de amonio. La morfología de las partículas ha cambiado completamente. Ahora se ven mucho más definidas, aunque no tienen una forma geométrica como tal, aparecen más uniformes y se ve más compacta la muestra. En la figura 4.13a se observan partículas coalescidas y otra parte de ellas sin coalescer, y en la figura 4.13b todas las partículas han coalescido. Se observan diferentes tamaños en cuanto a los conglomerados que se forman.

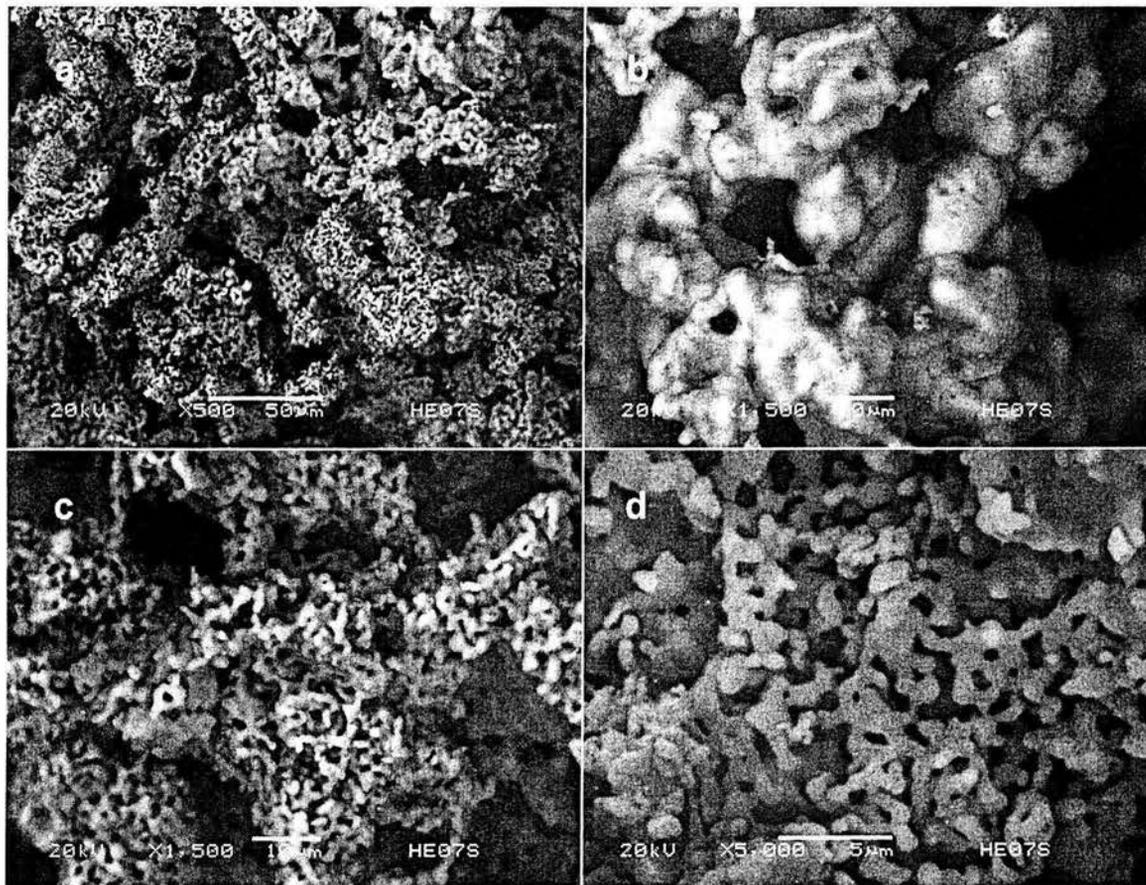


Figura 4.13 Imágenes de MEB de la muestra con 10% de exceso de fosfato ácido de amonio. **(a)** Las diferentes estructuras observadas en el cuerpo de la muestra. **(b)** Aglomerados de partículas de orden de 10 μm a 20 μm . Se nota coalescencia de las diferentes partículas que la conforman. **(c)** Estructuras mas finas que se encuentran en mayor cantidad dentro de la muestra. Fibras de 1 μm x 1.5 μm , interconectadas. **(d)** Estructuras laminares formadas por la unión de partículas planas de menos de 1 μm de diámetro y que forman aglomerados.

Lo mismo ocurre en la figura 4.14, donde aparecen las imágenes de MEB para el caso con 20% y 30% de exceso de fosfato ácido de amonio. Al 20% de exceso se observan el mismo tipo de partículas que en el anterior, y en 30% de exceso la superficie tiene una apariencia más compacta como se ve en la figura 4.14e y f. El tamaño de partículas se vuelve más grande, de alrededor de 10 μm y prácticamente se tiene una superficie compacta.

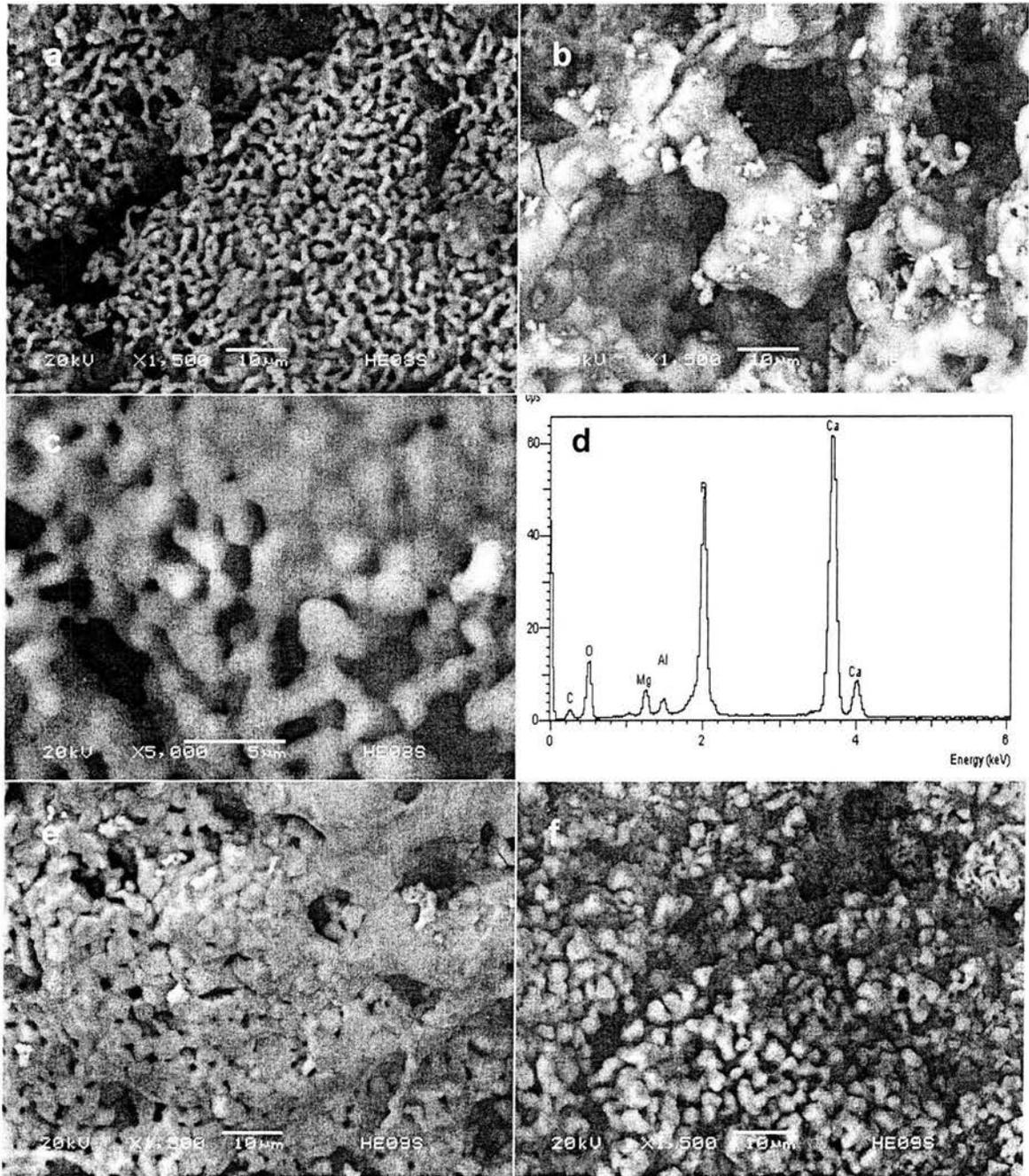


Figura 4.14 Imágenes de MEB de la muestra con 20% de exceso de fosfato ácido de amonio (a) Estructuras con tamaño 2 μm por 3 μm e interconectadas. (b) Partículas de tamaños variables que se unen formando aglomerados irregulares. (c) Partículas de 1 μm a 3 μm que forman las estructuras encontradas. (d) Espectro de EDS que muestra los elementos que componen la muestra. (e) Morfología de las muestras con 30% de exceso de fosfato ácido de amonio. Se observa menor porosidad y superficie más lisa. Poros de 6 μm a 20 μm . Partículas de tamaño variable entre 2 μm y 8 μm . (f) Superficie donde se observan partículas del orden de 4 μm y menores.

De acuerdo con los resultados de el análisis por EDS no hubo cambios en los elementos encontrados en las muestras. Se observó la presencia de calcio, fósforo, magnesio, oxígeno y carbono, igual que en las anteriores. En la tabla 4.3 se observa el porcentaje promedio de los elementos presentes en los diferentes excesos. La razón Ca/P varía de 1.42 al 10% de exceso, a 1.50 al 20% de exceso y 1.62 al 30 % de exceso. En este caso aumenta gradualmente pero sigue por debajo del 1.67 de la hidroxiapatita. Esto se debe tal vez a la diferencia en la distribución de las fases porque de acuerdo con los resultados de DRX al 30% de exceso se encuentra la máxima cantidad de whitlockita, y al 10% de exceso la mayor cantidad de hidroxiapatita, aunque la cantidad de whitlockita sigue siendo importante.

Tabla 4.3
Porcentaje promedio en peso obtenido por EDS de los elementos presentes en las muestras con diferentes excesos de fosfato ácido de amonio.

Elemento	% peso en la muestra		
	10% exceso	20% exceso	30% exceso
Ca	29.45	29.76	33.33
P	15.97	15.29	15.87
Mg	2.38	2.25	1.84
O	43.77	41.56	39.45
C	8.43	11.15	9.50
Razón Ca/P	1.42	1.50	1.62

En la figura 4.15 se observa la morfología de las muestras con exceso de óxido de calcio. Nuevamente existen partículas irregulares formando conglomerados y en algunos casos mostrando estructuras menos compactas, al igual que en el caso de diferentes tiempos de reacción.

La tabla 4.4 muestra el porcentaje de los elementos observados en estas muestras por EDS para este caso. La razón Ca/P va aumentando al aumentar el exceso, desde 1.50 al 10% de exceso, 1.51 al 20% de exceso, hasta 1.56 al 30% de exceso. De acuerdo con DRX al 30% de exceso de óxido de calcio se tiene la máxima cantidad de hidroxiapatita, aunque la presencia de whitlockita representa todavía un gran porcentaje. Aquí se tiene una considerable variación en la cantidad de calcio, la cual aumenta con respecto al fósforo, y da como resultado razones de alrededor de 1.5.

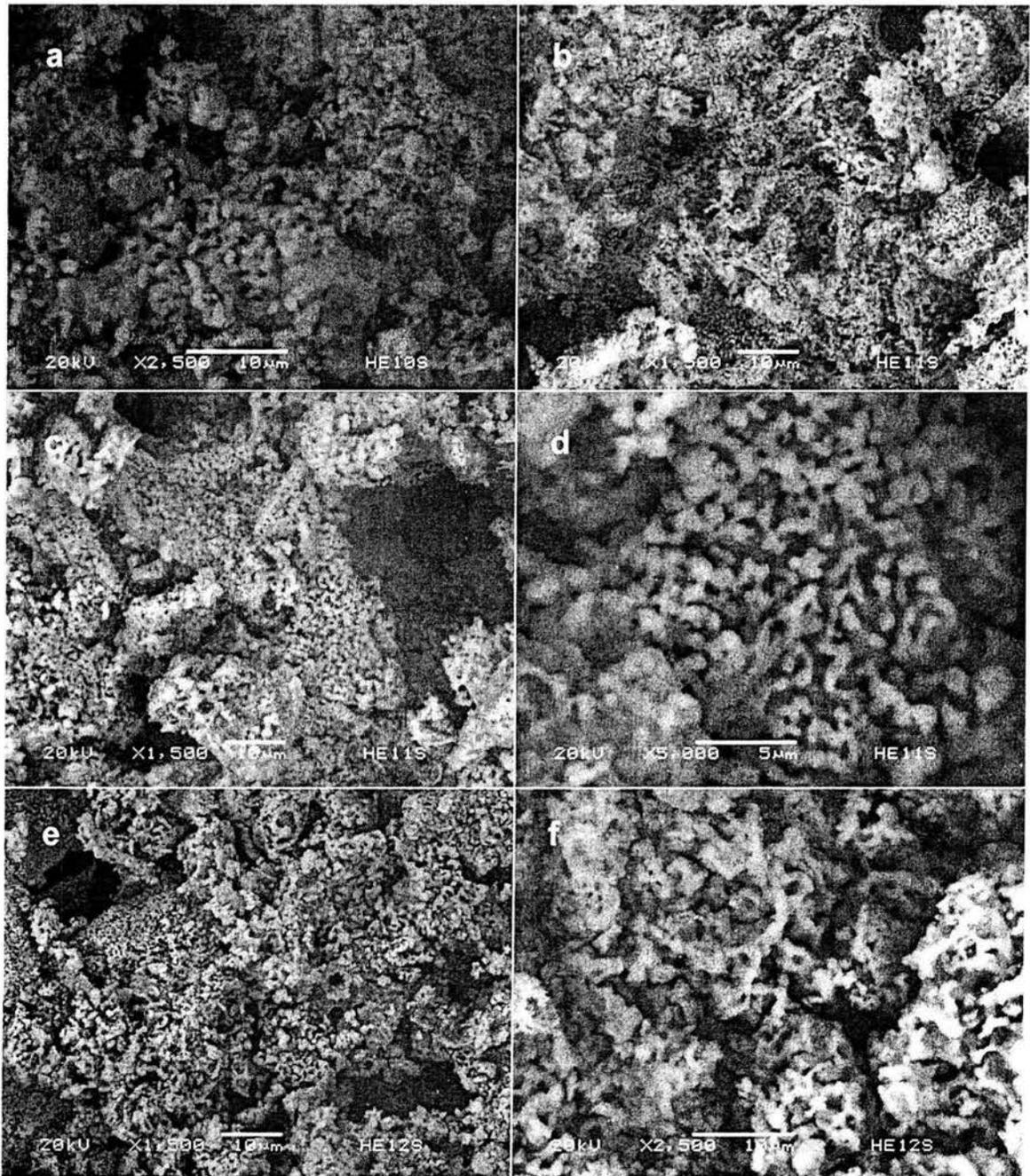


Figura 4.15 Imágenes de MEB de las muestras con exceso de óxido de calcio. **(a)** Partículas de $0.5\ \mu\text{m}$ a $5\ \mu\text{m}$ de longitud en las muestras con 10% de exceso. **(b)** Poros pequeños formados en la muestra con 20% de exceso. **(c)** Zona donde se aprecia la unión de pequeñas partículas con forma de fibras cortas y algunos poros de $25\ \mu\text{m}$ de diámetro. **(d)** Fibras de $3\ \mu\text{m}$ de largo por $1\ \mu\text{m}$ de diámetro. **(e)** Apariencia de la muestra con 30% de exceso de óxido de calcio. **(f)** La parte sólida de la muestra aparece más compacta y uniforme que en los casos anteriores.

