



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CRISTALES  
DE HIDROXIAPATITA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

Físico

P R E S E N T A :

DANIEL MEZA ARREDONDO

DIRECTOR DE TESIS:

DRA. MA. CRISTINA PIÑA BARBA

2010





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.

“Das Leben ist wie ein Fahrrad.  
Man muss sich vorwärts bewegen, um das Gleichgewicht nicht zu verlieren”

“La vida es como andar en bicicleta.  
Para no perder el equilibrio se debe seguir avanzando.”

Albert Einstein.

A mis padres.

## Agradecimientos.

Con la finalización de este trabajo, acaba también una etapa en mi vida y es momento de agradecer a las personas que hicieron posible que hoy me encuentre lleno de orgullo por presentar mi examen profesional para obtener el grado de Físico por la máxima casa de estudios de México y que el esfuerzo invertido en estos años se vea reflejado en el mayor logro que he alcanzado.

En primer lugar quiero agradecer a mis padres, por el apoyo que siempre me han brindado y sus sabios consejos, a mi madre también por inculcarme el gusto por la lectura y a mi padre por enseñarme que a veces es mejor levantar la vista un momento para encontrar el mejor camino hacia nuestras metas.

Gracias también por la confianza que me tuvieron al dejarme crecer y tener mis propias experiencias aún cuando era un poco incierto si iba a saber actuar con responsabilidad, sin duda esto ha formado mi carácter y mi personalidad de una manera que me hace sentirme orgulloso de mi mismo.

A mi hermano, por estar siempre a mi lado y cuidarme desde que éramos niños, haber crecido junto a alguien como él ha sido una de las experiencias más gratificantes que he tenido. A su lado he vivido los mejores momentos de mi vida, nuestros logros, muchas diversiones y viajes, y es tranquilizante saber que hay alguien que desde muy temprana edad asumió como suya también la misión de proteger al más pequeño de la familia.

A la Dra. Cristina Piña, a quien considero una gran amiga, agradezco por haber sido mi guía en este trabajo y por sus enseñanzas que siempre fueron de gran ayuda, tanto en el ámbito académico como fuera de él, y por la libertad que me dio de investigar y experimentar a mi manera mientras guiaba el desarrollo de este trabajo con preguntas, propuestas y sugerencias.

A Adriana Tejeda y Omar Novelo, por su ayuda con los análisis de DRX y MEB respectivamente y por haberme enseñado sobre la cuestión práctica de estos dos métodos de caracterización. Además de sus valiosas interpretaciones sobre los resultados obtenidos en las muestras. A Rosarito por las n tazas de café con  $n \rightarrow \infty$ , entre otras cosas. Al IIM por el apoyo otorgado mediante la beca de titulación.

Uno de los momentos mas importantes en la escritura de mi tesis fue cuando recibí las correcciones de parte de mis sinodales, quienes con sus sugerencias y preguntas me hicieron ver mi tesis desde una perspectiva muy diferente y me ayudaron a mejorarla de manera que su lectura es más amena, ellos son el Dr. Gonzalo González, el Dr. José Chávez, el Dr. José Reyes y el Físico Andrés Porta, quien además fue mi profesor en la carrera y a quien tuve el gusto de conocer en los primeros días de mi feliz vida de universitario en la Facultad de Ciencias.

A mis compañeros del laboratorio de biomateriales, con quienes he compartido muy buenos momentos y de los cuáles he aprendido muchísimo, Caro, Naye, Caro Jr., Gerardo, David, Rodrigo y Éder, y especialmente a Karla e Ismael, con quienes asistí a mi primer congreso en San Luis Potosí en el cual conocimos más de cerca lo que es la vida de un científico.

Este gran recorrido por la UNAM fue posible también gracias a mis padrinos, de quienes he recibido un gran apoyo en diversas maneras, y han hecho posible que cumpla muchos de mis sueños. Saber que están orgullosos de mí es un gran incentivo para seguir siempre adelante. A mi tía July por tener siempre tiempo y espacio para mí y por los memorables “desayunos escolares”, que se entregaban de noche y generalmente no llegaban a la mañana siguiente. A Mim por haber estado ahí en la primera parte de este trayecto y por saber escucharme en estos años.

A mi primo Román, por ser mi mentor científico y enseñarme de cerca la vida en un laboratorio, además de por aquellas discusiones sobre Física en las que fingía tener un punto de vista opuesto sólo para ver qué tan bueno era discutiendo. Además de las buenas malabareadas, cervezas y paseos en bicicleta. A mi primo Rodrigo por las explicaciones que siempre tuvo a mis preguntas aunque a veces fueran disparatadas.

A mis amigos Mau y Pinet, a quienes conozco desde hace muchos años ya, y con quienes he crecido y aprendido de la vida. A mis amigos de la facultad, con quienes he reído todos los días, estudiado y viajado, y gracias a los cuales esta etapa de mi vida ha sido la mejor, ¡Gracias hermanos universitarios!

A mis equipos, Javier y Ramsés, a quienes les tengo una confianza especial y con quienes sé que siempre puedo contar para una nueva locura, y por que en estos años se han vuelto sin duda una parte importante en mi vida, así como Omar que es mi amigo desde el primer día en la facultad.

Al Absinth-mann, por ser un compañero incansable de aventuras y viajes, por los kilómetros recorridos juntos y porque compartimos en gran medida la misma visión del mundo. Gracias también por haberle dado al WG ambiente universitario y fraternal desde el día en que lo único que había era la alfombra y la mac como estéreo-foco y por casi 3 años más.

A los sueños y metas que he tenido, algunos alcanzados y algunos no, pero de los cuales he aprendido por el simple hecho de haber puesto todo mi esfuerzo en verlos algún día realizados.

A la gloriosa Universidad Nacional Autónoma de México y a su Facultad de Ciencias, que como el Prometeo, da a sus estudiantes el fuego del conocimiento científico y las herramientas en la búsqueda de la verdad, hoy siento en mi interior más fuerte que nunca el espíritu universitario que corre en mi familia y en mis amigos y me siento orgulloso de poder decir que soy parte de ti y que haré todo lo posible por poner tu nombre en alto a donde quiera que vaya, pues universitario soy, antes que otra cosa.

¡Mil gracias UNAM!

POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU.  
CD. UNIVERSITARIA, SEPTIEMBRE 2010.

DANIEL MEZA ARREDONDO.

## ÍNDICE

I. PREFACIO	8
II. INTRODUCCIÓN	10
II.1. Situación actual (State of art)	10
II.2. Cristales	13
II.3. Cristalización	14
II.4. Hidroxiapatita	15
II.5. Solución coloidal	16
II.6. Nucleación	15
III. MATERIALES Y METODOS	23
III.1. Diagrama de flujo	25
IV. RESULTADOS	26
IV.1. Difracción de rayos X (DRX)	27
IV.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	36
V. ANÁLISIS DE RESULTADOS	40
V.1. DRX	40
V.2. Scherrer	42
V.3 MEB	47
VI. CONCLUSIONES	49
VII. APÉNDICE A (DRX)	50
VIII. APÉNDICE B (MEB)	56
IX. REFERENCIAS	61





Síntesis y caracterización de cristales de hidroxiapatita (HA).

## I. PREFACIO.

El razonamiento, cualidad que posee el ser humano, lo ha llevado a lo largo de la historia a hacer descubrimientos acerca del mundo que lo rodea, es de esta manera como han nacido una a una, las disciplinas que estudian diferentes aspectos del universo y de la naturaleza, de los fenómenos que el hombre puede observar, y que han recibido el nombre de ciencias.

Debido a que para desarrollar una ciencia es necesario llevar a cabo observaciones sobre el fenómeno que se desea explicar, éstas han ido evolucionando a la par con la capacidad de observación que tiene el ser humano.

Es por esta razón, que las matemáticas surgen con la capacidad del hombre de hacer observaciones y razonar sobre entes abstractos, llamados números. La Biología nace con las observaciones hechas por el ser humano hacia los seres vivos y la Física es la ciencia que observa los fenómenos relacionados con el espacio, el tiempo, la materia y la energía.

Cronológicamente hablando, dentro de la física, la astronomía es una de las primeras ciencias en aparecer, debido a que su objeto de estudio es la bóveda celeste y ésta puede observarse directamente con el ojo humano, sin embargo, ha adquirido un notable desarrollo a partir de la invención de instrumentos que permiten explorar y observar mas allá de lo que las capacidades humanas permiten. Junto con los diferentes instrumentos que han sido inventados han nacido diferentes ramas de la física, tales como la Mecánica, el Electromagnetismo, la Termodinámica y la Óptica sólo por mencionar algunas.

Esta relación entre el desarrollo de la ciencia y el desarrollo de la técnica es, a mi parecer, sumamente interesante, pues podemos notar que, de la misma

manera que algunas especies obtienen beneficios mutuos de las interacciones entre si, la ciencia y la tecnología llevan una relación simbiótica. Los desarrollos en ciencia se traducen directamente en nuevas técnicas y el avance de la tecnología permite a los científicos observar con mayor claridad a sus objetos de estudio.

Con el paso del tiempo han surgido además ciencias multidisciplinarias, esto es, aquellas en las que se aborda un problema desde diferentes puntos de vista o con la ayuda de especialistas en diferentes áreas.

Es el caso de la ciencia de materiales, una ciencia multidisciplinaria relativamente joven en la cual, físicos, ingenieros, químicos, biólogos, etc. estudian un tema simultáneamente un problema para encontrar una solución más completa y que resuelva el problema de manera integral.

La ciencia de materiales estudia a la materia a nivel microscópico y relaciona la estructura de los materiales con sus propiedades, relaciones con las cuales, posteriormente, la ingeniería de materiales realiza diseños para obtener materiales con determinadas propiedades.

Dichos materiales se usan en muchas y muy diversas aplicaciones, como son la conservación del ambiente, el ahorro de energía, las telecomunicaciones, la salud y las diversas industrias (automotriz, textil, química, farmacéutica etc.).

Dentro de dicha ciencia, existe una línea de investigación que lleva a cabo estudios e investigaciones con el propósito de obtener o crear materiales que puedan usarse como sustitutos de tejidos en el cuerpo humano, llamados biomateriales.

Éste es un aspecto fundamental de la ciencia, ya que, si bien el razonamiento científico ayuda a entender mejor lo que sucede en la naturaleza, los conocimientos obtenidos deben aplicarse en pos de mejorar la calidad de vida de los seres vivos y esto puede lograrse entre otras cosas, mediante el

uso de los frutos de la ciencia de materiales en la medicina, ciencia que estudia la vida y la salud.

Los llamados biomateriales, son entonces materiales diseñados para sustituir tejidos humanos y realizar en la medida de lo posible sus mismas funciones, para lograr esto deben tener ciertas características que garanticen la salud del paciente al ser utilizados.

Dentro de la presente tesis se expone un método para sintetizar cristales de hidroxiapatita, con fórmula química  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , a partir de un proceso de solución coloidal, con el objetivo de que se usen posteriormente en combinación con membranas poliméricas o con cementos óseos en implantes o rellenos óseos.

Los resultados obtenidos, son una pequeña parte de un gran trabajo de investigación que se lleva a cabo día con día por científicos de todo el mundo, los cuales tienen el propósito de conocer y entender siempre un poco más a la naturaleza, pero al mismo tiempo sienten una necesidad de cerrar este importante ciclo del conocimiento humano que se logra al usar lo aprendido para generar algún beneficio para la humanidad.

## II. INTRODUCCIÓN.

### II.1. SITUACIÓN ACTUAL (State of the art).

Al hacer investigación en biomateriales, es importante notar que estos deben cumplir ciertas características, para poder ser materiales biocompatibles, y es por eso que en la búsqueda de un nuevo biomaterial, es una buena idea poner especial interés en los materiales que existen dentro del cuerpo humano, ya que en caso de poder sintetizar dichos materiales de manera artificial, o poder extraerlos de la naturaleza, su aplicación y uso puede tener mejores resultados como materiales biocompatibles.

Es el caso de la hidroxiapatita (HA), mineral presente en los huesos de humanos y animales [5] así como en los corales, el cual actualmente puede sintetizarse en el laboratorio por distintos métodos como el método de precipitación [4] y el de sol-gel [3] [4] y que dadas sus características se está investigando ampliamente como un biomaterial muy versátil [7][8][9].