Tabla 4.4

Porcentaje promedio en peso obtenido por EDS de los elementos presentes en las muestras con diferentes excesos de óxido de calcio.

Elemento	% peso en la muestra		
	10% exceso	20% exceso	30% exceso
Ca	30.14	27.08	30.10
P	15.48	13.82	14.91
Mg	2.82	1.58	2.04
O	44.75	41.77	41.14
C	6.82	15.75	11.81
Razón Ca/P	1.50	1.51	1.56

4.3 ANÁLISIS DE LAS FASES HIDROXIAPATITA Y WHITLOCKITA OBTENIDAS

A partir de estos resultados de MO, DRX y MEB se hace énfasis en tres de las muestras con el objetivo de analizar con mayor detalle la estructura y composición química de la hidroxiapatita y la whitlockita. La primer muestra, en condiciones estequiométricas y con seis horas de reacción, donde se observa una proporción importante de hidroxiapatita. La segunda muestra, donde se utilizó un exceso de 30% de fosfato ácido de amonio porque es donde se encuentra la mayor proporción de whitlockita. Y la tercer muestra, con 30% de exceso de óxido de calcio, que también contiene una mayor proporción de hidroxiapatita.

4.3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y EDS

Hechos los análisis de EDS de forma general se procedió a realizarlos de manera puntual en el MEB para tener información adicional sobre la razón Ca/P que se comentó en la parte anterior. Esto se aprecia en la figura 4.16 donde se observa la imagen de MEB para la muestra con 6 horas de reacción y el espectro de EDS tomado puntualmente. Se ve que la razón Ca/P aumenta considerablemente a 1.97, es decir, se observa un mayor porcentaje de fósforo. Se debe hacer notar la presencia de sodio y que el porcentaje de magnesio es de 1.42% en peso.

La figura 4.17 muestra el caso para 30% de exceso de fosfato ácido de amonio. Se observa la superficie sólida y compacta, y en el análisis de EDS los elementos encontrados son

calcio, fósforo, magnesio, oxígeno y carbono. Aquí la proporción promedio de magnesio es de 2.27% peso y la razón Ca/P aumenta a 2.27, esto quiere decir que hay poco más del doble de calcio respecto al fósforo y se desvía bastante de la razón Ca/P de whitlockita y de hidroxiapatita.

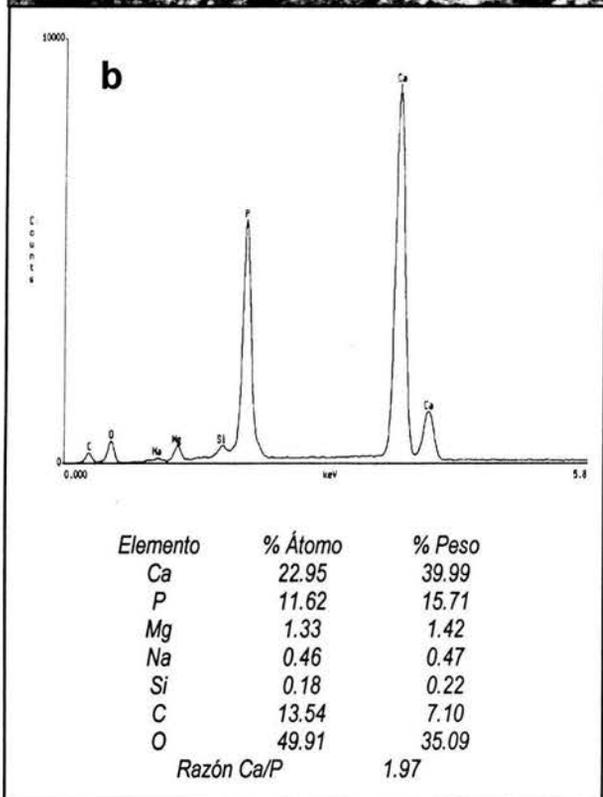
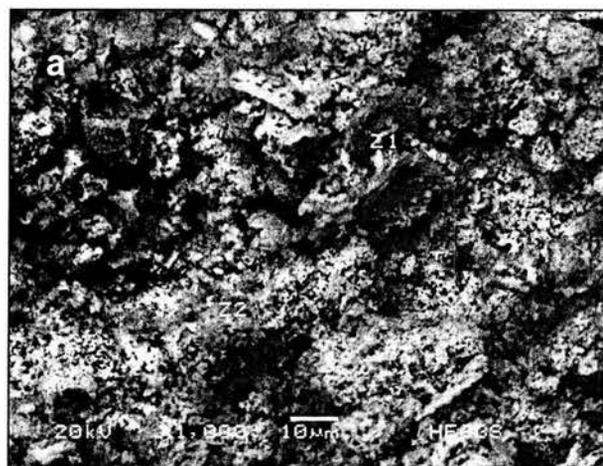


Figura 4.16 (a) Vista general del material obtenido en condiciones estequiométricas con seis horas de reacción. **(b)** Espectro de EDS puntual y valores promedio de los elementos presentes en la muestra.

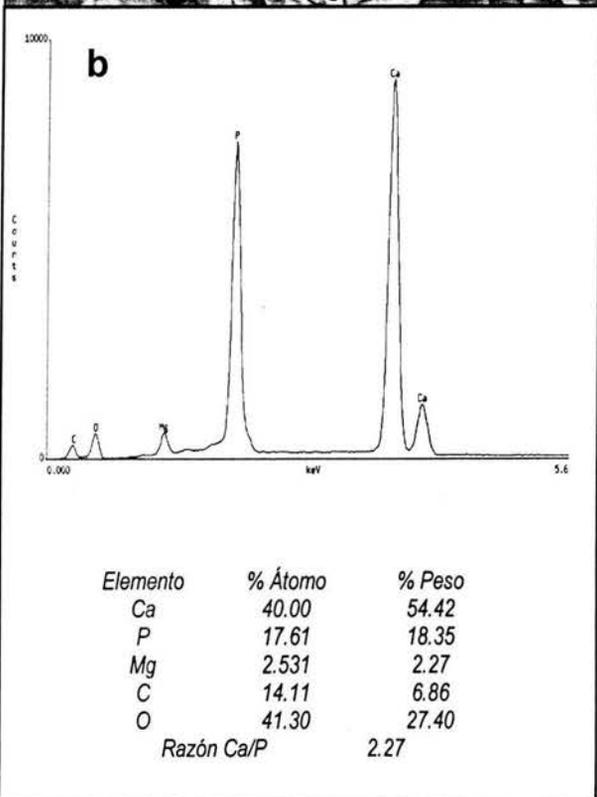


Figura 4.17 (a) Vista general del material obtenido usando un exceso de 30% de fosfato ácido de amonio. **(b)** Espectro de EDS puntual y valores promedio de los elementos presentes en la muestra.

La figura 4.18 también pertenece a la muestra con 30 % de exceso de fosfato ácido de amonio, pero ahora el análisis de EDS está hecho sobre uno de los granos más irregulares y no tan compactos como en el caso anterior. En algunas zonas se encontró sodio y la cantidad promedio de magnesio es de 2.30% peso. La razón Ca/P disminuyó a 1.82, aunque sigue por arriba de la razón Ca/P de la hidroxiapatita y de la whitlockita.

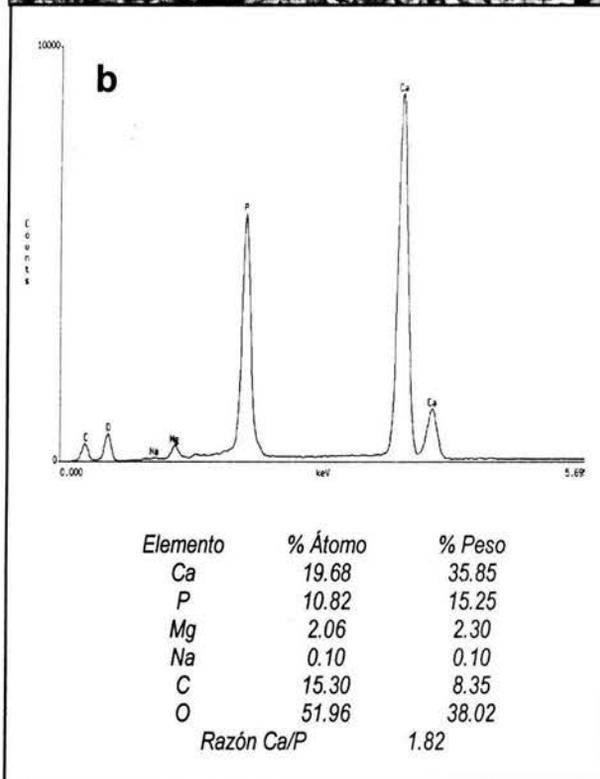
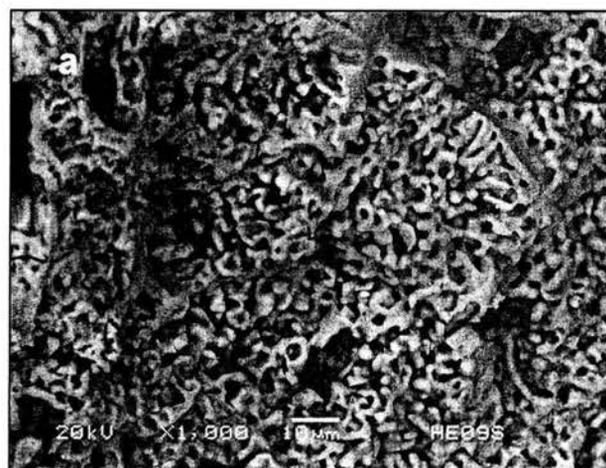


Figura 4.18 (a) Vista general del material obtenido usando un exceso del 30% de fosfato ácido de amonio. **(b)** Espectro de EDS puntual y valores promedio de los elementos presentes en la muestra.

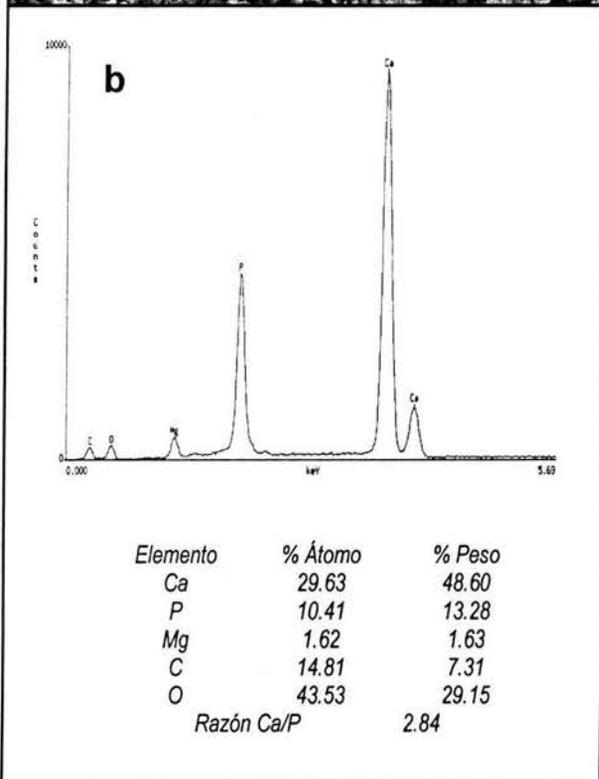
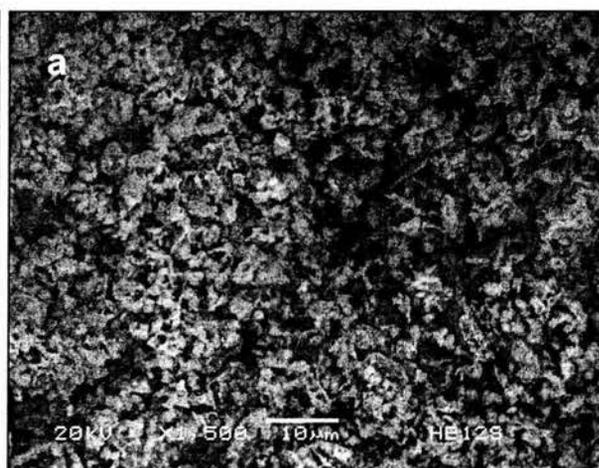


Figura 4.19 (a) Vista general del material obtenido usando un exceso de 30% de óxido de calcio. **(b)** Espectro de EDS puntual y valores promedio de los elementos presentes en la muestra.

La figura 4.19 presenta el caso de 30% de exceso de óxido de calcio. Se observa una morfología irregular y el promedio del análisis puntual de EDS indica la presencia de magnesio en 1.63 % peso y una razón Ca/P elevada de 2.84, lo cual indica que la concentración de calcio aumenta casi al triple respecto a la concentración de fósforo.

El material fue adherido a los portamuestras con cinta de carbón, por esto el carbón que se observa en los espectros de EDS no pertenece a la muestra.

Para tener una visión mas clara de como se encuentran distribuidos los elementos y con la idea de poder distinguir las fases, se realizó el mapeo químico. Sin embargo, el mapeo no muestra diferencias considerables entre los elementos calcio y fósforo. Por la densidad de puntos presentes para el magnesio se sugiere que hay algunas partículas que lo contienen y otras que no, como era de esperarse, pero no es posible indicar claramente cuales son. Esto lo único que indica es la diferencia que hay entre la hidroxiapatita y la whitlockita, pues aunque el magnesio puede estar en la primera es más probable que se encuentre en la segunda.

4.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Conociendo que las muestras tienen diferentes porcentajes de las fases de hidroxiapatita y whitlockita se recurrió a la técnica de microscopía electrónica de transmisión. Esto con el objetivo de hacer una caracterización más específica de ellas, pues permite diferenciar si una partícula corresponde a hidroxiapatita o a whitlockita por el modo de operación del patrón de difracción.

Se realizó un estudio bastante detallado de las fases hidroxiapatita y whitlockita por difracción electrónica. En la figura 4.20 se presentan los patrones de difracción a lo largo de los tres ejes principales de hidroxiapatita, la cual tiene una estructura hexagonal. La figura 4.21 corresponde a los patrones de difracción electrónica de la whitlockita. Ésta tiene una estructura romboedral.

Ahora, con esos patrones de difracción se vuelve relativamente fácil saber si un grano que se observa en campo claro, en campo oscuro, y del que se obtiene su patrón de difracción, pertenece a hidroxiapatita o whitlockita. Este procedimiento se realizó por MET convencional.

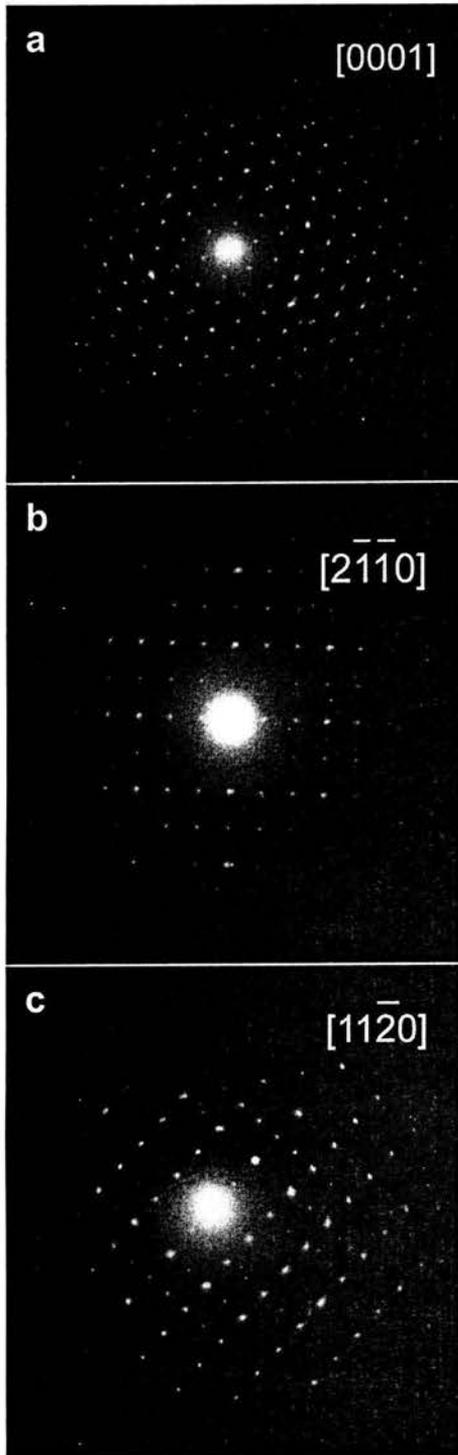


Figura 4.20 Patrones de difracción electrónica que corresponden a hidroxiapatita en las direcciones (a) $[0001]$, (b) $[2\bar{1}\bar{1}0]$ y (c) $[11\bar{2}0]$.

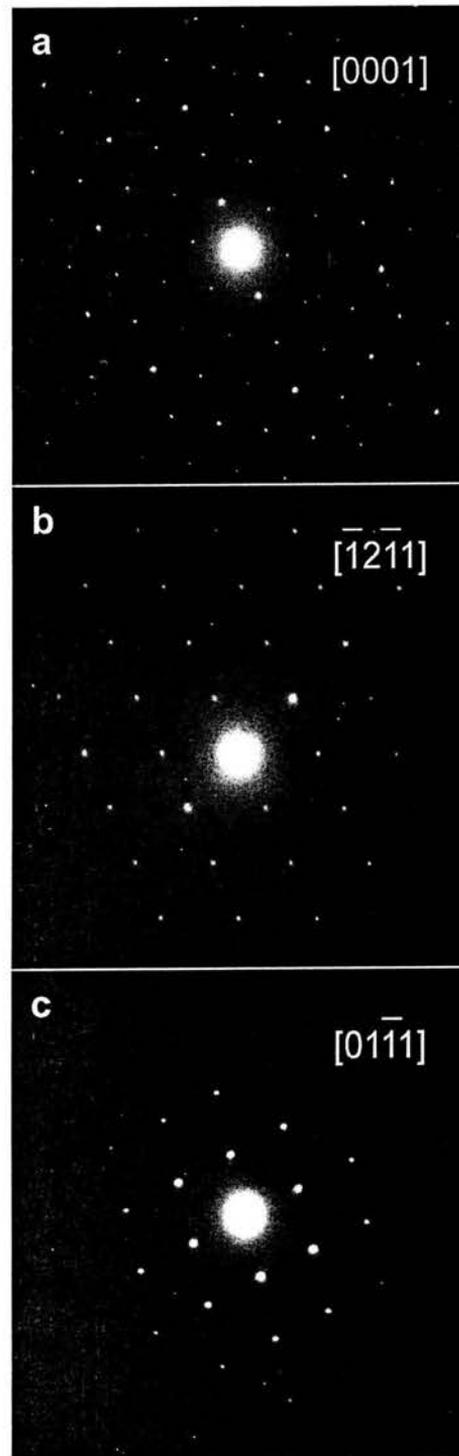


Figura 4.21 Patrones de difracción electrónica que corresponden a whitlockita en las direcciones (a) $[0001]$, (b) $[\bar{1}2\bar{1}1]$ y (c) $[01\bar{1}1]$.

En la figura 4.22 se observan el campo claro y el campo oscuro para dos partículas tomadas al azar de la muestra con 2 horas de reacción en condiciones estequiométricas que corresponden a hidroxiapatita. Algo interesante de observar en esta imagen son las partículas de tamaño nanométrico en la partícula de la figura 4.22c y las de mayor dimensión que también son hidroxiapatita. Esto es un resultado claro del proceso de síntesis de estas partículas, ya que se produjeron por conglomeración.

En la figura 4.22c y d se ve algo que parece indicar la existencia de una frontera de grano, lo cual pudiera decir que hubo coalescencia de partículas tal como se mostró en las imágenes de barrido, donde había dos tipos de partículas: unas irregulares completamente separadas y otras unidas como si hubieran coalescido. En la figura 4.22c se aprecia parte de esas partículas coalescidas formando la frontera de grano. En la figura 4.22d la flecha indica el lugar donde se forma la frontera de grano entre los granos que han coalescido.

En la figura 4.23a y b se observa el campo claro y campo oscuro de una partícula de hidroxiapatita en la muestra con 4 horas de reacción y condiciones estequiométricas. En la figura 4.23c y d lo mismo para una partícula de hidroxiapatita en la muestra con 6 horas de reacción, y la figura 4.23e y f para una partícula de whitlockita en la muestra con 8 horas de reacción. Se ve que las partículas siguen siendo compactas y en algunos casos hay otras partículas de tamaño menor.

En la figura 4.23e también se aprecia la existencia de una frontera de grano. Se observa un contraste que parece la sobreposición de dos láminas, que se indican con flechas, aparentemente una por encima de otra. Sin embargo, en el campo oscuro no se ve esta separación por lo que el resultado parece ser estructuras tipo laminar unidas entre ellas. Se advierten algunos defectos que podrían ser dislocaciones (indicados por flechas en la figura 4.23f) y no se ve la existencia de maclado.

La figura 4.24 presenta los campos claros y campos oscuros de la muestra con 10 horas de reacción. Se observan partículas de hidroxiapatita y whitlockita con geometría más definida y mayor tamaño, de casi 1 μm de diámetro, que aparecen al azar. Aunque no fueron las únicas que se observaron con estas formas, en la mayoría de los casos predominan las partículas irregulares con las mismas estructuras. La figura 4.24a y b presenta una partícula maclada. Probablemente esta partícula hexagonal se formó al coalescer seis monocristales (marcados por flechas). Se observa claramente la frontera entre ellos.

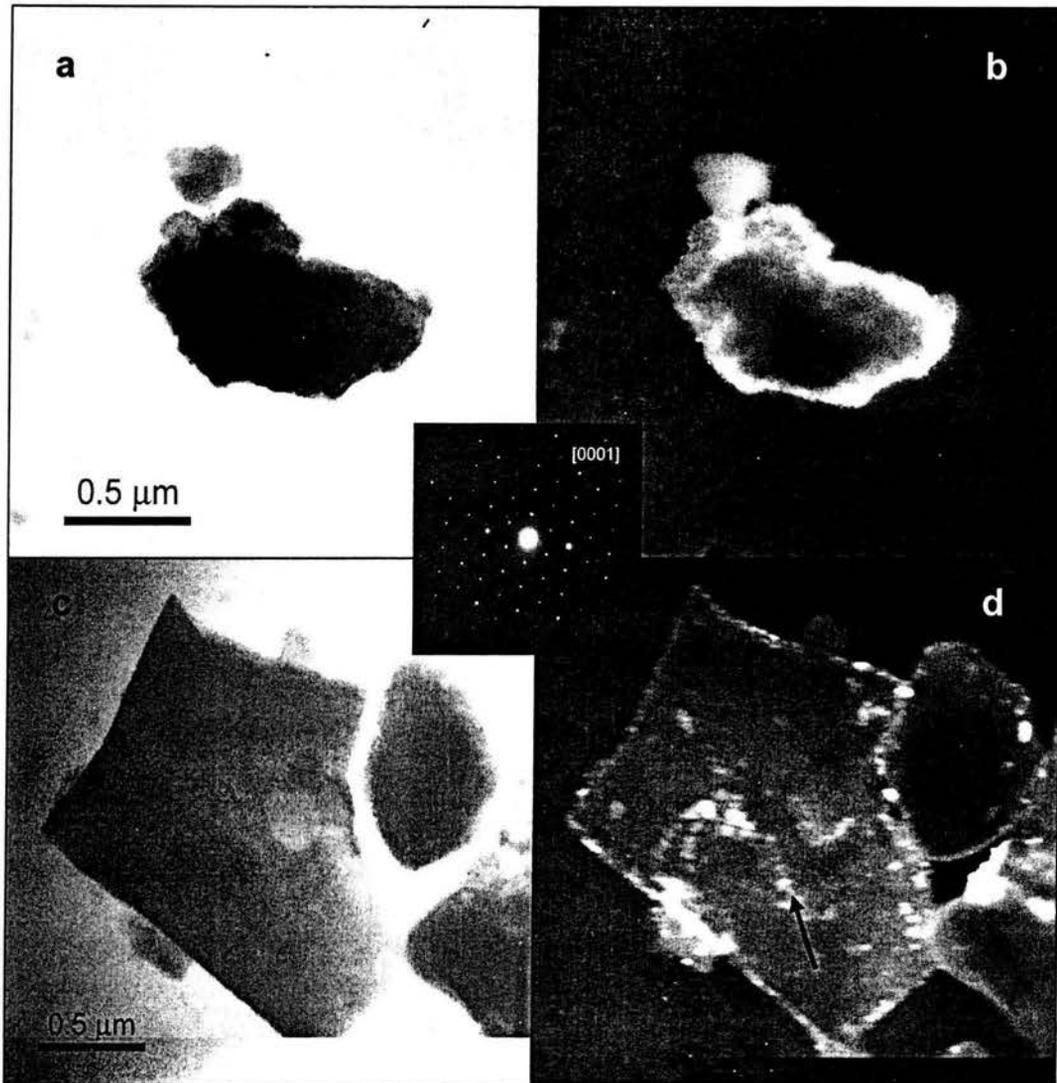


Figura 4.22 (a) y (c) Imágenes de campo claro de partículas de hidroxiapatita en la muestra con 2 horas de reacción en condiciones estequiométricas. (b) y (d) Imágenes de campo oscuro de las mismas partículas donde se observa que algunas están formadas por partículas de menor tamaño. El patrón de difracción corresponde a hidroxiapatita en la dirección [0001].