Una de las primeras aplicaciones que tuvo la HA como un biomaterial, fue su uso como sustituto del globo ocular [18]. El procedimiento para colocar una esfera de HA en la cavidad ocular de una persona que ha sufrido la pérdida total o parcial del globo ocular fue presentado en 1989 por la compañía Integrated Orbital Implants, con el apoyo científico del Dr. Arthur Perry [18]. La estructura porosa de la prótesis de HA permite el crecimiento del tejido circundante hacia el interior de ésta, con lo que es posible tener control sobre el movimiento de la prótesis como si se tratara del propio globo ocular. Esta característica hizo que dicho implante fuera uno de los primeros que estuvieron integrados de manera verdaderamente biológica al cuerpo humano.

Por otra parte, existen diversos factores que modifican las características de los materiales, siendo uno de los más importantes para la hidroxiapatita, la morfología y el tamaño de sus cristales, cuando no se está usando en forma de matriz ósea.

Existen diversos padecimientos en el ser humano cuando existen en el organismo cristales de tamaño micrométrico, tal como la artritis por microcristales, por lo que la capacidad de controlar el tamaño de los cristales sintetizados es un punto de interés en las investigaciones que se han llevado a cabo en los últimos años.

Dentro de los estudios más actuales que se han realizado con hidroxiapatita encontramos, por ejemplo, una investigación en la cual se usa un hidrogel de nanocristales de hidroxiapatita (NHA) en combinación con alcohol polivinílico para preparar una córnea artificial porosa, que posteriormente se implanta en conejos con buenos resultados de biocompatibilidad, por lo que esta córnea es un buen candidato potencial para uso clínico. [7]

Los NHA se usan también como recubrimiento de prótesis metálicas, ya que al cubrir con un material biocompatible la parte metálica de la prótesis que estará en contacto con el cuerpo, se obtienen mejores resultados al implantarse en el cuerpo humano, es el caso de diversas investigaciones que recubren sustratos de titanio con NHA mediante el proceso conocido como deposición electroquímica, los cuales presentan alta biocompatibilidad y bioactividad en estudios realizados in vitro. [11]

Un estudio más reciente (año 2010), analiza los efectos de un biomaterial compuesto por NHA y fibras de colágena, el cual se crea con fines de sustitución de hueso y que se ha encontrado que ayuda al crecimiento de éste. Esta combinación se realizó debido a que para sustituir hueso se debe implantar un material con características mecánicas parecidas y sin embargo no se ha podido sintetizar artificialmente una matriz porosa de HA, por lo que las fibras de colágena le dan sostén a la estructura. [10]

Otro estudio reciente pone a prueba un biomaterial compuesto por NHA y aleaciones de magnesio (Mg), debido a la alta biocompatibilidad de este metal y a su capacidad de degradarse cuando se encuentra implantado en el cuerpo humano. Los resultados de este estudio demuestran que puede

usarse potencialmente como un material biodegradable que ayude a la fijación de hueso. [12]

## II.2. CRISTALES

La palabra cristal proviene del griego Crystallos, nombre dado en la antigüedad a un mineral de cuarzo que hoy se conoce como cristal de roca.

En física y en la ciencia de materiales, un cristal es aquel sólido de apariencia homogénea, que cuenta con una estructura interna ordenada y cuyo orden es de largo alcance. Es debido a esta característica que los cristales presentan diferentes simetrías, ante ciertas traslaciones y rotaciones. Los elementos de simetría de un cristal pueden ser planos, ejes y puntos.

Las simetrías que existen para los sistemas cristalinos son tales que sólo existen 7 tipos diferentes de sistemas cristalinos en la naturaleza, enunciados a continuación: [1]

- 1.-Cúbico (cubo)
- 2.-Tetragonal (prisma recto cuadrangular)
- 3.-Ortorrómbico (prisma recto de base rómbica)
- 4.-Monoclínico (prisma oblicuo de base rómbica)
- 5.-Triclínico (paralelepípedo)
- 6.-Rombohédrico (paralelepípedo de caras rómbicas)
- 7.- Hexagonal (prisma recto de base hexagonal)

El hecho de que un cristal esté ordenado de manera periódica, le confiere también propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas especiales.

Uno de los más claros ejemplos de una propiedad óptica especial, es la coloración de ciertos cristales llamados “piedras preciosas”, como el rubí, la esmeralda y el zafiro, a través de los cuales sólo pueden pasar ondas electromagnéticas con ciertas frecuencias, por lo que al hacer pasar luz blanca a través de ellos obtenemos luz de un único color.

Otro ejemplo conocido de una propiedad mecánica excepcional de un cristal es la dureza del diamante, la mayor existente en la naturaleza, debido a los particulares enlaces que unen a sus átomos (enlaces covalentes).

La periodicidad de un cristal facilita además, su estudio mediante el uso de modelos matemáticos, en los cuales dicha característica está presente también en las funciones que representan a los sólidos.

### II.3. CRISTALIZACIÓN

Es el proceso de formación de sólidos cristalinos a partir de alguno otro de los estados de agregación de la materia. Durante la cristalización, los iones que se encuentran disueltos forman enlaces entre ellos, constituyendo así un sólido cristalino.

Mediante este proceso es posible separar alguno de los componentes de una solución líquida, variando las características de la solución de manera que los cristales de la sustancia que se busca precipiten. Es así como se sintetizan muchos de los productos que se presentan como cristales, entre ellos el cloruro de sodio (NaCl), el azúcar o sacarosa, etc.

Existen diversos métodos para cristalizar sustancias, como la cristalización por enfriamiento de una solución de concentración baja, que consiste en preparar una solución concentrada a alta temperatura, para posteriormente enfriarla, con lo que la disolución llega a un punto de sobresaturación en el cual el soluto es más que el admisible por la disolución a esa temperatura y el material disuelto en ella precipita en forma de cristales.

Este procedimiento proporciona como resultado materiales puros, y tiene mejores resultados mientras mayor sea la solubilidad del compuesto en función de la temperatura.

Otro método para cristalizar es mediante la evaporación del disolvente, y funciona básicamente con el mismo principio que el anterior, al evaporar el solvente se alcanza una mayor concentración del soluto en la disolución, lo que conlleva a una cristalización del compuesto principal. Este método es el que se usa para este trabajo.

El último método que mencionaremos en esta sección será el de cambio de disolvente, en este método se agrega a la solución un disolvente que sea miscible con el primero, pero que la solubilidad del soluto en él sea menor que en el primero, de manera que el sólido cristalice y precipite. Es posible sintetizar cristales de hidroxiapatita por este método, conocido como “método de precipitación” [4].

El proceso de cristalización debe empezar en una pequeña región del espacio, en lo que se conoce como un núcleo. La cantidad de puntos de nucleación que existan en la solución en la cual se está llevando a cabo el proceso de cristalización determinará posteriormente la rapidez de cristalización y el tamaño final de los cristales obtenidos, sin embargo, la nucleación está presente no sólo en la formación de cristales, sino en muchos otros fenómenos de la naturaleza en los cuales exista un cambio en el estado de agregación de la materia. [16]

#### II.4. HIDROXIAPATITA.

La hidroxiapatita es un mineral de la familia de las apatitas con fórmula química  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , que se encuentra en forma cristalina en la naturaleza en minas, huesos y dientes de mamíferos y en los corales. Constituye de un 60% a un 70% del peso seco del tejido óseo del ser humano.

Su estructura es hexagonal con grupo espacial  $P6_3/m$  y sus parámetros de red son  $a=9.41$  angstroms,  $b=9.41$  angstroms,  $c=6.88$  angstroms. Cuenta con una dureza de 5 en la escala de Mohs.



Se encuentra en la naturaleza también con diferentes iones como el carbonato sustituyendo al ion hidroxilo o al ion fosfato para dar lugar por ejemplo, a la hidroxiapatita carbonatada tipo A o tipo B respectivamente, lo cual le confiere propiedades diferentes a las de la HA normal.

## II.5. SOLUCIÓN COLOIDAL.

Una solución coloidal, coloide o dispersión coloidal es un sistema físico-químico formado por dos o más fases, una llamada continua que es la que se encuentra en mayor cantidad y es generalmente líquida y otra que se llama fase dispersa que es la que se encuentra en menor cantidad y es generalmente sólida, sin embargo existen coloides de diversos tipos en los que la fase continua y la fase dispersa se encuentran en diferentes estados de agregación.

Algunas de sus propiedades son, que sus partículas no pueden ser observadas a simple vista, las partículas de la fase dispersa son mucho mayores que las moléculas del disolvente generalmente entre 5 y 200 nms.

## II.6. NUCLEACIÓN

La nucleación es el punto de inicio de un cambio de fase de una sustancia en una región del espacio. La existencia de un punto de nucleación lleva consigo un aumento en la energía del sistema, debido a la creación de una frontera entre las dos fases de la sustancia, esta energía depende de la naturaleza de las sustancias y de la cantidad de material que está agregándose en el nuevo estado.

Para que este proceso se lleve a cabo, es necesario que existan fluctuaciones en el sistema, de hecho, las fluctuaciones existen en todos los sistemas (incluso en los estables) y consisten en una alteración del equilibrio local que produce un aumento en la energía termodinámica del sistema.

Por cuestiones estadísticas, en cualquier sistema es más probable que ocurran fluctuaciones pequeñas que grandes, en el caso de la nucleación una fluctuación se puede entender como el choque o el encuentro de una cierta cantidad de moléculas para agregarse en un estado diferente. Es fácil visualizar que un choque entre 2 moléculas cualesquiera ocurrirá con mayor frecuencia que un choque entre grupos de 10 moléculas.

Para entender la nucleación y cómo es que las moléculas de un material se agregan en un punto y cambian de estado, se analizará un sencillo caso de nucleación, a saber, la formación de gotas de agua en un sistema formado por un volumen  $V$  que contiene  $N$  moles de vapor de agua, a presión  $P$ . [16]

Es importante hacer notar que, debido a la isotropía de la tensión superficial que presenta el agua en estado líquido, las gotas tienen forma esférica, esto será útil posteriormente, cuando se calcule la energía necesaria para crear una frontera entre la gota y el vapor de agua.

Considérese entonces, un volumen  $V$ , con  $n_v$  moles de vapor de agua y potencial químico  $m_v$ , en donde  $n_v = N/V$  y  $m_v = M/V$  son número de moles/volumen y potencial químico/volumen respectivamente.

Si ahora se calcula la energía libre de Gibbs de este sistema, se tiene

$$\Delta G = V\Delta P - S\Delta T + M\Delta N$$

En donde V es el volumen, P la presión, S la entropía, T la temperatura, M el potencial químico y N el número de moles del sistema.

Supóngase ahora, por simplicidad, que P y T permanecen constantes, con lo que la energía libre de Gibbs del sistema es:

$$\Delta G = M\Delta N$$

Pero el número de moles está fijo y es nV, por lo que:

$$G = mv \, nv$$

Sin embargo, en este sistema pueden ocurrir fluctuaciones, por lo que a partir del estado inicial puede formarse una gota de agua que contenga n1 moles /volumen y cuyo potencial químico sea m1 potencial químico/volumen (por encontrarse en un estado de agregación diferente).

Entonces la nueva energía libre de Gibbs (G\*) del sistema será:

$$G^* = (nv-n1)mv + n1 \, m1 + 4\pi r^2 \sigma$$

En donde se puede observar que: el primer término corresponde a la energía del vapor, el segundo término la energía de la gota líquida y el tercer término la energía necesaria para crear la superficie de la gota, en donde  $\sigma$  es la energía por unidad de superficie y  $4\pi r^2$  la superficie de la gota esférica, función únicamente del radio de la gota.

Entonces, si se analiza la energía libre de Gibbs antes y después de la formación de la gota, se puede saber si este proceso puede llevarse a cabo o no dependiendo del cambio en la energía del sistema y haciendo uso del principio de mínima energía, que establece que un sistema físico tiende a ocupar el estado con menor energía posible al que tenga acceso.

Por lo tanto:

$$\Delta G = G^* - G = -n_1(mv - m_1) + 4\pi r^2 \sigma$$

Ahora, nótese que

$$n_1 = (v_l) \frac{4\pi r^3}{3}$$

en donde  $v_l$  es el volumen molecular del líquido (número de moles/volumen) y el volumen de la gota de radio  $r$  es  $\frac{4\pi r^3}{3}$ , por lo que sustituyendo esto en la ecuación anterior se tiene

$$\Delta G(r) = - (v_l) \left(\frac{4\pi r^3}{3}\right) (mv - m_1) + 4\pi r^2 \sigma$$

$$\Delta G(r) = - (v_l) \left(\frac{4\pi r^3}{3}\right) (\Delta m) + 4\pi r^2 \sigma$$

En donde  $\Delta m = mv - m_1$  es la saturación del sistema. De esta manera se observa que  $\Delta G$  depende únicamente del radio de la gota formada y más específicamente de un término que depende del volumen y otro que depende de la superficie.