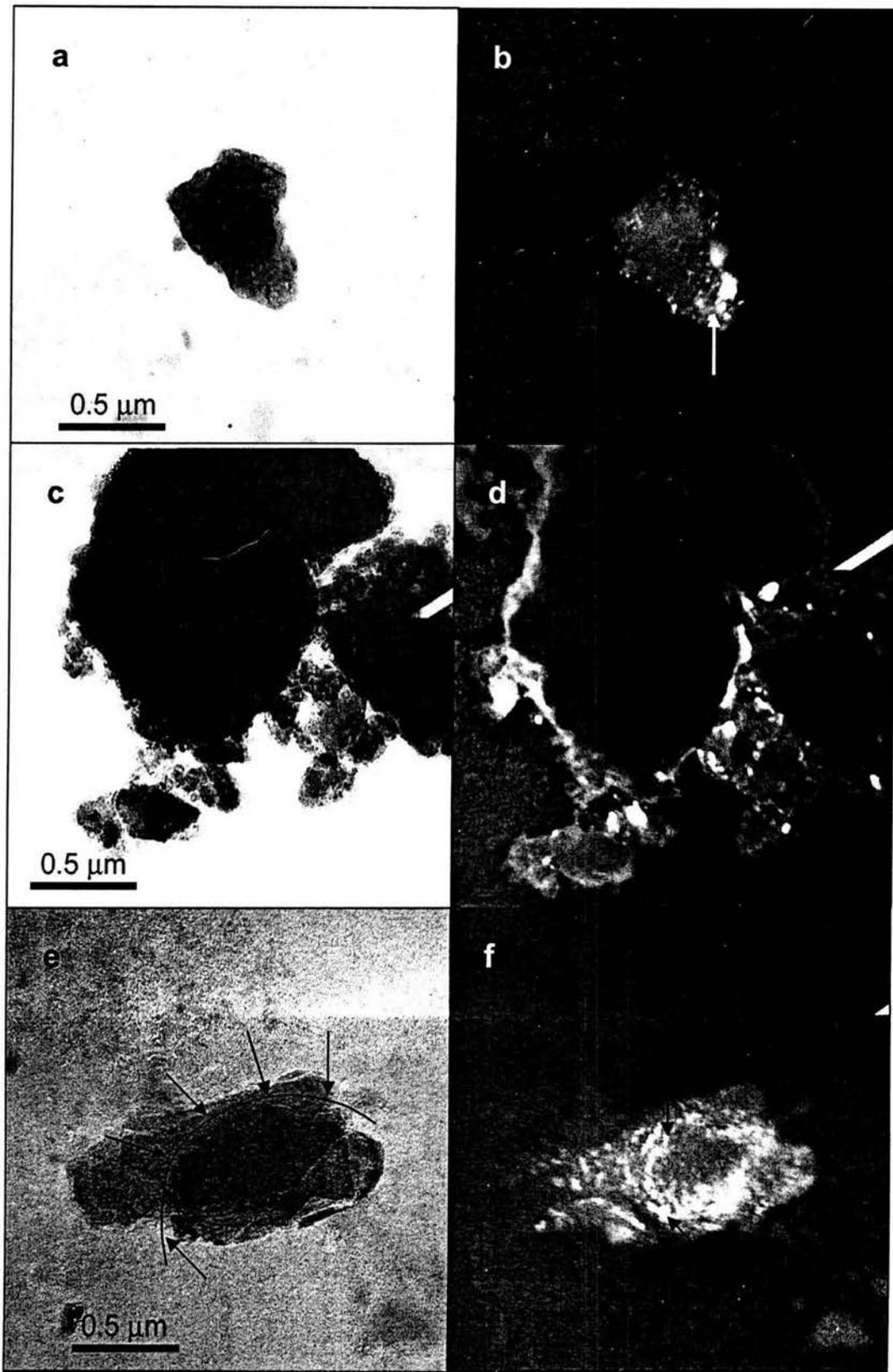


Figura 4.23 (a) y (b) Imágenes de campo claro y campo oscuro de una partícula de hidroxiapatita en la muestra con 4 horas de reacción y condiciones estequiométricas. (c) y (d) Campo claro y campo oscuro de una partícula de hidroxiapatita en la muestra con 6 horas de reacción. (e) y (f) Partícula de whitlockita en la muestra con 8 horas de reacción.

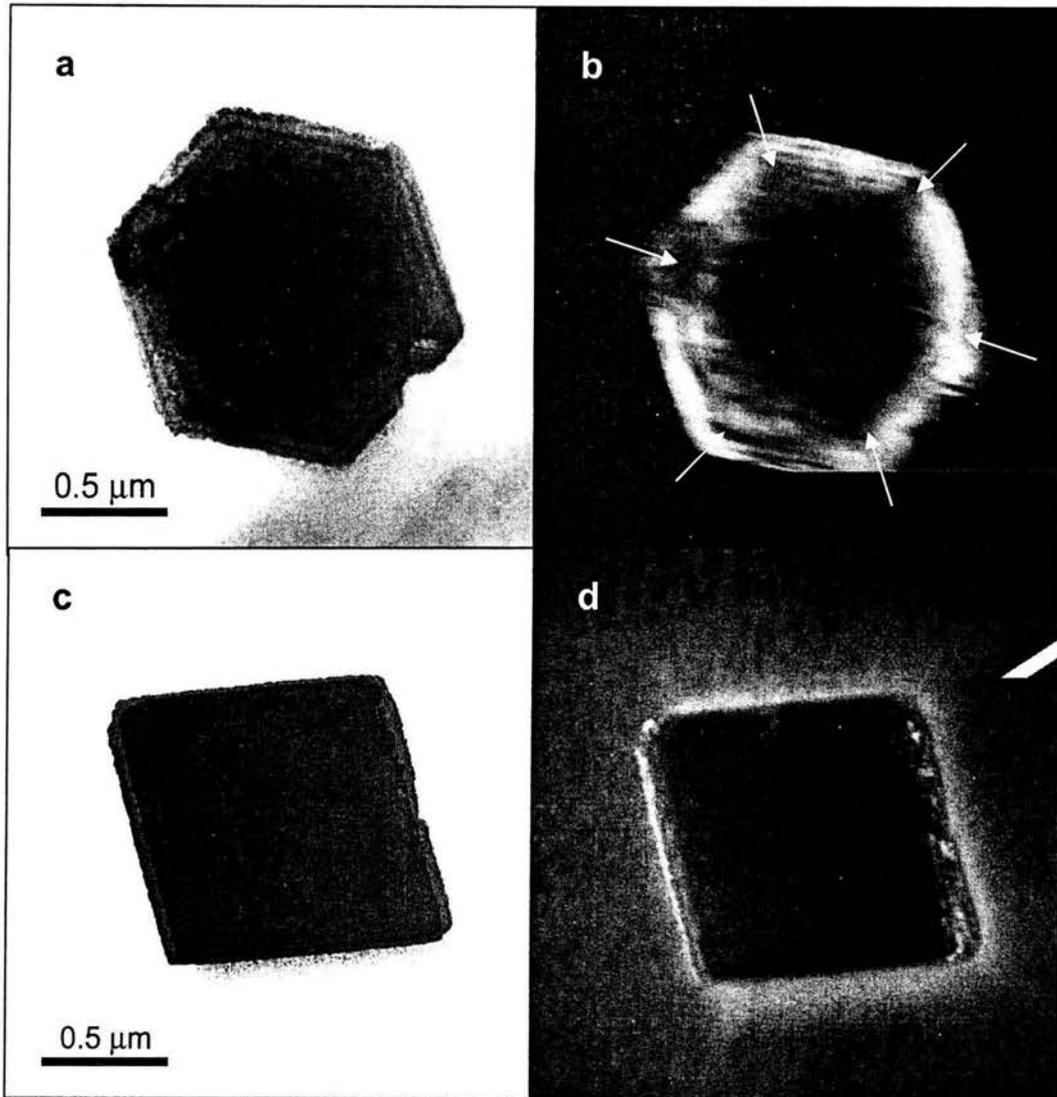


Figura 4.24 Partículas en la muestra con 10 horas de reacción en condiciones estequiométricas donde se observa una geometría más definida. (a) y (b) Campo claro y campo oscuro de una partícula de hidroxiapatita con forma hexagonal. (c) y (d) Partícula de whitlockita con forma rómbica.

La figura 4.25 presenta el caso para las muestras con 10 y 20 horas de reacción. Se encuentra el mismo resultado que en los casos anteriores. Algunas partículas pertenecen a hidroxiapatita, otras a whitlockita, y siguen presentando partículas pequeñas de tamaño nanométrico que corresponden a la misma fase de acuerdo con el patrón de difracción que generaron. En la figura 4.25a se ve una estructura de tipo laminar con fronteras de grano indicadas por flechas. También se aprecian contornos de doblez, señalado con flecha punteada, lo cual indicaría que esta partícula es muy delgada y efectivamente con disposición laminar. El campo oscuro muestra algunos defectos como pueden ser dislocaciones (indicadas por la flecha).

Las figuras 4.26 y 4.27 son los casos con exceso de fosfato ácido de amonio y óxido de calcio respectivamente. Las imágenes de nuevo son muy parecidas. Tanto para hidroxiapatita como para whitlockita hay partículas irregulares y partículas pequeñas alrededor de éstas.

En la figura 4.26 también se encuentran partículas pequeñas y existen muchos defectos en el interior de las más grandes. En la figura 4.26c y e se observa otra vez la estructura tipo laminar, ahora con muchos defectos en el interior. Se notan pequeños orificios dentro de las partículas, producidos quizá por la interacción del haz electrónico con la muestra ya que al hacer el campo oscuro se ve que el cristal conforma a toda la partícula.

En la figura 4.27 se aprecia el mismo tipo de estructuras laminares. Al hacer el campo oscuro de la primera se ven partículas pequeñas y defectos dentro del cristal. Sin embargo no son muy claros así que no puede afirmarse qué tipo de defectos son. En la figura 4.27d se advierte otra vez la existencia de una frontera de grano producto de la coalescencia de granos para formar esa partícula, y un rayado que puede ser producto de dislocaciones dentro de los granos. La figura 4.27f presenta un moteado producto de defectos en el material, también una frontera de grano (indicada por la flecha) con la cual se manifiesta la coalescencia en el cristal. Igual es una estructura de tipo laminar y el contraste moteado se debe a la existencia de partículas pequeñas que conforman esa partícula.

Es muy interesante ver que todas las imágenes son muy parecidas, casi idénticas. Cabe resaltar que algunas de ellas presentaron partículas pequeñas de dimensiones nanométricas y defectos que se pueden apreciar en las imágenes de las partículas.

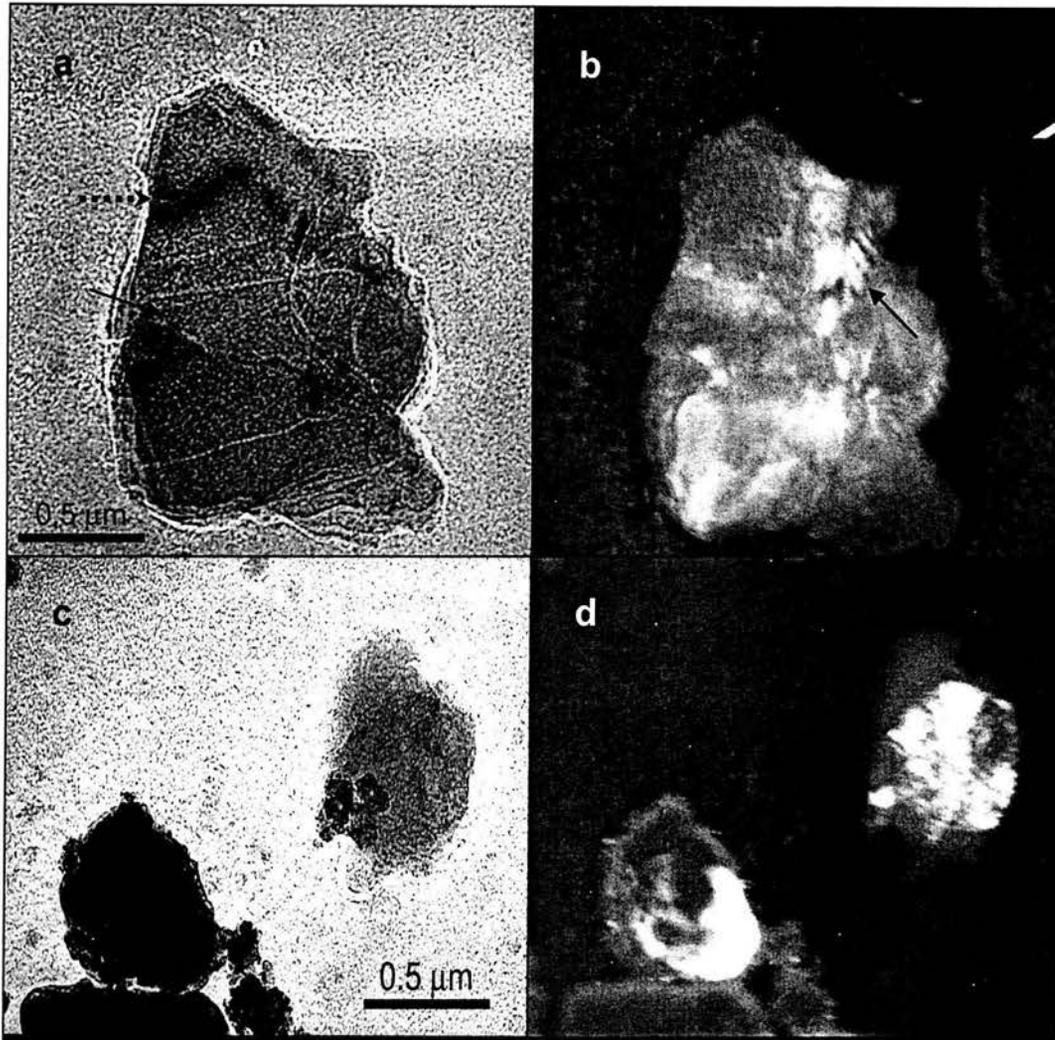


Figura 4.25 (a) y (b) Campo claro y campo oscuro de una partícula de hidroxiapatita con forma irregular en la muestra con 10 horas de reacción. (c) y (d) Campo claro y campo oscuro de partículas irregulares de whitlockita en la muestra con 20 horas de reacción.