El segundo término siempre es positivo, sin embargo, el signo negativo antes del primer término significa que se gana energía debido a la formación de la gota si la fase líquida es termodinámicamente estable, esto es, cuando  $m_1 < mv$ .

En el caso en el que  $m_1 > m_v$  (la fase líquida no es termodinámicamente estable) se observa que también el primer término es positivo, por lo que la energía libre de Gibbs aumenta siempre con el aumento de radio de la gota. En este caso no es posible la formación de la gota, se conoce como condición de subsaturación.

Se pueden buscar puntos críticos en la función

$$\Delta G(r) = - (v_l) (4\pi r^3 / 3) (\Delta m) + 4\pi r^2 \sigma$$

$$d\Delta G(r)/dr = - (v_l) (4\pi r^2) (\Delta m) + 8\pi r \sigma$$

igualando a cero

$$-(v_l) (4\pi r^2) (\Delta m) + 8\pi r \sigma = 0$$

$$(v_l) (4\pi r^2) (\Delta m) = 8\pi r \sigma$$

$$(v_l) (r) (\Delta m) = 2 \sigma$$

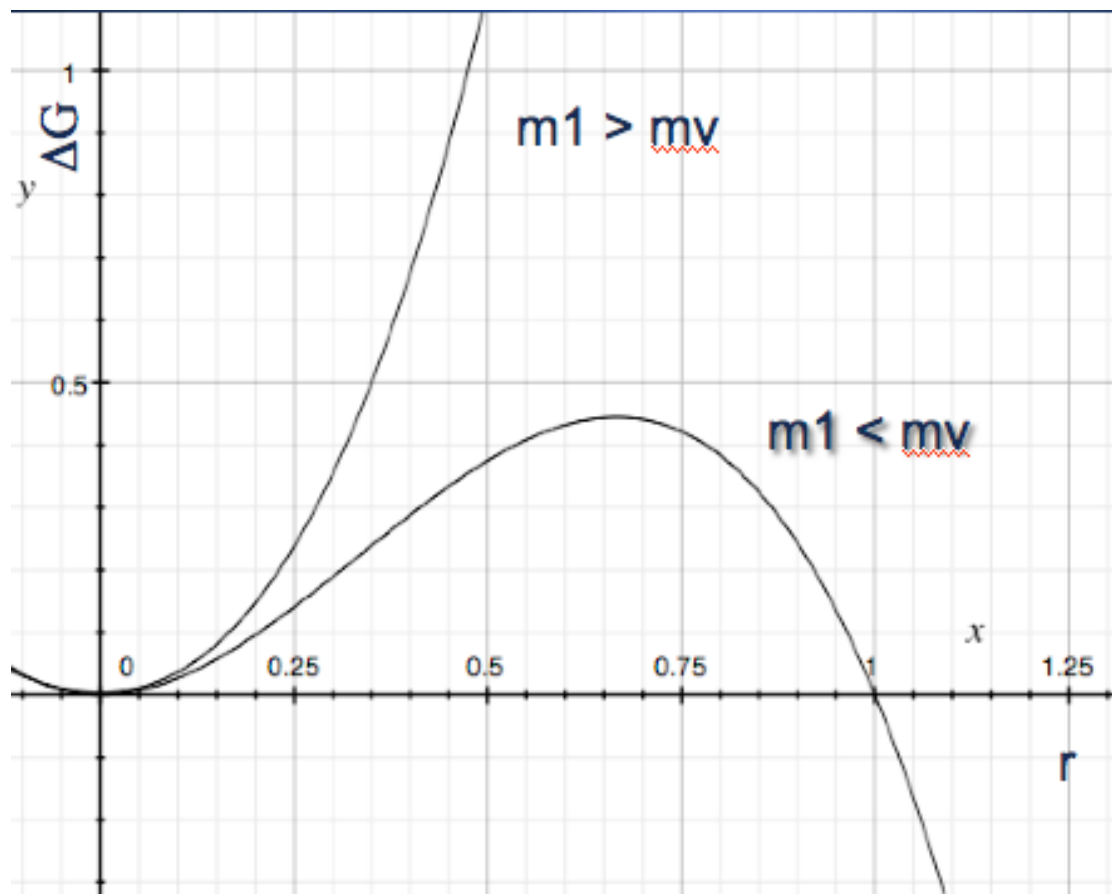
se tiene un punto crítico cuando

$$r = 2 \sigma / (v_l \Delta m)$$

$$\Delta G' = - (4\pi (8\sigma^3 / (v_l^2) (\Delta m^2)) / 3) + 16\pi \sigma^3 / ((v_l^2) (\Delta m^2))$$

$$\Delta G' = (16/3) \pi \sigma^3 / ((v_l^2) (\Delta m^2))$$

Con este cálculo se encuentra entonces un valor para la  $\Delta G$ , a partir del cual la gota se forma y sigue creciendo después de la nucleación y debido a que la  $\Delta G$  es función a su vez del radio de la gota, tenemos un valor para  $r$  que determina el radio mínimo de las posibles gotas formadas.



Gráfica 1: radio vs.  $\Delta G$  para condiciones de sobresaturación ( $m_1 < m_v$ ) y subsaturación ( $m_1 > m_v$ ).

En la gráfica se aprecia que en condiciones de subsaturación,  $\Delta G$  aumenta siempre con el radio de la gota, por lo que no existe formación de gotas, para condiciones de sobresaturación, existe un radio mínimo, a partir del cual  $\Delta G$  disminuye si la gota aumenta su tamaño así que existe formación de gotas.

Observamos que la energía libre de Gibbs varía inversamente con  $\Delta m^2$ , por lo que mientras más grande sea la condición de sobresaturación, más chica

es la  $\Delta G$  que debe existir en el proceso de nucleación para que se forme la gota.

En este sentido, la saturación del sistema define también el tamaño mínimo de las gotas que pueden formarse en dicho sistema. Este fenómeno se aprecia en numerosos eventos en los que una cierta cantidad de moléculas cambia de estado de agregación.

Por ejemplo, las burbujas en un vaso de agua mineral tienen al principio todas el mismo tamaño (después aumentan su tamaño cuando ascienden a la superficie, pero esto se debe también en parte a la variación de la presión hidrostática con la profundidad), también es fácil notar que cuando cae granizo, todos los pedacitos de hielo tienen más o menos el mismo tamaño, lo que ocurre debido a que al llevarse a cabo la nucleación bajo ciertas condiciones iniciales el radio mínimo tiene un valor definido y después todos los granizos crecen aproximadamente al mismo tamaño durante el tiempo de caída.

Cuando se sintetizan cristales, se lleva a cabo este mismo proceso de nucleación y el tamaño de los cristales obtenidos dependerá también de las condiciones iniciales del sistema.

### III. MATERIALES Y MÉTODOS

La síntesis de cristales de HA se llevó a cabo mediante el proceso conocido como solución coloidal, los reactivos utilizados, fueron nitrato de calcio tetrahidratado y pentóxido de fósforo y se combinaron en una proporción tal que resultara HA estequiométrica, es decir con una relación Ca/P =1.67.

El proceso de solución consiste en varios pasos, solución, mezclado, secado (evaporación) y calcinado.

Soluciones.

Se disolvieron :

a) 4.26g de pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ) en 87.6 ml de etanol ( $CH_3-CH_2-OH$ ), añadiendo el etanol al reactivo.

b) 23.6g de nitrato de calcio tetrahidratado ( $Ca(NO_3)_2 - 4H_2O$ ) en 291.95 ml de etanol, añadiendo el etanol al reactivo.

en vasos de precipitados de 250 ml, obteniendo soluciones equimolares.

Se sometieron a agitación magnética para disolverlos totalmente, obteniendo los precursores del proceso.

Mezclado: se llevó a cabo la mezcla de dichas soluciones, agregando el sol de  $P_2O_5$  por goteo al sol de  $Ca(NO_3)_2 - 4H_2O$ , a una tasa de 10ml/min, mientras éste último se encontraba sujeto a agitación magnética.

La agitación magnética se mantuvo por un periodo de 1 hora, después de haber mezclado totalmente los reactivos.



Secado:

Se colocó la solución final sobre una parrilla eléctrica con agitación magnética a una temperatura de 56°C, durante 48 horas. Esta temperatura se encuentra por debajo del punto de ebullición del alcohol, sin embargo la formación de cristales se lleva a cabo debido a la evaporación del solvente y la consiguiente sobresaturación de la solución.

Calcinado:

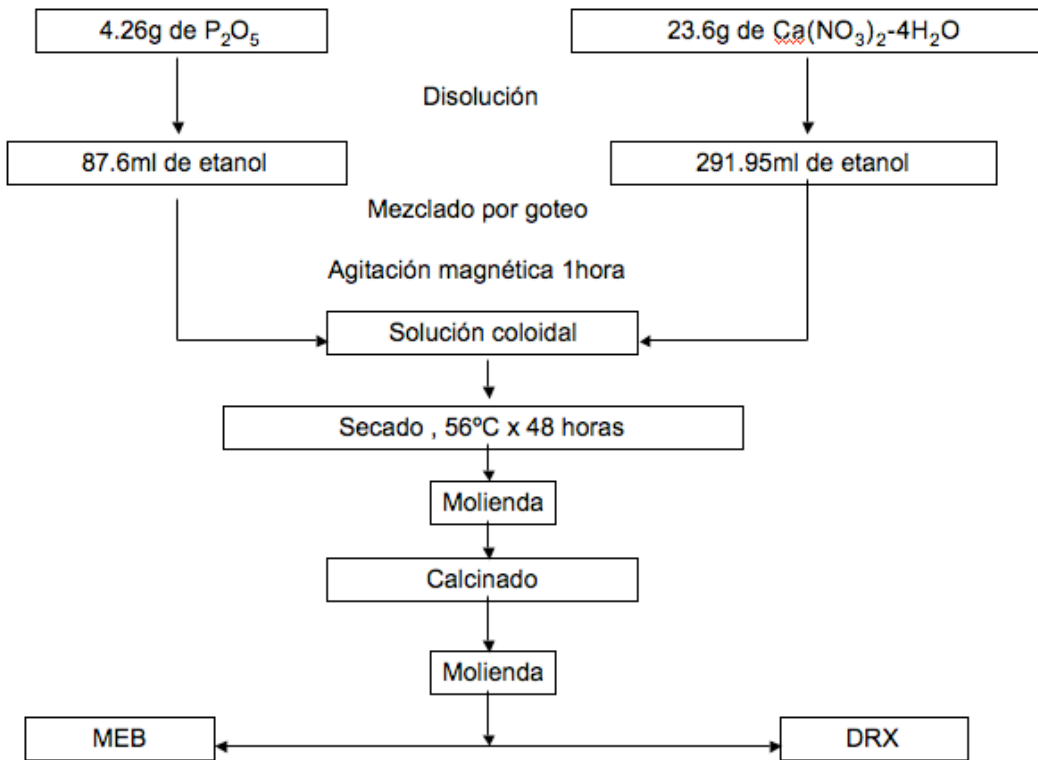
Los productos de este proceso se molieron en el mortero y después se calcinaron a temperaturas de 600°C , 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C y 1200°C durante 2 horas.

Análisis de los polvos obtenidos:

Los polvos obtenidos después de la calcinación se molieron nuevamente en el mortero y posteriormente se analizaron por difracción de rayos X (DRX, apéndice 1) y microscopía electrónica de barrido (MEB, apéndice 2), para analizar en qué punto del proceso se formaba la HA y si el calcinado cambiaba las propiedades del material. tales como la cristalinidad, el tamaño o la morfología de las partículas.

En el siguiente diagrama de flujo se muestra el procedimiento experimental de manera gráfica:

### III.1 Diagrama de flujo



#### IV. RESULTADOS.

##### Solución:

Al disolver el  $P_2O_5$  en el etanol se obtiene una solución transparente con  $pH = 0$  y un gas blanco que se mantiene sobre la superficie de la solución. El vaso de precipitados aumenta su temperatura por lo que se lleva a cabo una reacción exotérmica.

Al disolver el  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  en el etanol se obtiene una solución transparente con  $pH = 4$ , no se observa que se lleve a cabo ninguna reacción.

##### Mezclado:

Al añadir por goteo la solución de  $P_2O_5$  a la de  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ , se observa como aparecen lentamente en el interior de la solución cuerpos de color blanco con morfología de hilos. Dichos hilos tienen una longitud homogénea y su número aumenta conforme se mezclan las soluciones.

Después de una hora de someterse a agitación magnética, la solución final tiene un aspecto blanquecino, opaco y homogéneo y con una viscosidad mayor que la solución inicial.

Secado:

Al final del proceso de secado se obtiene un aerogel de color blanco y porosidad homogénea, el cual fue molido en el mortero para obtener polvos y someterlos a los distintos procesos de calcinado.

Calcinado:

Las muestras calcinadas a las diferentes temperaturas presentan colores que pasan del gris al blanco-azul conforme aumentamos la temperatura de calcinación, lo que nos hace pensar que existen subproductos en la reacción que se eliminan a temperaturas altas y a temperaturas bajas permanecen en las muestras.

Todas las muestras presentan una textura de granos finos parecida a la del talco.

#### IV.1. Difracción de rayos X (DRX)

Se llevaron a cabo análisis de rayos X en un difractómetro (Bruker AXS Diffract plus/D8 Advance), obteniendo los difractogramas que se muestran en las figuras 1 a 8:

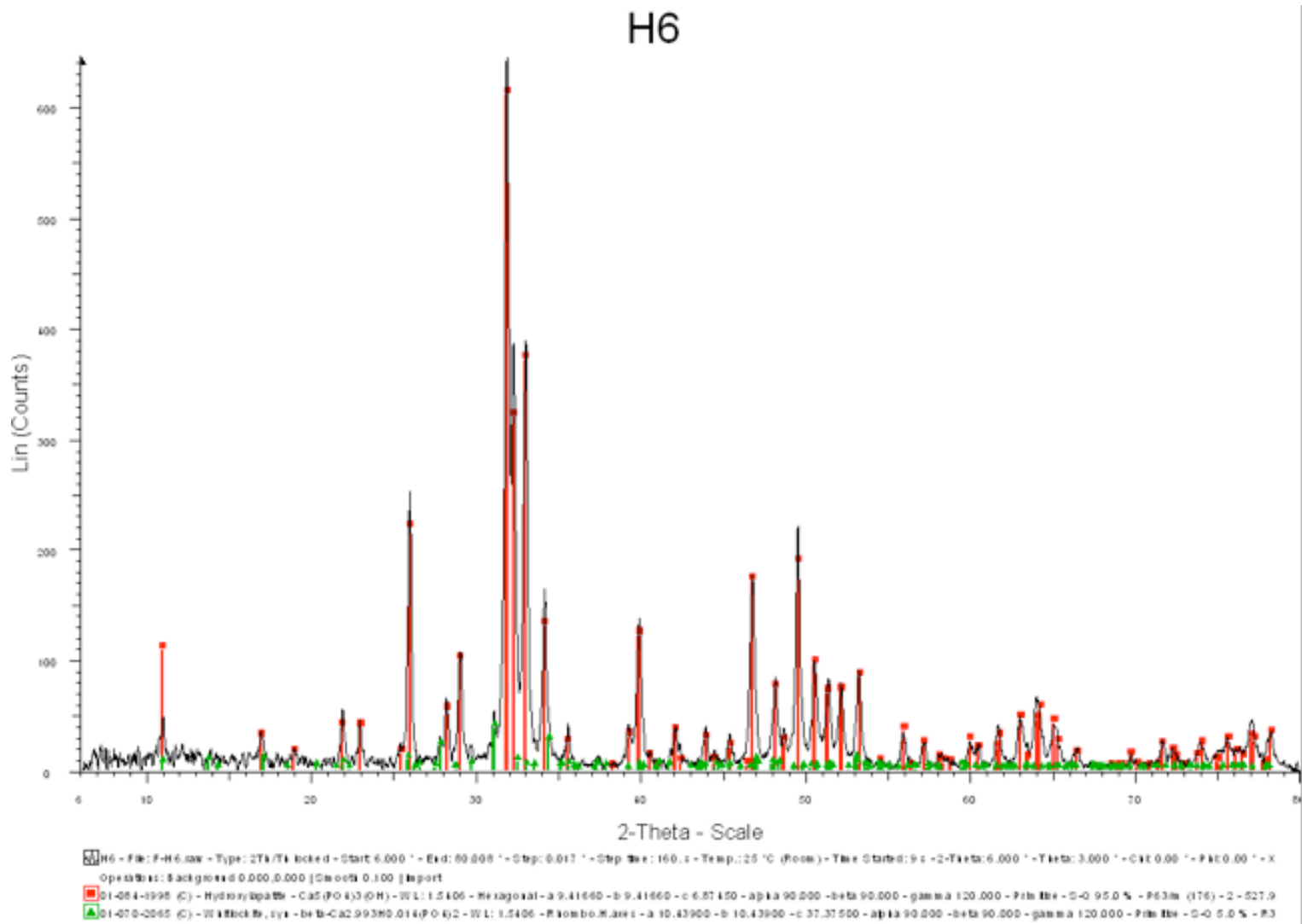


Figura 1 : difractograma de la muestra calcinada a 600°C

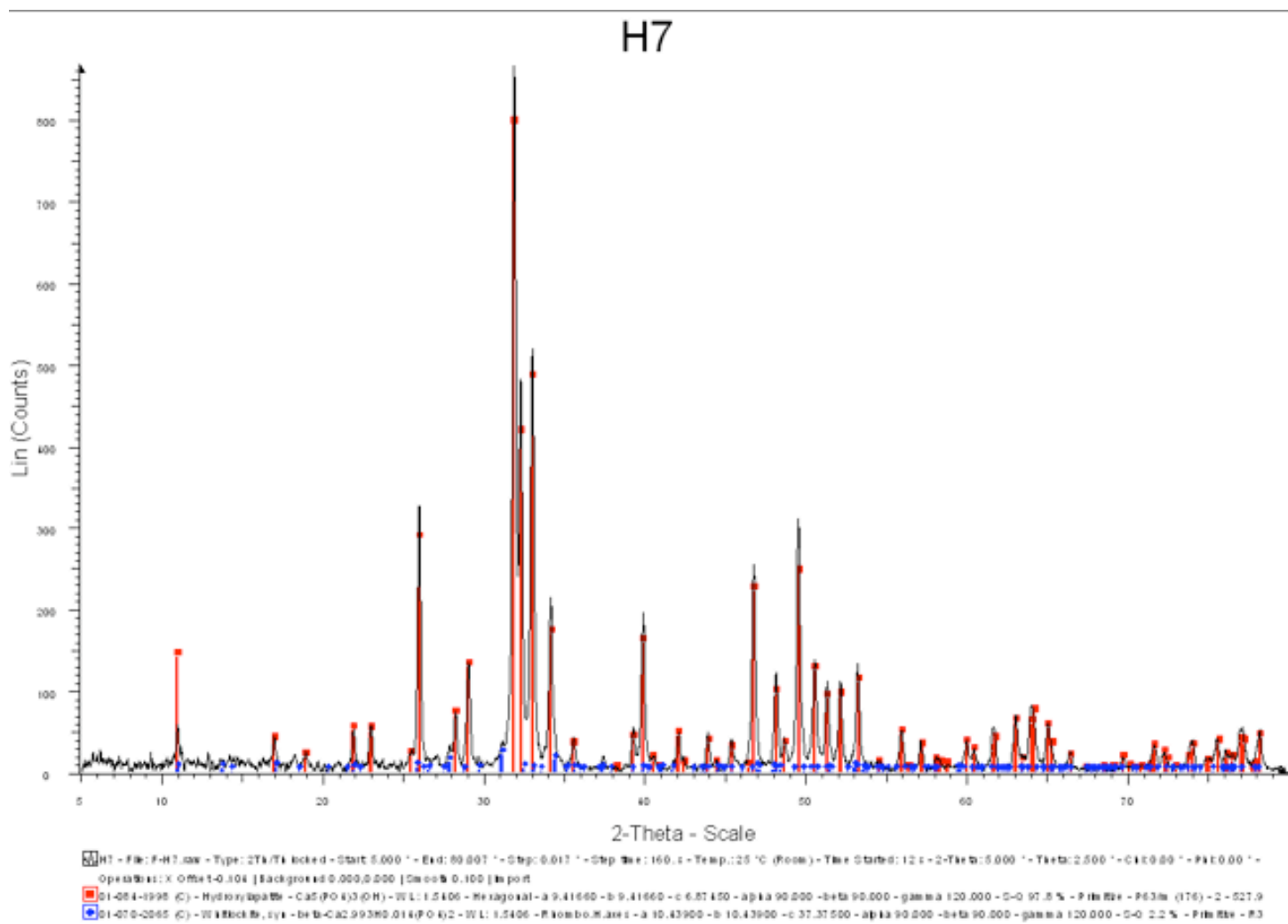


Figura 2: difractograma de la muestra calcinada a 700°C.

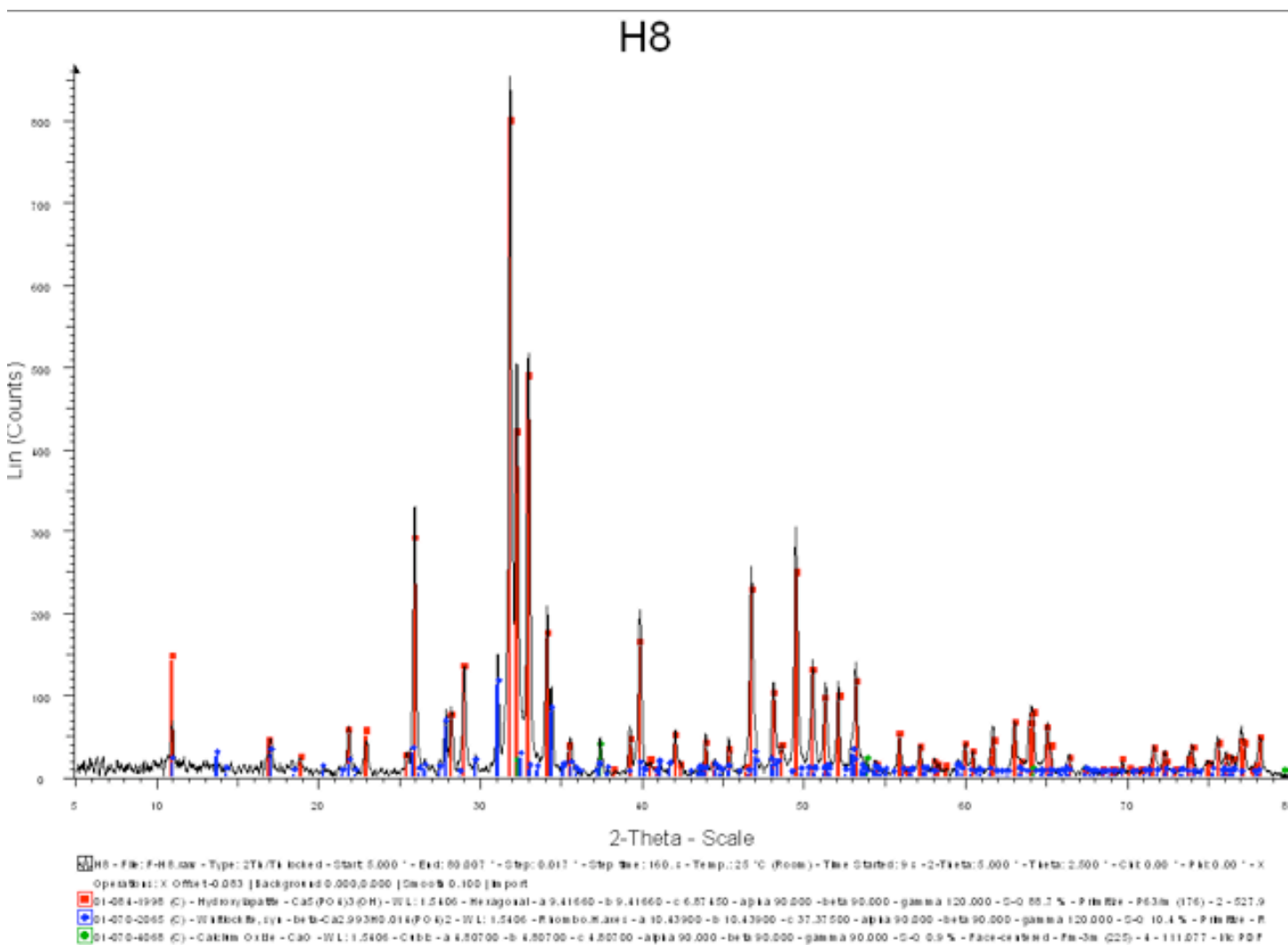


Figura 3: difractograma de la muestra calcinada a 800°C.