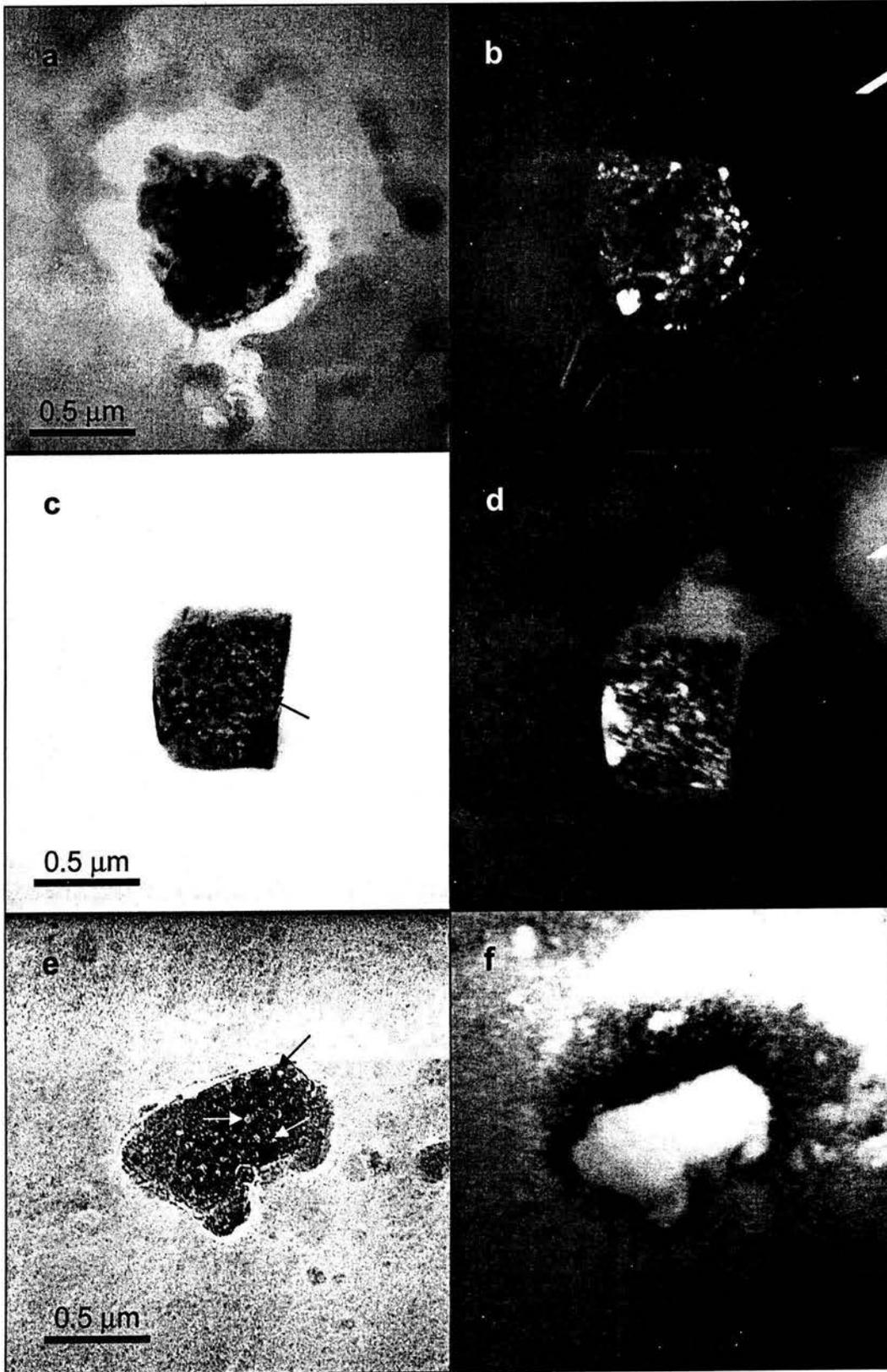


Figura 4.26 Muestras con exceso de fosfato ácido de amonio. (a) y (b) 10%. Campo claro y campo oscuro de una partícula de whitlockita con partículas menores en la superficie. (c) y (d) 20%. Partícula de whitlockita con forma más definida. (e) y (f) 30%. Partícula de hidroxiapatita de apariencia laminar con motas en la superficie.

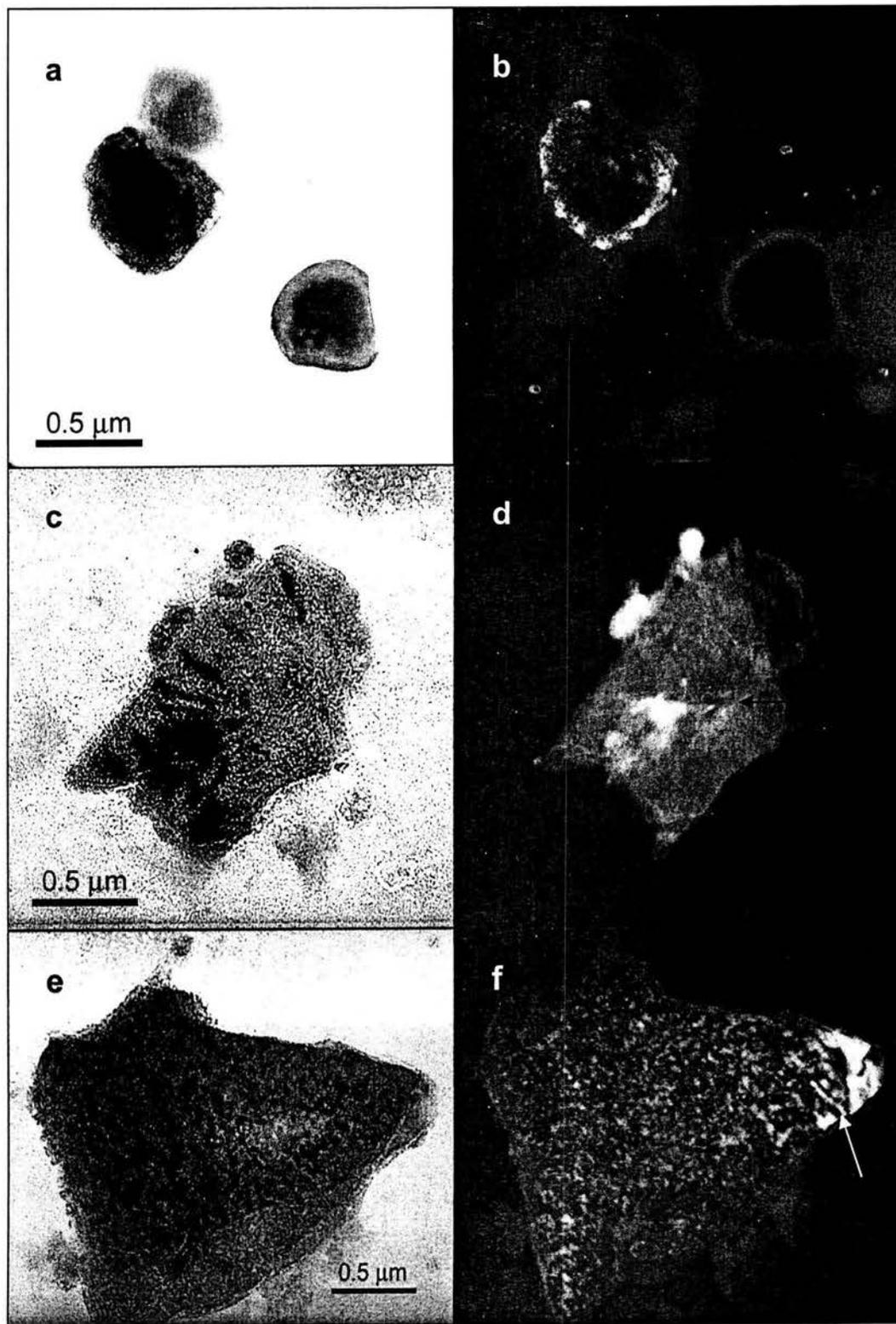


Figura 4.27 Muestras con exceso de óxido de calcio. **(a)** y **(b)** 10%. Campo claro y campo oscuro de una partícula de whitlockita con partículas menores en la superficie. **(c)** y **(d)** 20%. Partícula de hidroxiapatita con forma irregular. **(e)** y **(f)** 30%. Partícula de hidroxiapatita de apariencia laminar con partículas menores en la superficie.

4.3.3 ANÁLISIS DE EDS EN MET

Con el fin de obtener el microanálisis de las partículas se utilizó la técnica de EDS en transmisión, la cual ha dado resultados considerables. La característica principal de esta técnica es que al mismo tiempo que se ve una partícula se adquiere el espectro de EDS. Esto se realizó con el microscopio de transmisión de tipo FEG el cual tiene adaptado un equipo EDS.

De la figura 4.28 a la figura 4.33 se presentan los resultados de este análisis sobre las partículas. En cada una de esas figuras aparece una partícula en campo claro con su correspondiente patrón de difracción electrónica, el espectro de EDS obtenido a partir de ella y el porcentaje tanto atómico como por peso de los elementos que se observaron.

La figura 4.28 es de una partícula que corresponde a la muestra con 30% de exceso de fosfato ácido de amonio. La partícula es considerablemente grande, mide entre 5 μm y 10 μm , al indexar el patrón de difracción se sabe que pertenece a hidroxiapatita. El espectro de EDS muestra los picos de calcio, fósforo y oxígeno, correspondientes a la hidroxiapatita y también un pico muy pequeño de magnesio. Es decir, esta hidroxiapatita tiene magnesio en su celda unitaria. La partícula no muestra algo diferente a lo que se ha comentado hasta ahora en las secciones anteriores.

La figura 4.29 es otra partícula en campo claro que muestra alta densidad de defectos en su interior, mide aproximadamente 10 μm y también corresponde a hidroxiapatita. El espectro de EDS presenta magnesio, sodio y silicio además de calcio, fósforo y oxígeno, sin embargo el patrón de difracción sigue mostrando la celda unitaria de la hidroxiapatita, lo cual es muy importante para el caso de los resultados que se presentan.

La figura 4.30 es una partícula que muestra defectos en su interior como pueden ser frontera de grano o frontera del tipo de maclas, también presenta algunos rastros del daño por radiación producido por el haz electrónico. El patrón de difracción indica que corresponde a whitlockita y el espectro de EDS muestra calcio, fósforo, oxígeno, magnesio, silicio y potasio. El cobre es producto de la radiación espúrea correspondiente al cobre de la rejilla y a la pieza polar del microscopio.

Cabe notar aquí que las razones Ca/P dan un cociente de 0.96, 0.95 y 0.98 en cada caso, lo cual señala que existe una mayor proporción de fósforo que de calcio, por lo tanto en

los dos primeros casos se tiene una hidroxiapatita incipiente en calcio. Recuérdese que en los análisis por EDS presentados anteriormente se obtuvieron razones mucho más altas, mientras que aquí la proporción de calcio es mucho más baja. Esto se puede deber a que no todo el material ha sido completamente transformado, es seguro que existen restos de óxido de calcio que al momento de hacer el análisis general aumentan la proporción de calcio y por lo tanto dan razones Ca/P cercanas a 2.

En la figura 4.31 se ve una partícula de hidroxiapatita perteneciente a la muestra con 30% de exceso de óxido de calcio y su patrón de difracción. El espectro de EDS indica que hay calcio, fósforo, oxígeno, magnesio y silicio. La razón Ca/P aumenta a 1.17 lo cual quiere decir que es más cercano a hidroxiapatita con átomos espúreos de magnesio. Recuérdese que la hidroxiapatita es una estructura en la cual el átomo de magnesio es fácilmente aceptado.

La figura 4.32 es otra partícula de hidroxiapatita de la muestra con 30% de exceso de óxido de calcio. El contenido de magnesio aumenta con respecto a las anteriores, el espectro de EDS muestra un pico considerable de este elemento. La razón Ca/P es de 1.41 lo cual quiere decir que hay bastante calcio en la estructura.

Finalmente en la figura 4.33 se tiene una partícula de hidroxiapatita de la muestra con 30% de exceso de óxido de calcio. En el espectro de EDS la señal de magnesio se reduce bastante respecto a la anterior y la razón Ca/P es de 1.55.

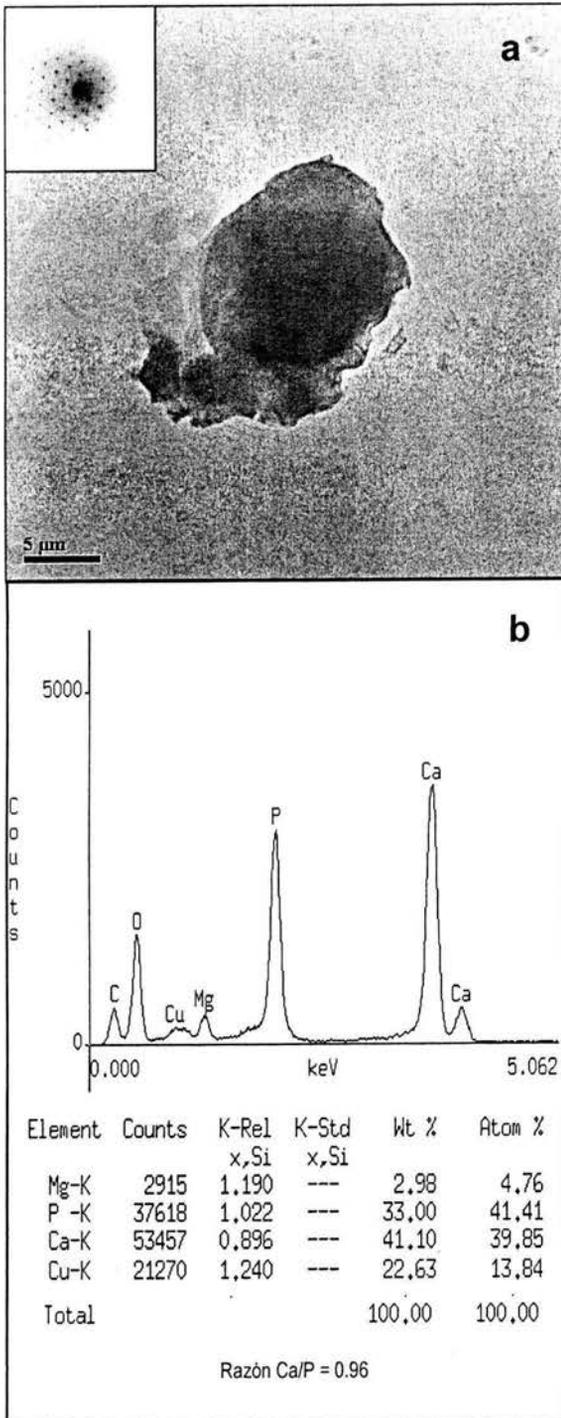


Figura 4.28 Muestra con 30% de exceso de fosfato ácido de amonio. **(a)** Campo claro de una partícula de hidroxiapatita con su patrón de difracción en la dirección $[11\bar{2}1]$. **(b)** Espectro de EDS y tabla de porcentaje de los elementos encontrados.

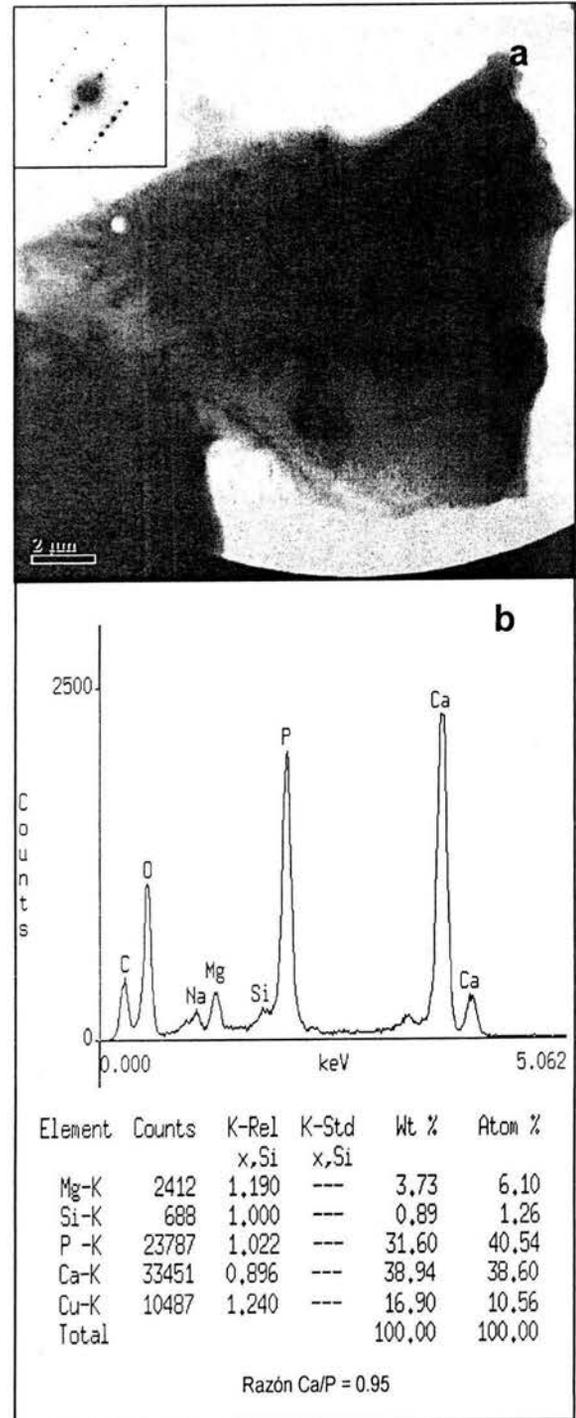


Figura 4.29 Muestra con 30% de exceso de fosfato ácido de amonio. **(a)** Campo claro de una partícula de hidroxiapatita con su patrón de difracción en la dirección $[4\bar{2}\bar{2}3]$. **(b)** Espectro de EDS y tabla de porcentaje de los elementos encontrados.

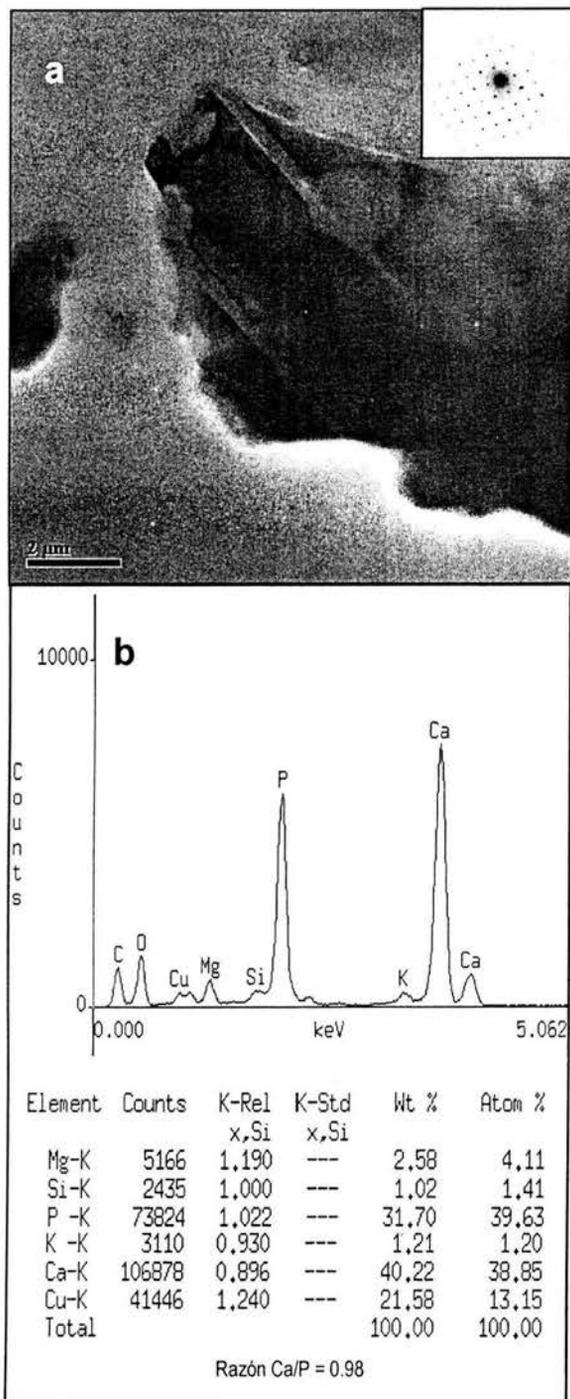


Figura 4.30 Muestra con 30% de exceso de fosfato ácido de amonio. (a) Campo claro de una partícula de whitlockita con su patrón de difracción en la dirección $[11 \bar{2} 1]$. (b) Espectro de EDS y tabla de porcentaje de los elementos encontrados.

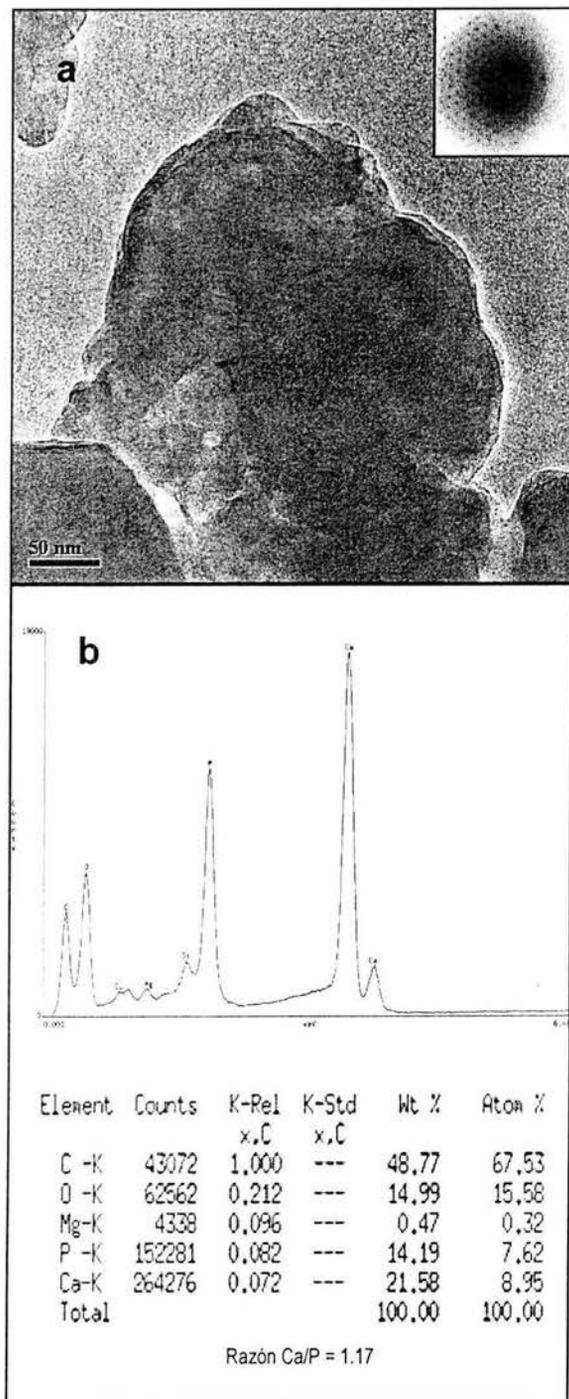


Figura 4.31 Muestra con 30% de exceso de óxido de calcio. (a) Campo claro de una partícula de hidroxiapatita con su patrón de difracción en la dirección $[11 \bar{2} 4]$. (b) Espectro de EDS y tabla de porcentaje de los elementos encontrados.

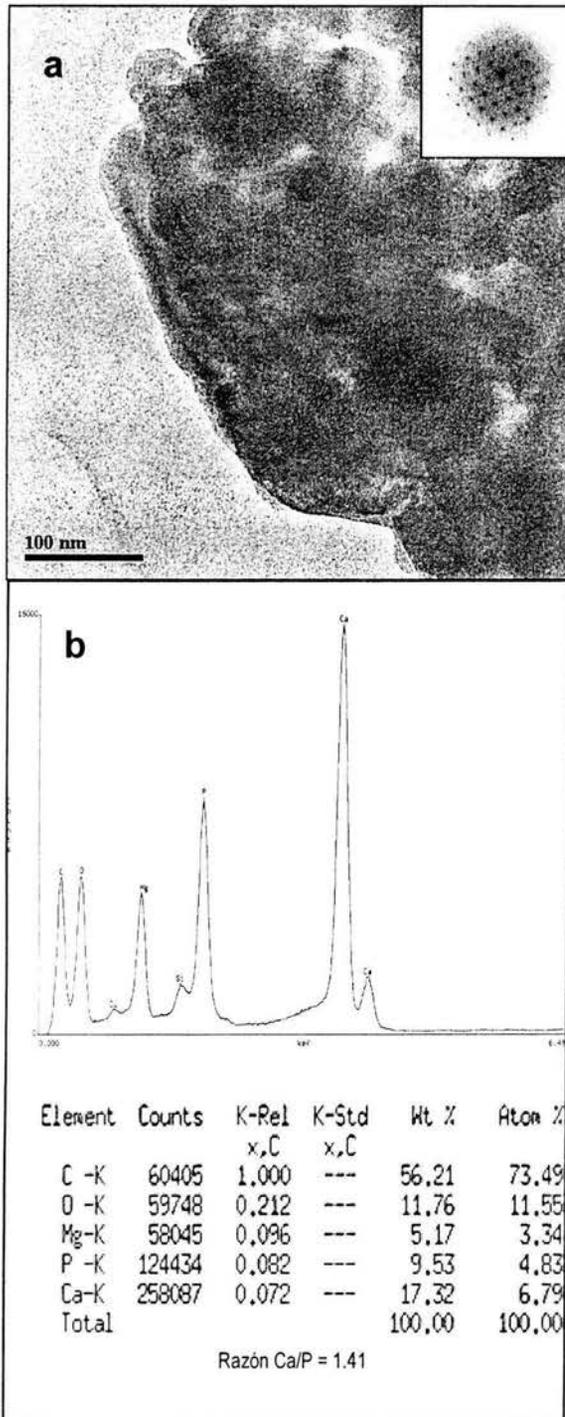


Figura 4.32 Muestra con 30% de exceso de óxido de calcio. **(a)** Campo claro de una partícula de hidroxiapatita con su patrón de difracción en la dirección [0001]. **(b)** Espectro de EDS y tabla de porcentaje de los elementos encontrados.

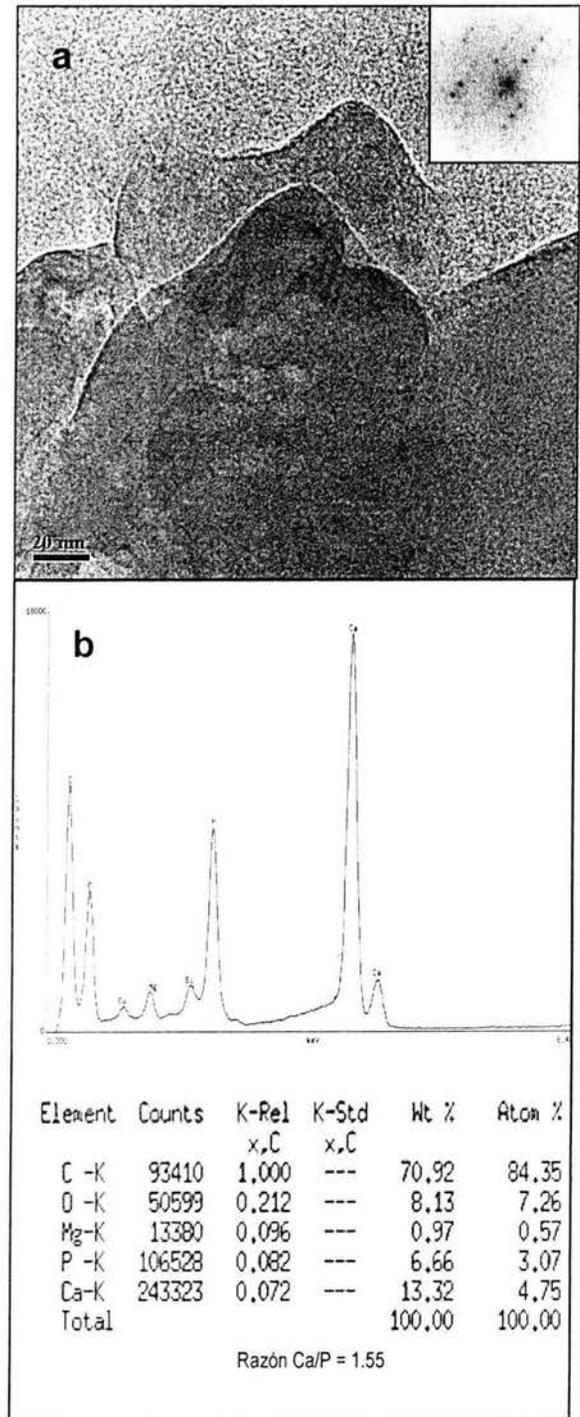


Figura 4.33 Muestra con 30% de exceso de óxido de calcio. **(a)** Campo claro de una partícula de hidroxiapatita con su patrón de difracción en la dirección [11-28]. **(b)** Espectro de EDS y tabla de porcentaje de los elementos encontrados.