H9

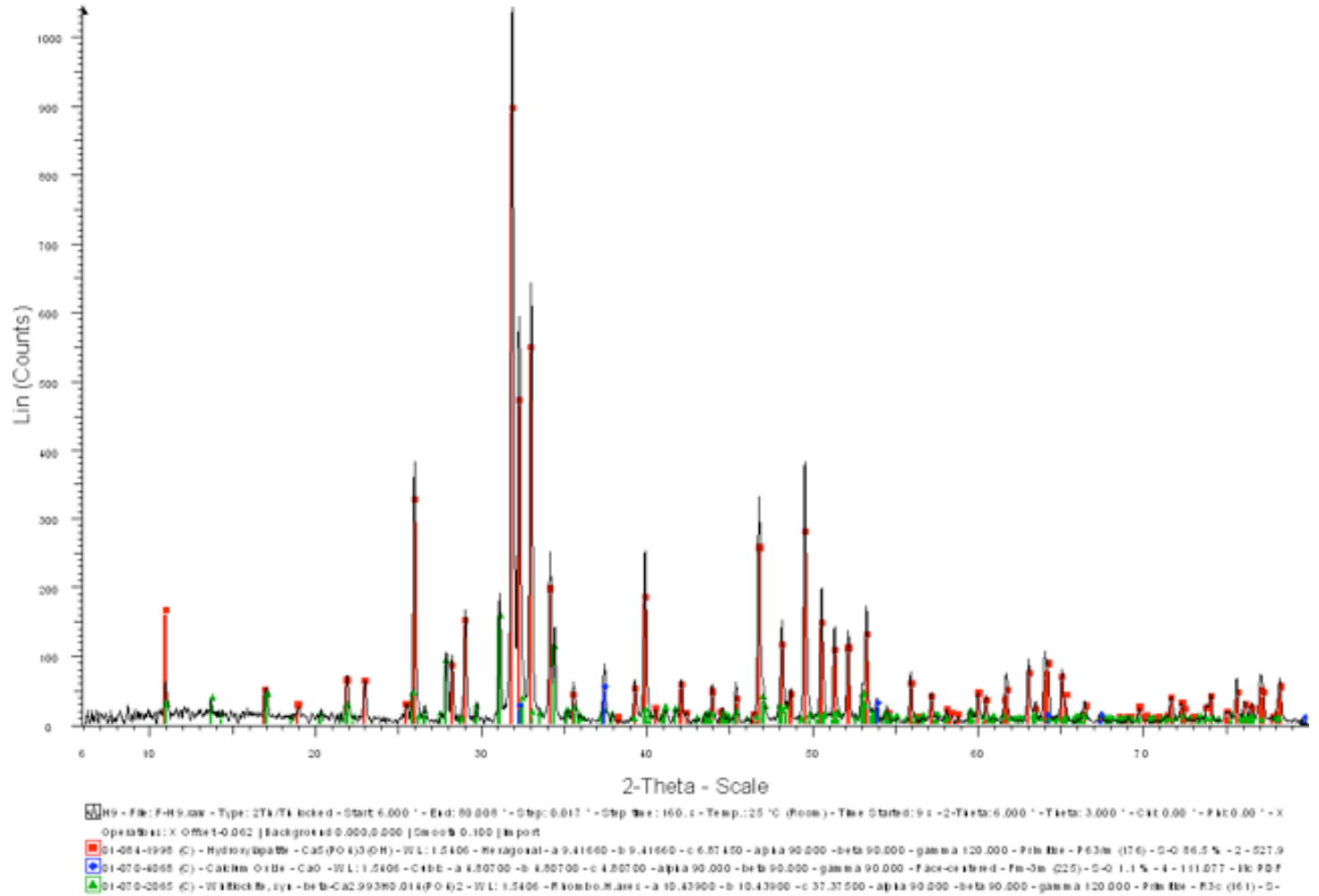


Figura 4: difractograma de la muestra calcinada a 900°C.



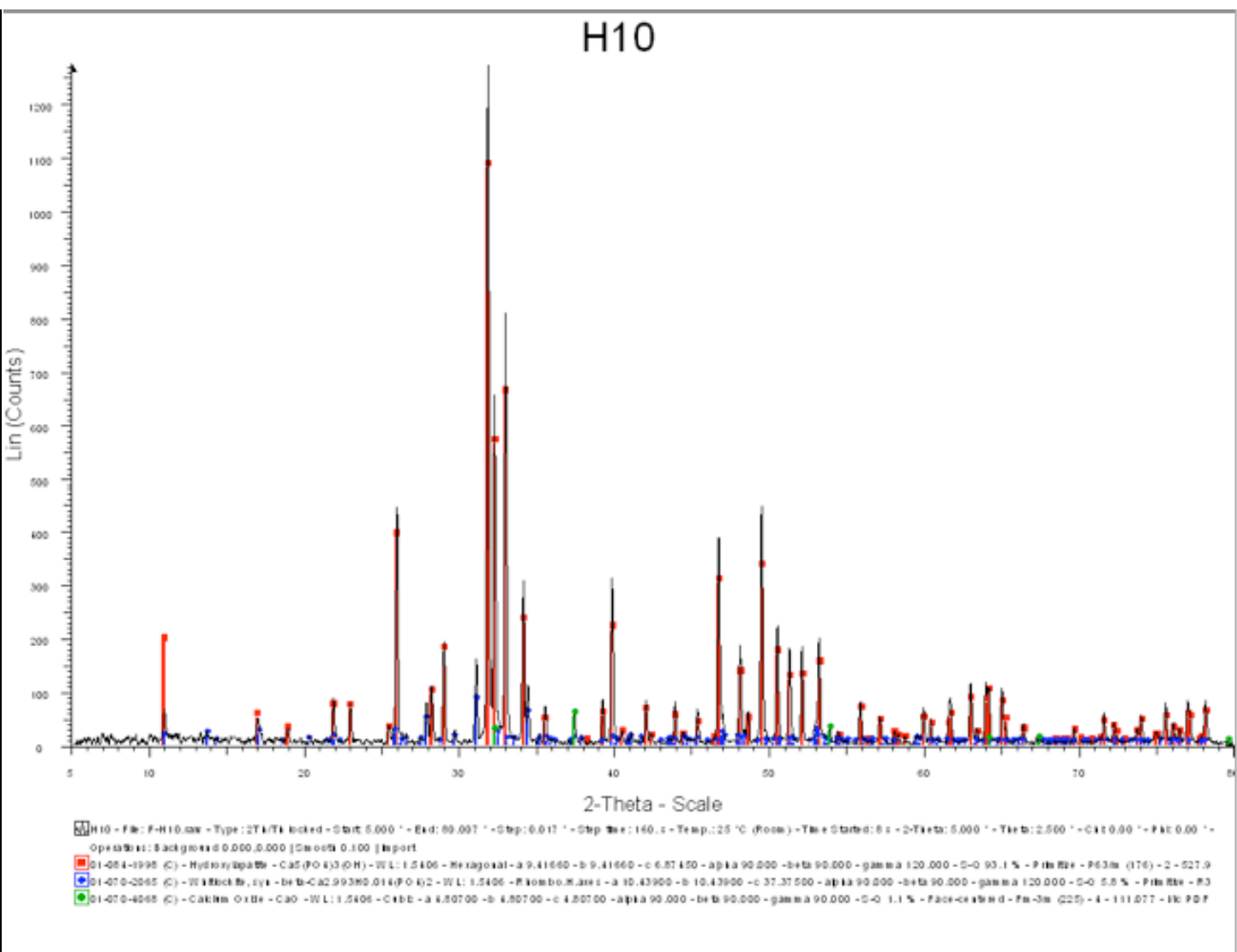


Figura 5: difractograma de la muestra calcinada a 1000°C.

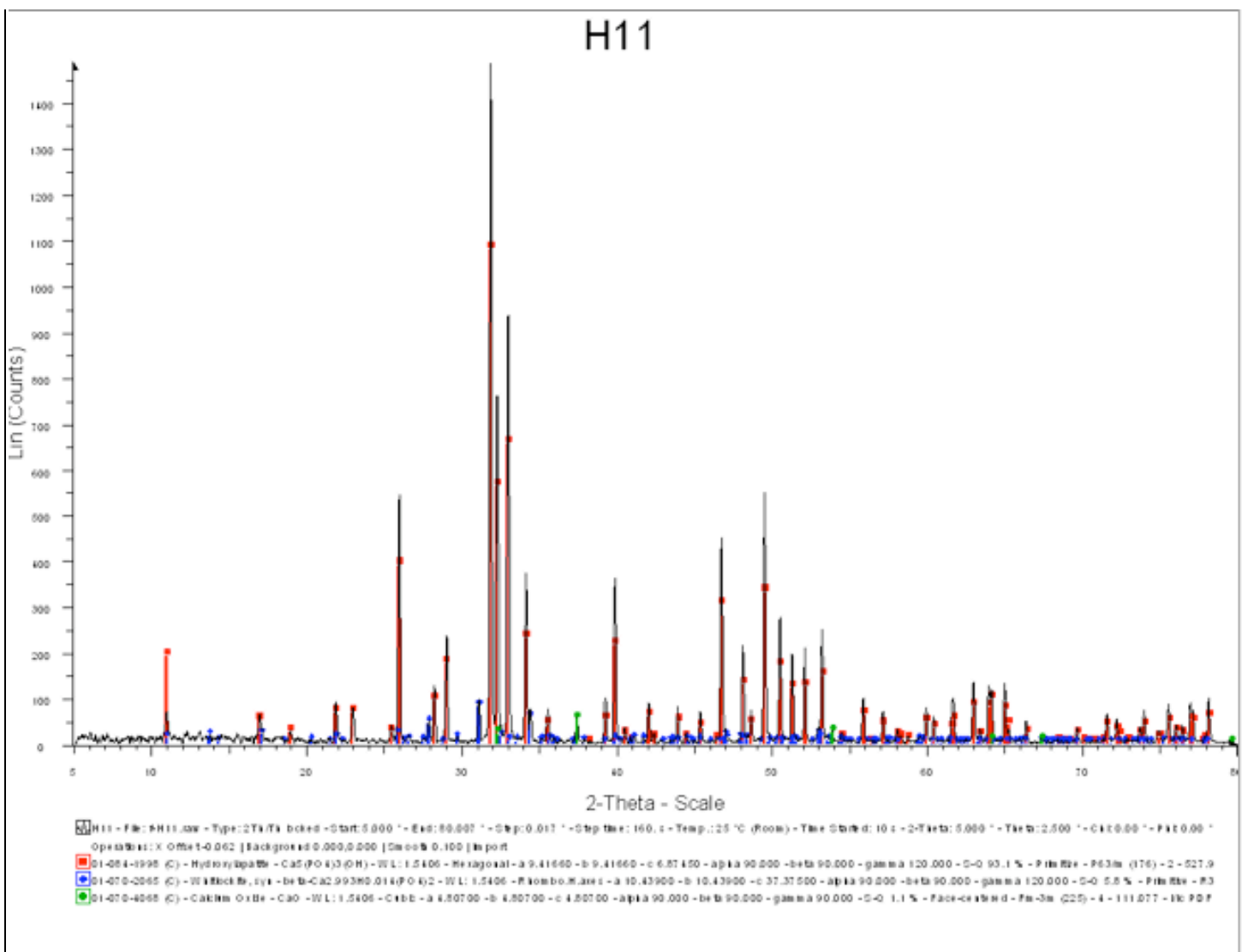


Figura 6: difractograma de la muestra calcinada a 1100°C.