4.3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN

Al observar las partículas en el MET y obtener su patrón de difracción se pueden orientar de tal manera que se encuentre exactamente en la condición del eje de zona. Entonces es muy fácil obtener las imágenes de alta resolución.

Al observar el contraste de las imágenes de alta resolución se puede notar que el nivel de ruido es bastante alto. Cuando esto sucede lo mejor es procesar digitalmente la imagen tratando de eliminar lo más posible el ruido para aumentar considerablemente la calidad del contraste. Las imágenes de alta resolución obtenidas y las que se trabajaron en procesamiento de imágenes se presentan en las figuras 4.34 y 4.35.

En 4.34a se aprecia la imagen experimental y en 4.34b la imagen procesada. Estas son imágenes de hidroxiapatita donde se ha realzado la dirección $[2\bar{1}\bar{1}1]$. En 4.34d se ve el procesamiento hecho a la imagen en la dirección $[2\bar{1}\bar{1}0]$. Nótese que se mejora considerablemente su contraste y se resaltan bastante bien las posiciones y el arreglo que presenta la hidroxiapatita en esta dirección. En 4.34f se hace lo mismo para hidroxiapatita en la dirección $[11\bar{2}2]$. Las imágenes de microscopía electrónica de alta resolución de la hidroxiapatita son bastante conocidas, entonces no es necesario entrar en mucho detalle respecto a estas figuras.

En la figura 4.35 se encuentran las imágenes procesadas de whitlockita en las direcciones $[\bar{1}2\bar{1}1]$, $[01\bar{1}1]$ y $[\bar{1}2\bar{1}1]$ respectivamente. Al igual que con las anteriores se mejora el contraste y se resaltan las posiciones y el arreglo de la fase en cada dirección.

La importancia de estas imágenes es que se puede apreciar muy fácilmente el tipo de arreglo que presentan los átomos en cada caso. A partir de las imágenes procesadas para hidroxiapatita (figura 4.34) y para whitlockita (figura 4.35) se puede ver que éstas no presentan algún tipo de defectos, al menos en las áreas donde se tomaron las imágenes de alta resolución, pues el ordenamiento atómico es bastante regular. Esto es importante porque los resultados anteriores indicaban que la hidroxiapatita y la whitlockita sintetizadas en este trabajo de tesis presentan materiales de impureza dentro de sus estructuras. Había que asegurarse entonces de que estos materiales producían o no algún defecto dentro de las estructuras. En estas imágenes no se aprecia algún cambio producido por dislocaciones o algún otro tipo de defectos.

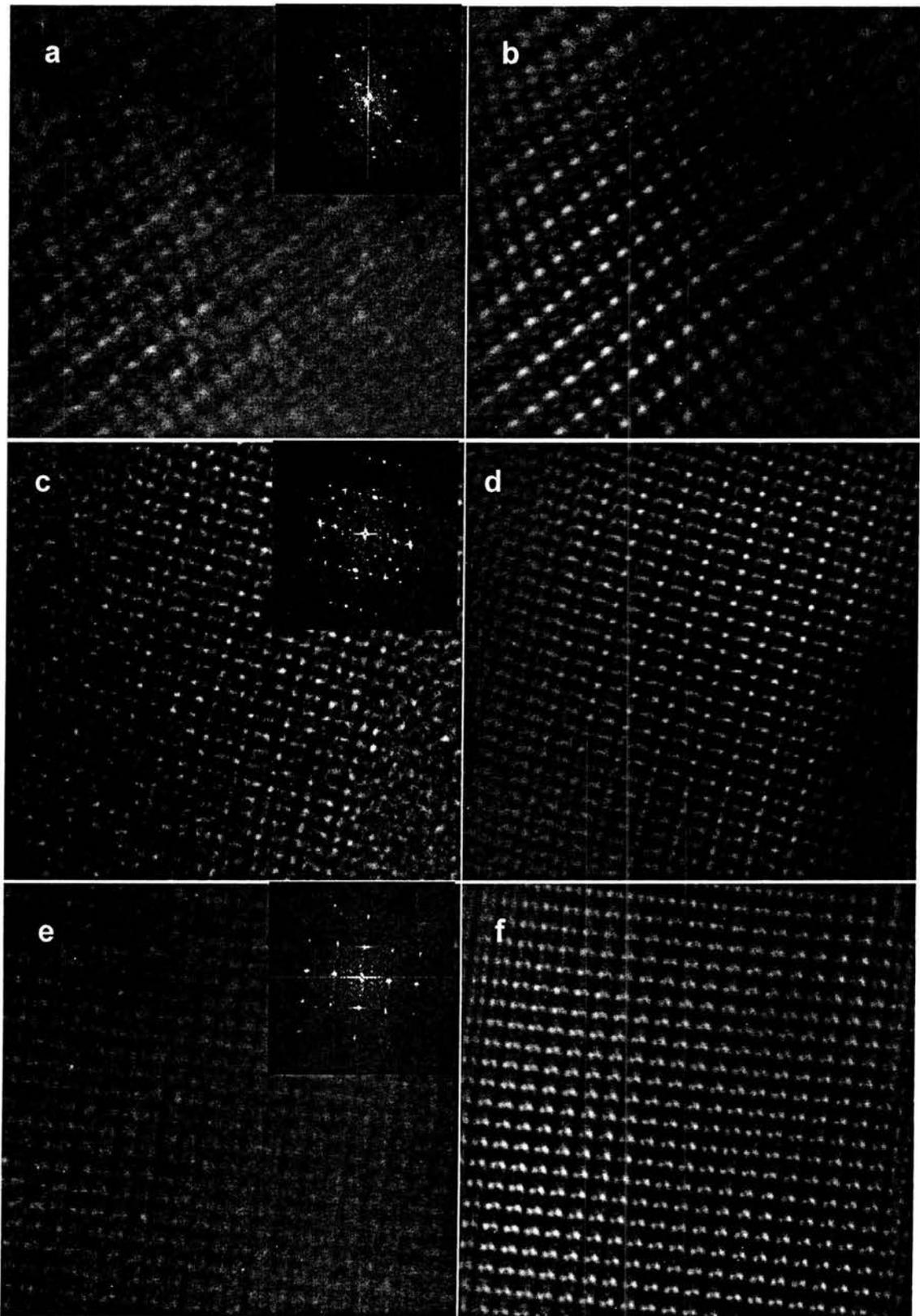


Figura 4.34 Imágenes de alta resolución de hidroxiapatita y su procesamiento digital. (a) y (b) Imagen experimental y procesada en la dirección $[2\bar{1}\bar{1}]$. (c) y (d) Imagen experimental y procesada en la dirección $[2\bar{1}\bar{0}]$ (e) y (f) Imagen experimental y procesada en la dirección $[11\bar{2}]$.

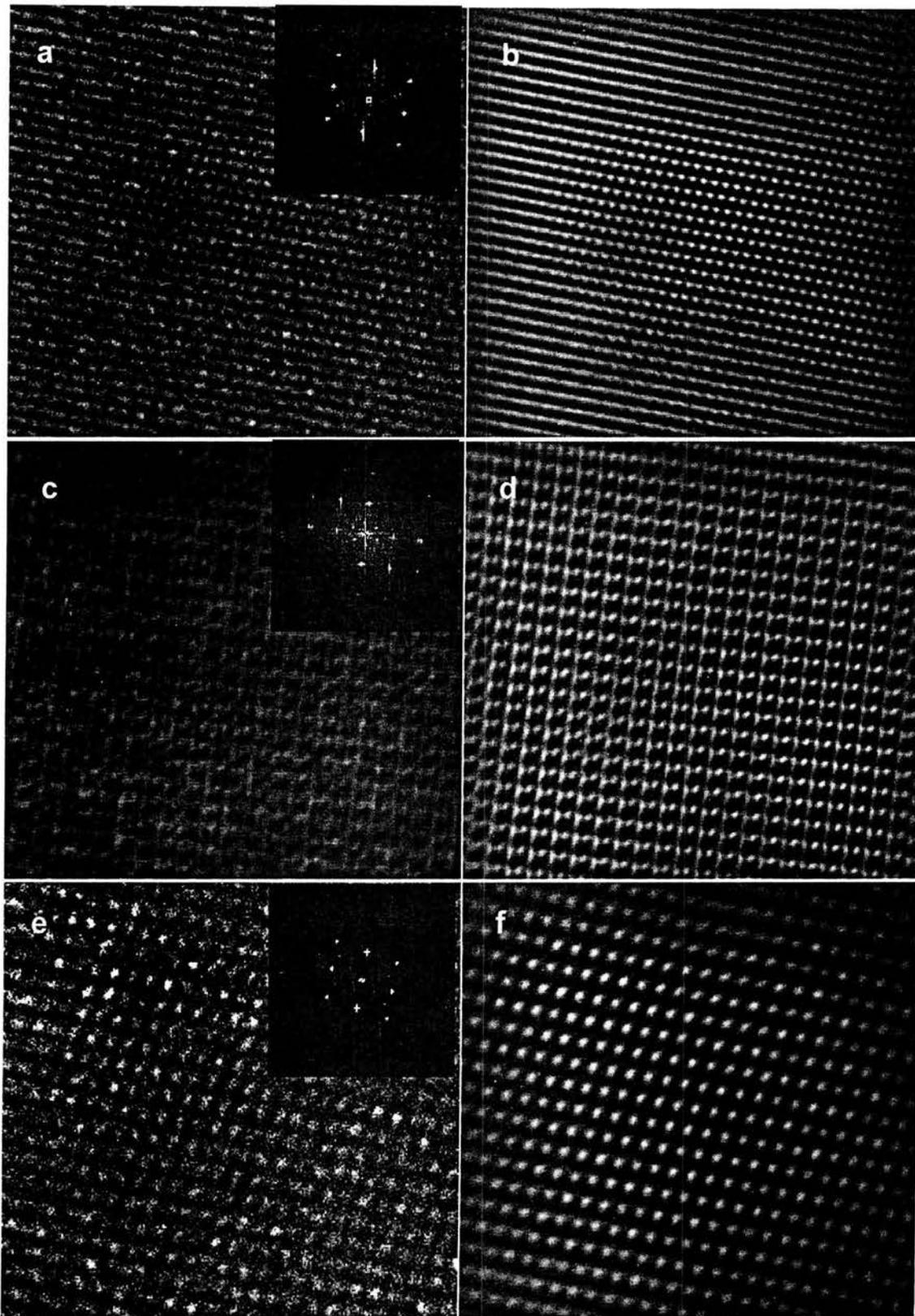


Figura 4.35 Imágenes de alta resolución de whitlockita y su procesamiento digital. (a) y (b) Imagen experimental y procesada en la dirección $[\bar{1}2\bar{1}]$. (c) y (d) Imagen experimental y procesada en la dirección $[01\bar{1}]$. (e) y (f) Imagen experimental y procesada en la dirección $[\bar{1}2\bar{1}]$.

5. DISCUSIÓN

Con estos resultados se puede afirmar que se obtuvieron dos fases: hidroxiapatita y whitlockita. No se encontró diferencia en cuanto al crecimiento de una o de otra y no se pueden asociar a algún tipo de morfología en especial porque no se encontraron partículas de forma diferente. El crecimiento fue uniforme en ambos casos y la distribución de los elementos es homogénea.

Precusores.

La estrella de mar (*mellita eduardobarrosi sp nov*) presentó la fase de calcita magnesiana y después de ser calcinada se obtuvo de ella óxido de calcio con una pequeña proporción de óxido de magnesio. El fosfato ácido de amonio no presentó cambio alguno de acuerdo a los resultados obtenidos por difracción de rayos X. Los poros de la estrella presentan un diámetro promedio de 100 μm pero al ser calcinada la porosidad aumenta y el óxido obtenido se vuelve más frágil. Los elementos encontrados en la estrella fueron calcio, magnesio, oxígeno y carbono. Al calcinar desaparece el carbono y parte del oxígeno ya que se desprende CO_2 . Los elementos que componen el fosfato ácido de amonio son fósforo, nitrógeno, oxígeno e hidrógeno.

Producto final.

Con la MO se observó que en general la coloración del polvo va de tonos más grises en menos tiempo de reacción a prácticamente blanco, lo que se puede asociar a que una mayor cantidad de precursor esté reaccionando. En cuanto a las diferencias de color, el gris se relaciona entonces con reactivos sin reaccionar, el blanco con la cantidad de hidroxiapatita y el color azul también se asocia con la cantidad de hidroxiapatita aunque en este caso la coloración debe ser producto de la presencia de magnesio en la estructura. Esta afirmación se obtiene en comparación con la coloración verde que la hidroxiapatita presenta cuando tiene impurezas de flúor [51]. Las zonas de diferentes colores no mostraron cambio alguno en los análisis por EDS. Aún cuando la muestra de color azul presenta en DRX mayor cantidad de hidroxiapatita y menor de whitlockita, en el resto de los análisis no hay una diferencia clara. Al hacer el análisis por microscopía electrónica de transmisión de las partículas que componen

los diferentes colores se observa que éstas tienen exactamente la estructura de hidroxiapatita o de whitlockita. Es decir, no hay cambios o imperfecciones que se puedan asociar a los colores.

Los resultados de DRX mostraron mayor proporción de una fase o de otra, o bien las dos presentes en proporciones semejantes, pero no hubo una diferencia en la estructura. Aunque se encontró que el exceso de óxido de calcio favorece la formación de hidroxiapatita, mientras que el exceso de fosfato ácido de amonio favorece la formación de whitlockita.

Es importante resaltar que en el producto obtenido, la morfología observada por MEB conserva la porosidad menor de la estrella, hasta 100 μm , pero los poros mayores de 200 μm se pierden debido al triturado previo al proceso. En general se pudieron observar conglomerados de partículas irregulares, algunas de ellas coalescidas. A partir de las seis horas de reacción se encontraron partículas con forma de plaquetas. El efecto del exceso de fosfato ácido de amonio en la morfología de las partículas fue muy marcado, mientras que el exceso de óxido de calcio no provocó cambios notables.

En los análisis por EDS se encontró además de calcio, fósforo y oxígeno, la presencia de magnesio y en algunos casos sodio y silicio. El magnesio se sabe que lo contiene la estrella en la fase de calcita magnésiana, como se observó en el análisis por DRX donde el óxido de calcio está acompañado por óxido de magnesio. El sodio y el silicio no se esperaban, sin embargo, pueden ser impurezas contenidas dentro de la estructura del mismo material si se toma en cuenta el medio en que se encuentra la estrella de mar. De cualquier forma las cantidades de estos elementos son tan pequeñas que en el análisis global no se aprecian.

El estudio por EDS indica una relación Ca/P variable, dependiendo del tiempo de reacción y de la concentración de los reactivos. Cuando se modificó el tiempo de reacción la razón Ca/P varió de 1.58 a 1.85. En el caso de exceso de fosfato ácido de amonio se encuentra una variación de 1.42 a 1.62. En el caso de exceso de óxido de calcio varió de 1.50 a 1.56. Tomando en cuenta que la razón Ca/P para la hidroxiapatita es de 1.67 y para la whitlockita es de 1.29, estos valores indican la combinación en diferentes proporciones de hidroxiapatita y whitlockita. Hay que recordar que el fosfato ácido de amonio (razón 1.42 a 1.62) favoreció más la formación de whitlockita, mientras que el óxido de calcio (razón 1.50 a 1.56) favoreció la formación de hidroxiapatita. Por otro lado, el análisis puntual de EDS indicó una razón Ca/P que va de 1.82 a 2.84. Esto refleja necesariamente la existencia de óxido de calcio en forma de

residuo de la reacción, ya que solo de esa manera la razón Ca/P indicaría una mayor presencia de calcio en la muestra.

En MET también se observó la coalescencia de partículas. Se encontraron algunas partículas con forma geométrica definida, pero en general predominan los conglomerados de partículas irregulares. Algunas de las partículas son láminas muy delgadas y otras presentan partículas nanométricas del mismo material en su superficie.

Una de las cosas interesantes es que la hidroxiapatita analizada por microscopía electrónica de alta resolución no presentó defectos aparentes dentro de las zonas de observación, sin embargo las partículas de tamaño entre 5 μm y 10 μm si presentaron defectos. Los defectos observados con mayor frecuencia fueron fronteras de grano, principalmente cuando las partículas coalescen. Otro tipo de defectos observados fueron maclas y dislocaciones, aunque éstas últimas no se aprecian en las imágenes de alta resolución.

El análisis puntual de EDS hecho en el MET también refleja una relación Ca/P variable para hidroxiapatita, de 0.95 (extremadamente deficiente en calcio) hasta 1.55 (más cercana a los valores reportados para hidroxiapatita pura). En el caso de whitlockita la razón Ca/P también se encontró por debajo del 1.29. Se reportaron valores de alrededor de 0.98, lo cual indica que también hay deficiencia de calcio en esta fase.

Comentarios finales.

Los biomateriales de hidroxiapatita han sido ampliamente estudiados y sus propiedades son ya bien conocidas. Uno de los objetivos de este trabajo es determinar si bajo el proceso hidrotermal se puede obtener una hidroxiapatita de características aceptables para usarse como biomaterial.

Tales características dependen de la aplicación del material. Por ejemplo, en estudios realizados en esmalte dental [52] se ha encontrado que la hidroxiapatita que lo constituye contiene además de calcio, fósforo, oxígeno e hidrógeno, trazas de magnesio, sodio, potasio y cloro entre otros elementos. Es decir, es una apatita imperfecta, baja en calcio y iones hidroxilo, pero rica en impurezas como el flúor, que son benéficas para el esmalte y que en algunas ocasiones parecen romper su estructura.

Por lo anterior, podría decirse que es altamente probable que la hidroxiapatita obtenida en este trabajo pueda usarse como biomaterial. Aunque, tomando en cuenta que es una

hidroxiapatita deficiente de calcio, con impurezas de magnesio, sodio y silicio y que está acompañada de la fase whitlockita, habría que realizar algunos estudios adicionales.

Por último, al reflexionar en el hecho de que el magnesio se incluye en la fase de hidroxiapatita, y sobre todo en la característica que tiene de estabilizar la fase de whitlockita, se debe buscar la forma de eliminar el óxido de magnesio en el precursor para trabajar exclusivamente con óxido de calcio, tomando en cuenta que la pureza del material es un aspecto importante para su aplicación.

CONCLUSIONES

El análisis por las técnicas de DRX, MO, MEB, TEM, TEM de alta resolución y EDS confirma que el producto de reacción del óxido de calcio obtenido de la estrella de mar con fosfato ácido de amonio fueron dos fosfatos de calcio: hidroxiapatita y whitlockita.

Las características estructurales de las fases concuerdan con las reportadas en la literatura para los grupos puntuales 6/m (hexagonal) y R3c (trigonal) de hidroxiapatita y whitlockita respectivamente. Sin embargo, ambas presentaron una deficiencia de calcio, visible en la relación Ca/P encontrada, que varía desde 0.96 hasta 1.56 para la hidroxiapatita.

La presencia de iones Mg^{2+} en el sistema favorece la formación de whitlockita sobre la de hidroxiapatita y la proporción de ambas fases se vio afectada por las variaciones en el tiempo de reacción y en la concentración de los reactivos. Además del magnesio, en ambas fases se encontraron residuos de sodio y silicio que se presuponen incluidos en la estructura de la estrella de mar.

REFERENCIAS

1. Scholes S. R., *Oportunities in Ceramic Engineering*, USA, Vocational Guidance Manuals, 1995.
2. Schuartz M. M., *Handbook of Structural Ceramics*, USA, McGraw-Hill Inc., 1992.
3. García C. R., *Biocerámicas Sintéticas*, Cuba, Centro de biomateriales Universidad de la Habana, 1992.
4. Bernache A. D., *Improvements in Bioceramic Technology. Biomaterials Hard Tissue Repair and Replacement*, USA, Elsevier Science Publishers, 1992.
5. Bu-Park, J., *Biomaterials Science and Engineering*, USA, Plenum Press, 1984.
6. Piña, M. C., "Biocompatibilidad de Materiales", *Revista Mexicana de Física*, México, 45, 105-111, 1999.
7. Muster, D., *Biomaterials Hard Tissue Repair and Replacement*, USA, Elsevier Science Publishers, 1992.
8. Hernández, R. "Hidroxiapatita y sus Aplicaciones", *Revista Mexicana de Física*, 45, 144-147, 1999.
9. Smith, D. K., "Calcium Phosphates Apatites in Nature", en P.W. Brown and B. Constant Editors, *Hydroxylapatite and Related Materials*, USA, C. R. C. Press. 1994.
10. Becker, P., *Phosphates and Phosphoric Acid. Raw Materials, Technolgy and economics*, 2nd Edition, N.Y., Edit. Marcel Dekker Inc., 1989.
11. Lacout, J. L., "Calcium Phosphates as Bioceramics", en Elsevier Science Publishers B. V., *Biomaterials Hard Tissue Repair and Replacement*, USA, Elsevier, 1992.
12. Bres, E. and P. Hardouin, *Calcium Phosphate materials. Fundamentals*, France, Sauramps Médical, 1998.
13. Planell, J. A., "Nuevas Tendencias en Dos Familias de Cementos Óseos: Acrílicos y Basados en Fosfatos de Calcio", *Revista Mexicana de Física*, 45, 49-533, 1999.
14. LeGeros, R., "Biological and Synthetic apatites", en P.W. Brown and B. Constant Editors, *Hydroxylapatite and Related Materials*, USA, C. R. C. Press. 1994.
15. Oonishi, H., "Development and Aplication of Bioceramics in orthopaedic surgery en Elsevier Science Publishers B. V., *Biomaterials Hard Tissue Repair and Replacement*, USA, Elsevier, 1992.

16. Ewers, R. and B. Simons, "The Phycogene Hydroxylapatite – a New Interconnecting Porous Biomaterial", en Elsevier Science Publishers B. V., *Biomaterials Hard Tissue Repair and Replacement*, USA, Elsevier, 1992.
17. Ruzsala, F.A. and E. Kostiner, "The Hidrothermal Synthesis and Crystal Growth of Various Whitlockites and Manganese Containing Graftonite", *Journal of Crystal Growth*, 48, 473-474, 1980.
18. Hamad, M. and J.C. Heughebaert, "The Growth of Whitlockite", *Journal of Crystal Growth*, 79, 192-197, 1986.
19. Abbona, F. and M. Franchini, "Crystalization of Calcium and Magnesium Phosphates From Solutions of Low Concentration", *Journal of Crystal Growth*, 104, 661-671, 1990.
20. Driessen, A.A., C.P.A.T. Klein and K. de Groot, "Preparations and Some Properties of Sintered β -whitlockite", *Biomaterials*, 3, 113-116, 1982.
21. Klein, C.P.A.T., K. de Groot, A.A. Driessen, and H.B.M. van der Lubbe, "Interaction of Biodegradable β -whitlockite Ceramics With Bone Tissue: An *in vivo* Study", *Biomaterials*, 6, 189-192, 1985.
22. Klein, C.P.A.T., K. de Groot, A.A. Driessen, and H.B.M. van der Lubbe, "A Comparative Study of Different β -whitlockite Ceramics in Rabbit Cortical Bone With Regard to Their Biodegradation Behaviour", *Biomaterials*, 7, 144-146, 1986.
23. Yoshimura, M. and H. Suda, "Hydrothermal Processing of Hydroxylapatite: Past, Present and Future", en P.W. Brown and B. Constant Editors, *Hydroxylapatite and Related Materials*, USA, C. R. C. Press. 1994.
24. Lin, C. H., "Hydroxyapatite Ceramics from Hydrothermally Prepared Powers", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 346, 1994.
25. Liu, H. S., "Hydroxyapatite Synthesized by a Simplified Hydrothermal Method", *Ceramics international*, 23, 19-25, 1997.
26. Nancollas, G. H. and J. Zhang, "Formation and Dissolutions Mechanisms of Calcium Phosphates in Aqueous Systems", en P.W. Brown and B. Constant Editors, *Hydroxylapatite and Related Materials*, USA, C. R. C. Press. 1994.
27. Smith, W.F., *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*, México, McGraw-Hill, 1993.

28. Castellanos, R. A., *Difracción de Rayos-X: Método de Polvos*, México, McGraw-Hill, 1990
29. Hukins, W L., *X-ray Diffraction by Disorderer and Orderer Systems*, Great Britain, Pergamon Press, 1981.
30. Burns, G. and A.M. Glazer, *Space Groups for Solid State Scientists*, USA, Academic Press, 1978.
31. Sands, D.E., *Introduction to Crystallography*, N.Y., Dover Publications, Inc., 1975.
32. Cullity, B. D., *Elements of X-ray Diffraction*, USA, Addison-Wesley Publishing Co. Inc., 1967.
33. Manual de Microscopía Óptica. Zeiss. 1990.
34. Yacamán, M. J. y J. Reyes-Gasga, *Microscopía Electrónica. Una Visión del Microcosmos*, México, Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Fondo de Cultura Económica, 1995.
35. Reyes-Gasga, J., *Notas del Curso de Microscopía Electrónica*, México, UNAM, 1998.
36. www.geocities.com/CapeCanaveral/Lab/1987/main.html
37. Goldstein, J.I., *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, N.Y., Plenum Press, 1984.
38. Kessel, R., *La Microscopía Electrónica de Barrido en Biología*, España, Edit. Dossat S.A., 1976.
39. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, USA, Interscience Publishers J. W. & Sons, Inc., 12, 1990.
40. Williams, D.B. and C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy. A Text Book for Materials Science*, N.Y., Plenum Press, 1996.
41. Aragón, J.L., *Notas: Fundamentos de cristalografía*, México, Sociedad Mexicana de Cristalografía A. C., 1999.
42. Araiza, M.A., *Caracterización Ultraestructural de la Mellita Eduardobarrosi Sp. Nov y la Valoración in vivo de su Capacidad Como Biomaterial*, Tesis doctoral, Odontología, UNAM, 1994.
43. Sivakumar, M. and T.S. Sampath, "Development of Hydroxyapatite Derived From Indian Coral", *Biomaterials*, 17, 1709-1714, 1996.

44. Ioku, K., S. Somiya and M. Yoshimura, "Dense/Porous Layered Apatite Ceramics Prepared by HIP Post-sintering", *Chapman and Hall*, 81, 203-1204, 1989.
45. Kivrak, N. and C. Tas, "Synthesis of Calcium Hydroxyapatite-Tricalcium Phosphate (HA-TCP) Composite Bioceramic Powders and Their Sintering Behavior", *Journal of American Ceramic Society*, 81, 2245-2252, 1998.
46. Skinner, W and H. Catherine, "Phase Relations in the CaO-P₂O₅-H₂O System From 300° to 600° C at 2 kb H₂O Pressure", *American Journal of Science*, 273, 545-560, 1973.
47. Biggar, G.M., "The CaO-P₂O₅-H₂O System", *Mineral Magazine*, 35 (276), 1111-1120, 1966.
48. Wencil, P., "Phase Relationships in the Ternary System CaO-P₂O₅-H₂O at 25° C", *Journal of American Ceramic Society*, 75, 17-22, 1992.
49. Vaidya, S.N. and C. Karunakaran, "Pressure Induced Crystalline to Amorphous Transition in Hydroxylapatite", *Journal of Materials Science*, 32, 3213-3217, 1997.
50. Reyes-Gasga, J., P. Mexía and E. Oliva, "Easy Method for Preparation of Perforated Plastic Support for HREM Grids of Materials Science Use", *Acta Microscopica*, 6 (2), 20-23, 1997.
51. LeGeros, R. Z., *Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine*, USA, Howard M. Myers, Ed., 1991.
52. Ayuso, A. L., *Esmalte Dental en Niño, Adolescente y Adulto: Caracterización por Técnicas de Microscopía Electrónica*, Tesis de Maestría, Odontología, UNAM, 1999, p. 12.