# H12

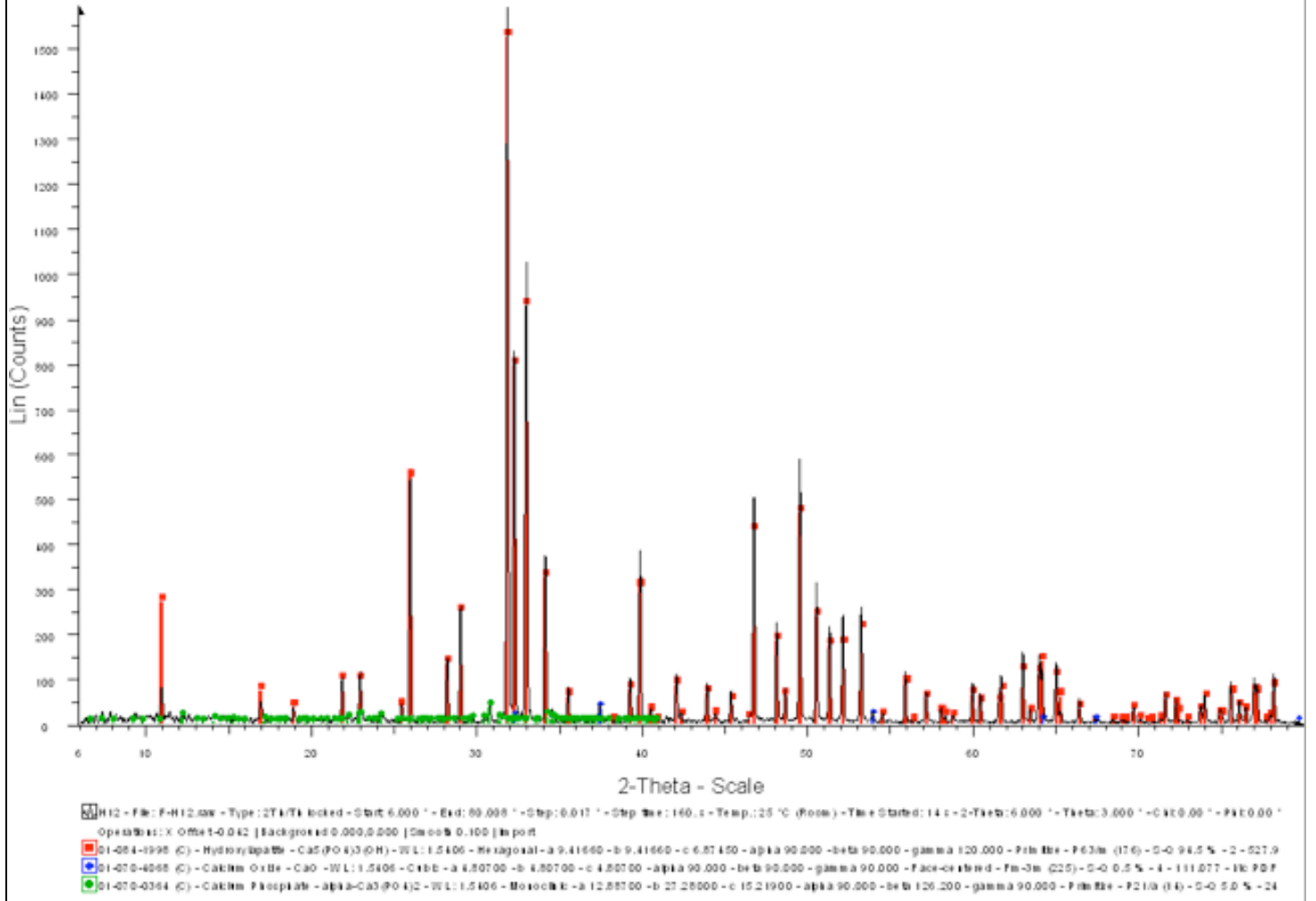


Figura 7 : difractograma de la muestra calcinada a 1200°C.

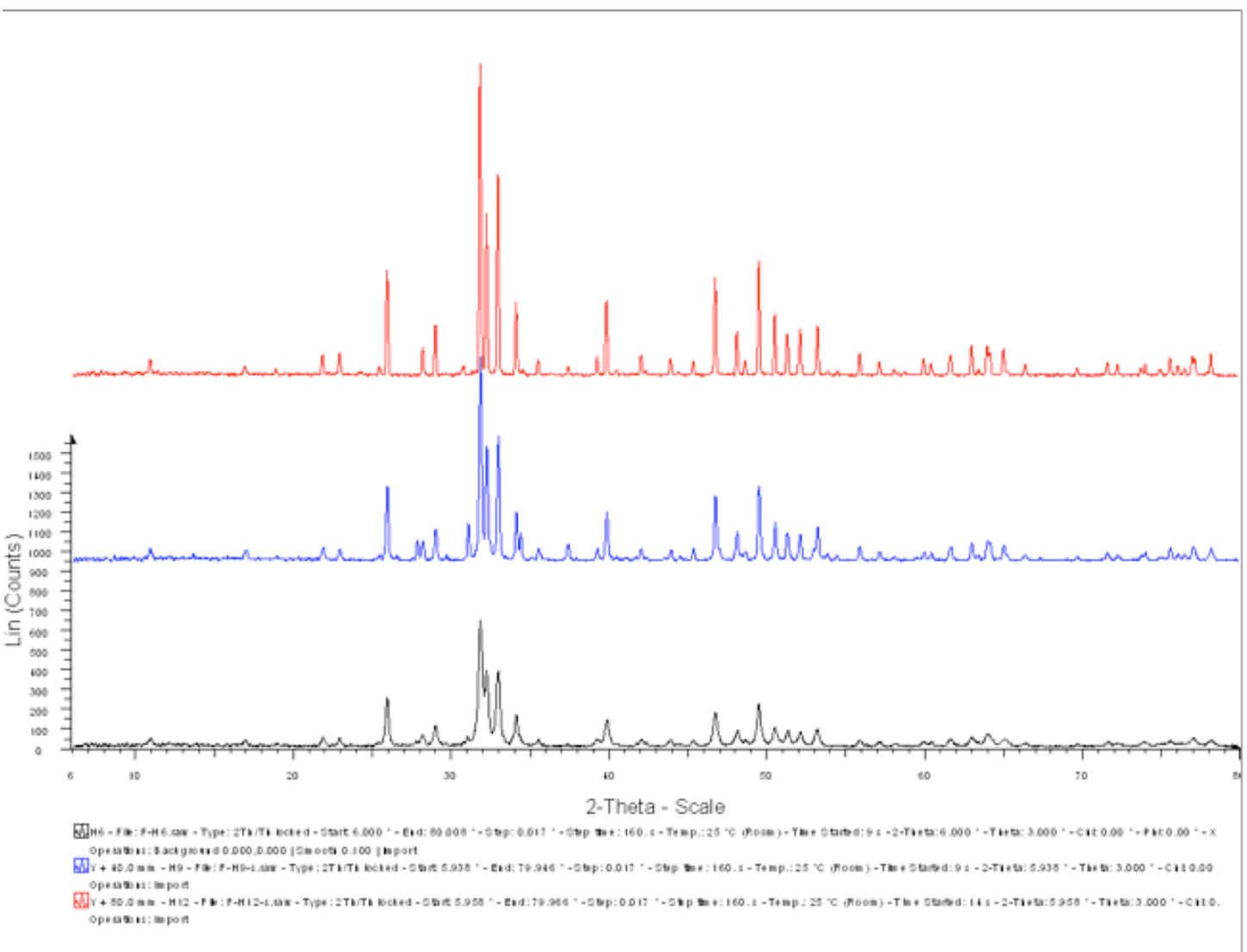


Figura 8: comparativo de las muestras calcinadas a 600°C (negro), 900°C (azul) y 1200°C (rojo).

#### IV.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Se analizaron las muestras en un MEB (Leica Cambridge Stereoscan 440) obteniéndose micrografías a 10KX, 20 KX y 50 KX de las cuales se muestran en las figuras 9 a 15 las correspondientes a 20 KX.

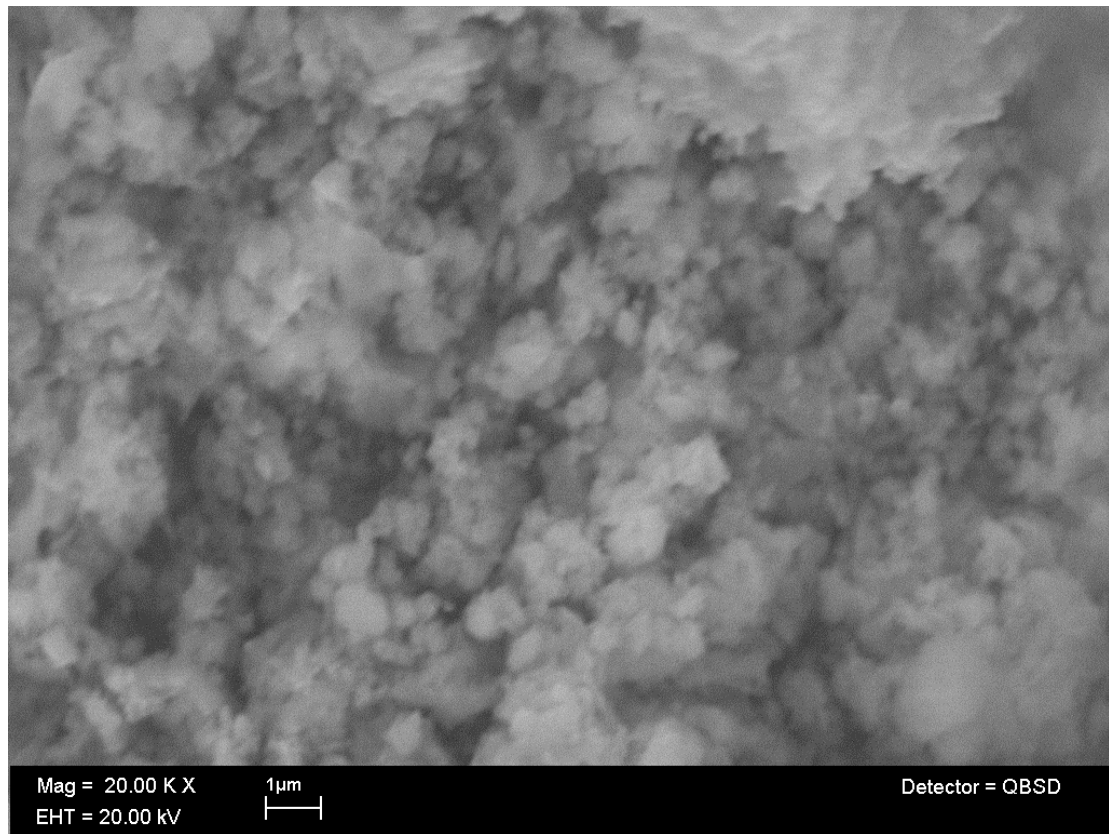


Figura 9: HA calcinada a 600°C por 2 horas.

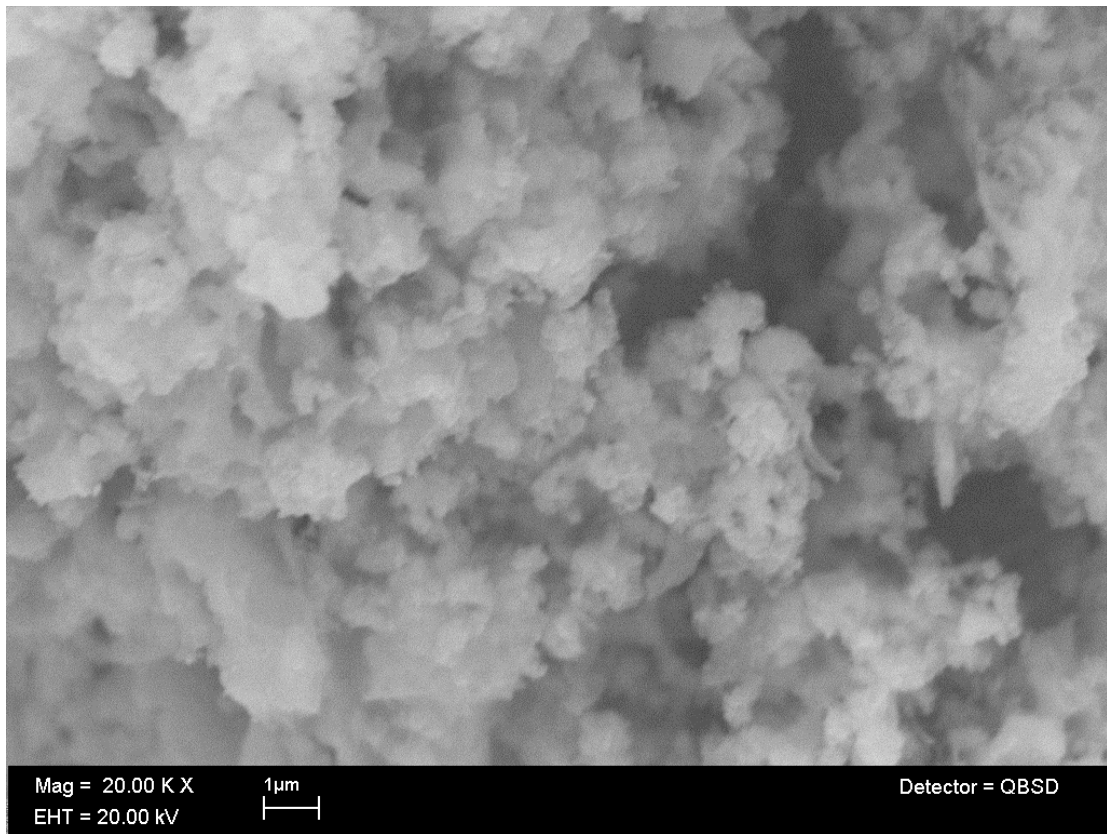


Figura 10: HA calcinada a 700°C por 2 horas.

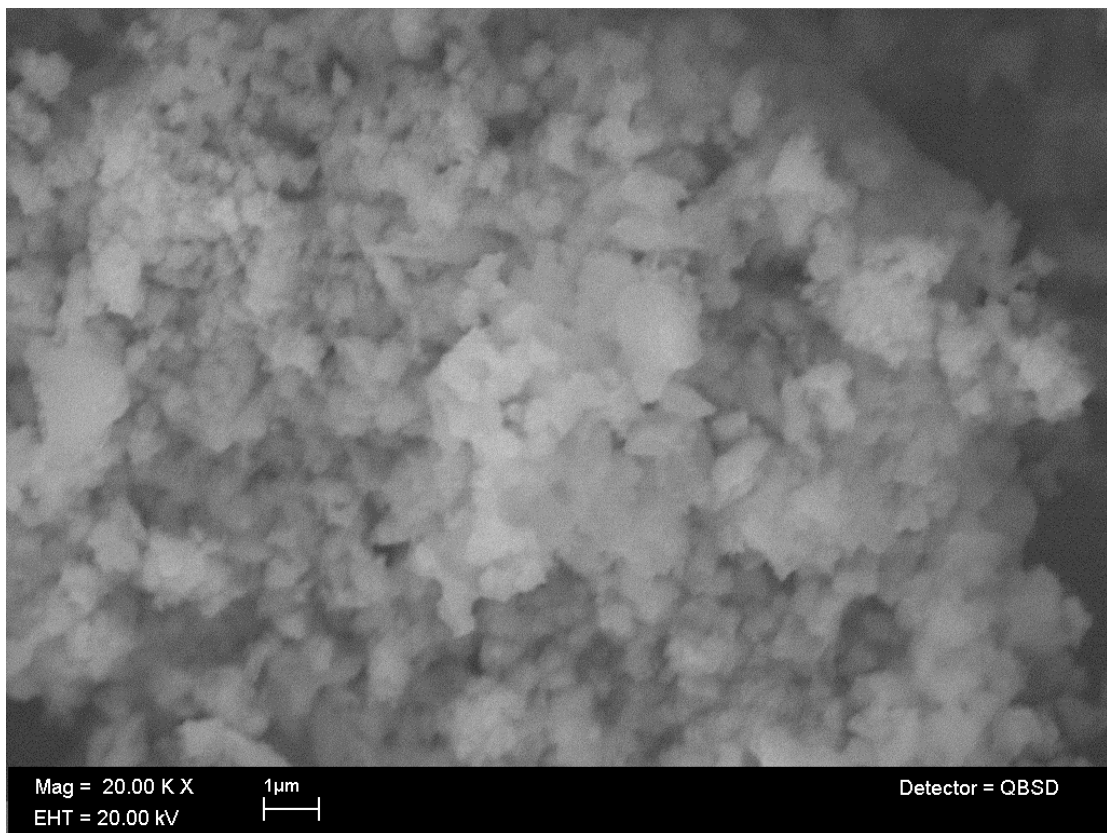


Figura 11: HA calcinada a 800°C por 2 horas.



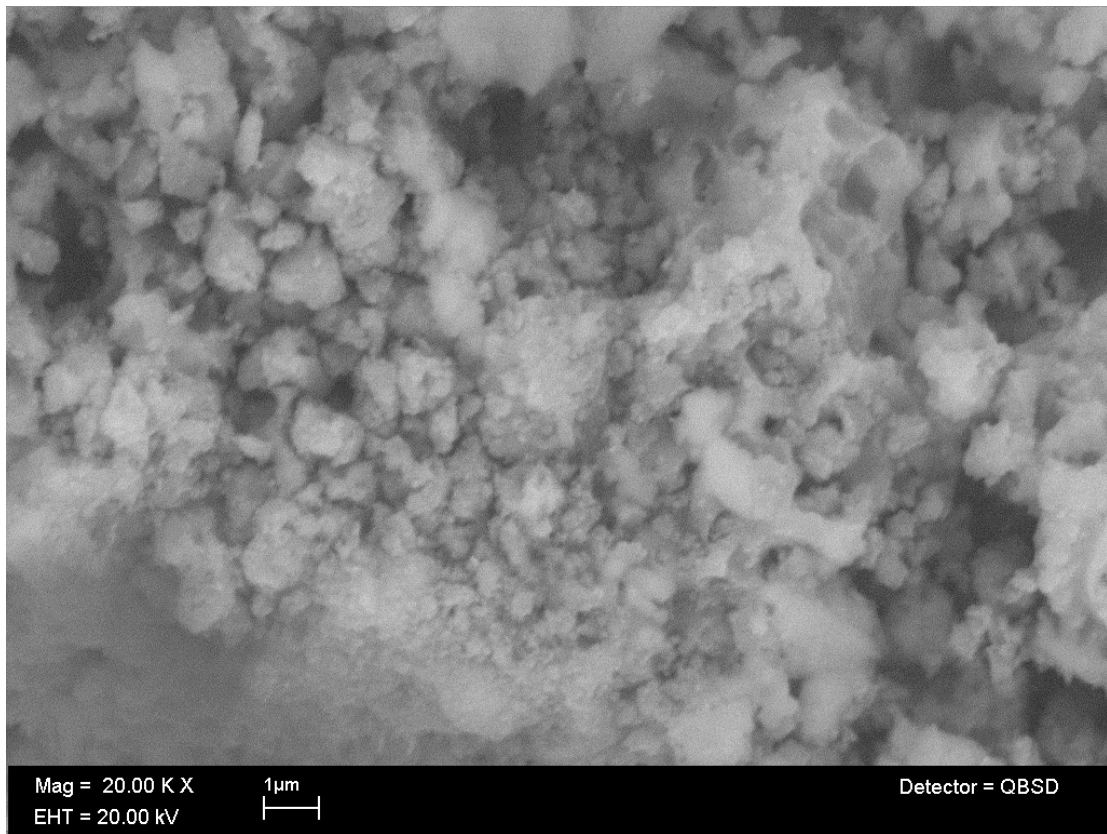


Figura 12: HA calcinada a 900°C por 2 horas.

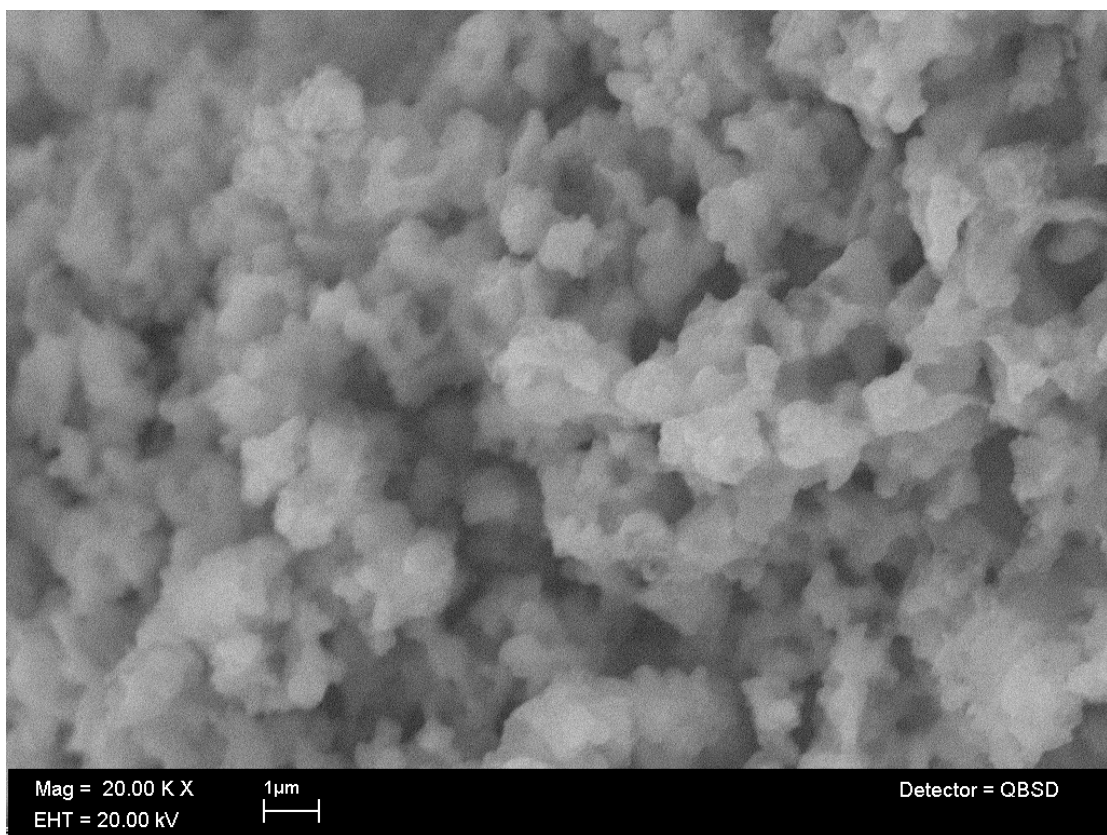


Figura 13: HA calcinada a 1000°C por 2 horas.



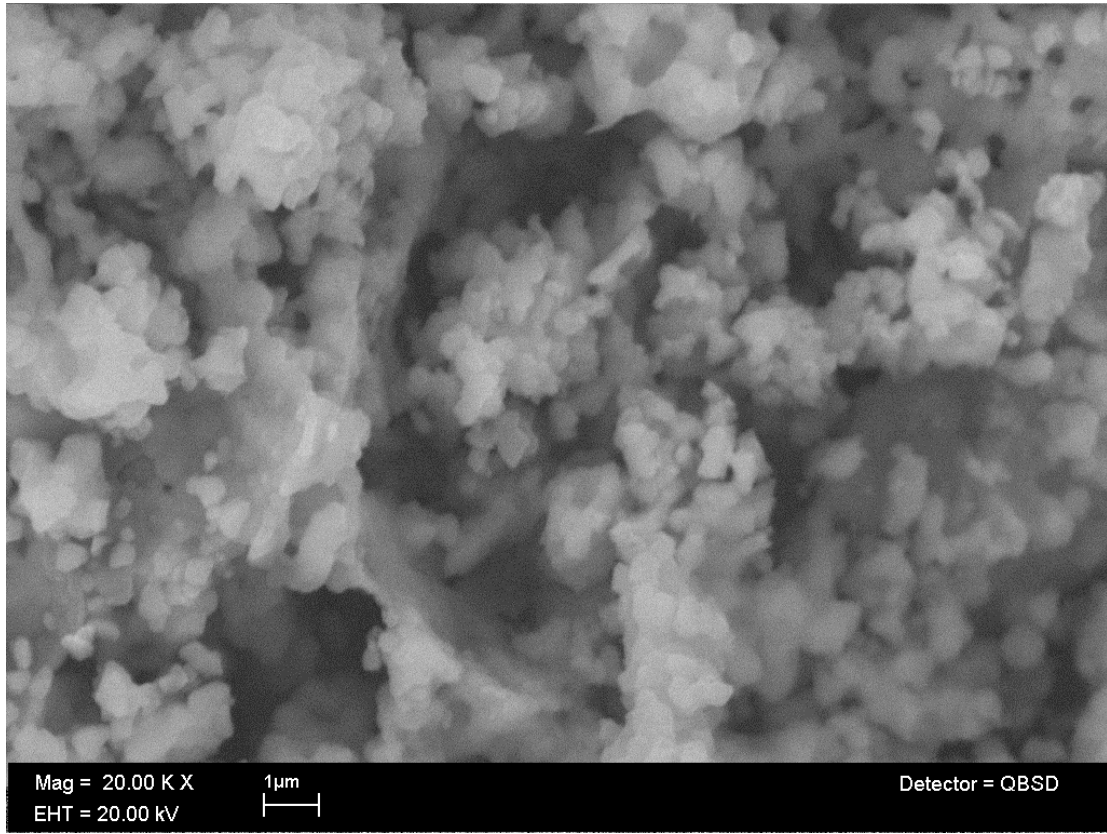


Figura 14: HA calcinada a 1100°C por 2 horas.

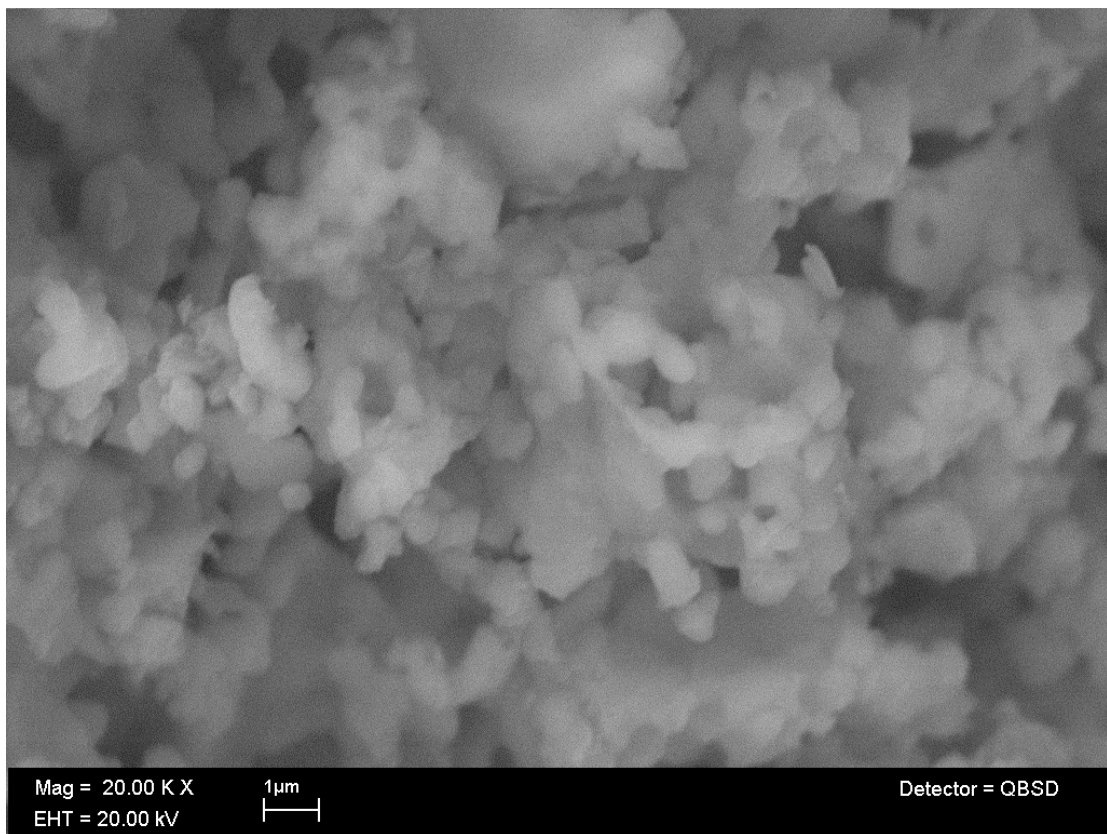


Figura 15: HA calcinada a 1200°C por 2 horas.



## V. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

### V.1. DRX

Durante el proceso de mezclado de las soluciones se observa que en el interior de la solución aparecen cuerpos blancos y que al acabar de mezclar las soluciones se tiene un líquido del mismo color que la HA al final del proceso, por lo que es posible que en esta solución ya se encuentren formados los cristales de HA, sin embargo, el estar en solución con un solvente y otros posibles subproductos no es identificable por DRX, además en caso de estar formados y ser muy pequeños su ordenamiento azaroso hace que el difractograma se vea como el de un material amorfo.

De las figuras 1 a 8 se observa, que los polvos obtenidos en el proceso son principalmente HA, ya que en estos difractogramas se encuentran los picos de difracción característicos de la HA a  $2\theta = 25.9^\circ$ ,  $31.7^\circ$ ,  $32.8^\circ$ ,  $34.1^\circ$ ,  $39.8^\circ$ , que corresponden a los planos (hkl), (002),(211),(300),(202),(130) respectivamente.

Estos picos se encuentran en una muestra de HA debido a su estructura y a las diferentes distancias interplanares que existen en sus cristales. Sin embargo además de los picos que identifican a la HA se observan en algunas muestras picos de difracción que no corresponden a la HA y que son característicos de otros sistemas que están formados con los mismos (o algunos) componentes de la HA.

Se encuentra por ejemplo, un mineral llamado Whitlockita (estructura trigonal, composición química), de composición y estructura similar a la HA, en todas las muestras excepto en la H12, lo que lleva a pensar que esa fase de los fosfatos de calcio no existe para una temperatura de  $1200^\circ\text{C}$ .

La presencia de Whitlockita en las muestras de HA no representa ningún problema para las aplicaciones que se tienen planeadas, ya que la Whitlockita es también un material biocompatible y generalmente se

transforma en HA después de un cierto periodo de tiempo cuando se encuentra en el interior del cuerpo humano (o de algún otro vertebrado).

En las muestras H6 y H7 sólo se identifican HA y W, sin embargo a partir de la muestra H8 se encuentra un pico de difracción a aproximadamente  $37.5^\circ$  que corresponde a la presencia de óxido de calcio (CaO, conocido también como “cal viva”) en las muestras.

El CaO es un material que no es biocompatible, ya que al estar en contacto con el cuerpo humano reacciona con las moléculas de agua elevando la temperatura de ésta hasta  $90^\circ\text{C}$  y produciendo hidróxido de calcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ , conocido también como “cal muerta”), que es una base fuerte y resulta tóxica para los seres vivos, por lo cual se desea retirar este material de las muestras.

Para retirar el CaO de las muestras de HA se realiza un lavado de éstas con agua destilada y posteriormente un filtrado, ya que el CaO es soluble en agua por lo tanto la solución puede atravesar el papel filtro.

El óxido de calcio aparece en estas muestras probablemente porque a esas temperaturas se está descomponiendo de otros materiales.

En cuanto a la cantidad de material obtenido, se puede hacer un análisis semicuantitativo sobre la cantidad de hidroxiapatita que tenemos en cada muestra, esto se realiza también durante el estudio de DRX.

En la siguiente tabla se muestra la variación del porcentaje de las fases en las muestras con la temperatura a la que fueron calcinadas (análisis semicuantitativo):

Temperatura de calcinado (°C)	% HA (S-Q)	%W (S-Q)	%CaO (S-Q)
600°C	95 %	5%	0%
700°C	97.8 %	2.2%	0%
800°C	88.7 %	10.4%	0.9%
900°C	86.6 %	12.3%	1.1%
1000°C	93.1 %	5.8%	1.1%
1100°C	93.1 %	5.8%	1.1%
1200°C	94.5 %	0%	0.5%

Tabla 1: porcentaje de las fases en las muestras.

Se puede observar que la muestra más abundante en HA es aquella en la que se tienen solamente dos componentes, HA y Whitlockita, ya que en las demás muestras se tiene además el CaO, que se forma a partir de algunos de los anteriores componentes de la HA.

## V.2. Fórmula de Scherrer.

Otro fenómeno que se puede observar es que al aumentar la temperatura a la que se calcinan las muestras, los picos de difracción se hacen cada vez más delgados, lo que indica como aumenta la cristalinidad del sistema.

Un sistema con una alta cristalinidad a largo alcance produce picos de difracción muy delgados (deltas de Dirac), ya que para un sistema con gran ordenamiento a largo alcance (como por ejemplo un monocristal), la ley de Bragg se cumple solamente para un ángulo.

Es por esto que se puede usar el ensanchamiento de los picos de difracción como parámetro para determinar el tamaño promedio de los cristales de la muestra, con un método desarrollado por Scherrer, un físico suizo que estudió ampliamente los sistemas cristalográficos y su interacción con los rayos X.

Scherrer obtuvo una ecuación, que permite estimar el tamaño promedio de los cristales que conforman una muestra analizada por DRX y que naturalmente lleva su nombre.

La ecuación de Scherrer se muestra a continuación:

$$D_p = \frac{0.94\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta}$$

En donde  $D_p$  es el tamaño promedio de los cristales,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X incidentes,  $\beta_{1/2}$  el ancho a media altura o FWHM (en radianes) del pico de difracción que se usará para obtener información y  $\theta$  el ángulo (en grados) para el cual aparece dicho pico.

El ancho a media altura se define como la diferencia entre los valores extremos de la variable independiente, cuando la variable dependiente se encuentra a una altura tal que es la mitad de su valor máximo. En este caso se usará un valor más representativo de esta medida que es el ancho integral, para obtener el ancho integral se mide el área bajo la curva y se calcula el ancho de un rectángulo con la misma altura que el pico.

Es importante mencionar que esta fórmula no se puede usar siempre que se analicen cristales, pues el ensanchamiento de picos de difracción depende además de otros factores y el que se obtiene con la ecuación de Scherrer es observable solamente cuando los cristales que conforman la muestra son nanométricos (menores de 100 nm).

Esto es debido a que el equipo de DRX con el que se analizan los cristales, incluye necesariamente en la medición una incertidumbre, es decir, aunque teóricamente el difractograma de un monocristal se compondría de deltas de

Dirac, en la práctica se obtienen picos muy delgados pero con un cierto ancho debido al equipo usado.

Es por esto que se realiza una medición estándar, DRX sobre una muestra con alta cristalinidad y gran tamaño de partícula. En este caso se usa el hexaboruro de lantano ( $\text{LaB}_6$ ), del cual se obtienen picos de difracción tan delgados que se asume que se deben solamente a la incertidumbre del equipo.

Posteriormente se mide el ancho integral de estos picos y se compara con el ancho integral de los picos obtenidos en las muestras, para comprobar si el ensanchamiento de los picos es debido a nuestros cristales o a la incertidumbre del equipo.

En las muestras que se tiene un ancho comparablemente mayor al experimental es posible usar la fórmula de Scherrer para estimar el tamaño de los cristales.

La medición del  $\text{LaB}_6$ , tiene una incertidumbre promedio de los picos de  $0.126^\circ$ , si se toman en cuenta 5 de los picos (los 5 primeros que se observan claramente), comparados con esta incertidumbre todas las muestras tienen un ancho integral de un 30% a un 200% mayor por lo que se aplica la ecuación de Scherrer en ellas obteniendo los siguientes resultados:

Posición ( $2\theta$ )	Ancho integral ( $\theta$ )	Tamaño de cristal (nm)	Tamaño promedio (nm)
25.89	0.264	32.27	
34.10	0.416	20.88	
39.86	0.352	25.09	25.33 $\pm$ 4.51
46.75	0.414	21.85	
49.52	0.344	26.58	

Tabla 2: tamaño de partícula H6 usando la fórmula de Scherrer

Posición (2θ)	Ancho integral		Tamaño promedio (nm)
	(θ)	Tamaño de cristal (nm)	
25.99	0.248	34.36	31.42 ± 1.65
34.18	0.284	30.59	
39.94	0.284	31.11	
46.84	0.297	30.47	
49.6	0.299	30.59	

Tabla 3: tamaño de partícula H7 usando la fórmula de Scherrer

Posición (2θ)	Ancho integral		Tamaño promedio (nm)
	(θ)	Tamaño de cristal (nm)	
25.97	0.245	35.70	33.84 ± 1.88
34.17	0.252	34.47	
39.91	0.258	34.24	
46.82	0.295	30.67	
49.58	0.268	34.13	

Tabla 4: tamaño de partícula H8 usando la fórmula de Scherrer

Posición (2θ)	Ancho integral		Tamaño promedio (nm)
	(θ)	Tamaño de cristal (nm)	
25.91	0.206	41.36	42.10 ± 1.87
34.10	0.203	42.79	
39.85	0.209	42.26	
46.74	0.229	39.50	
49.52	0.205	44.61	

Tabla 5: tamaño de partícula H9 usando la fórmula de Scherrer

Posición (2θ)	Ancho integral		Tamaño promedio (nm)
	(θ)	Tamaño de cristal (nm)	
25.92	0.176	48.42	50.28 ± 1.42
34.10	0.169	51.40	
39.85	0.171	51.65	
46.74	0.184	49.16	
49.53	0.180	50.81	

Tabla 6: tamaño de partícula H10 usando la fórmula de Scherrer

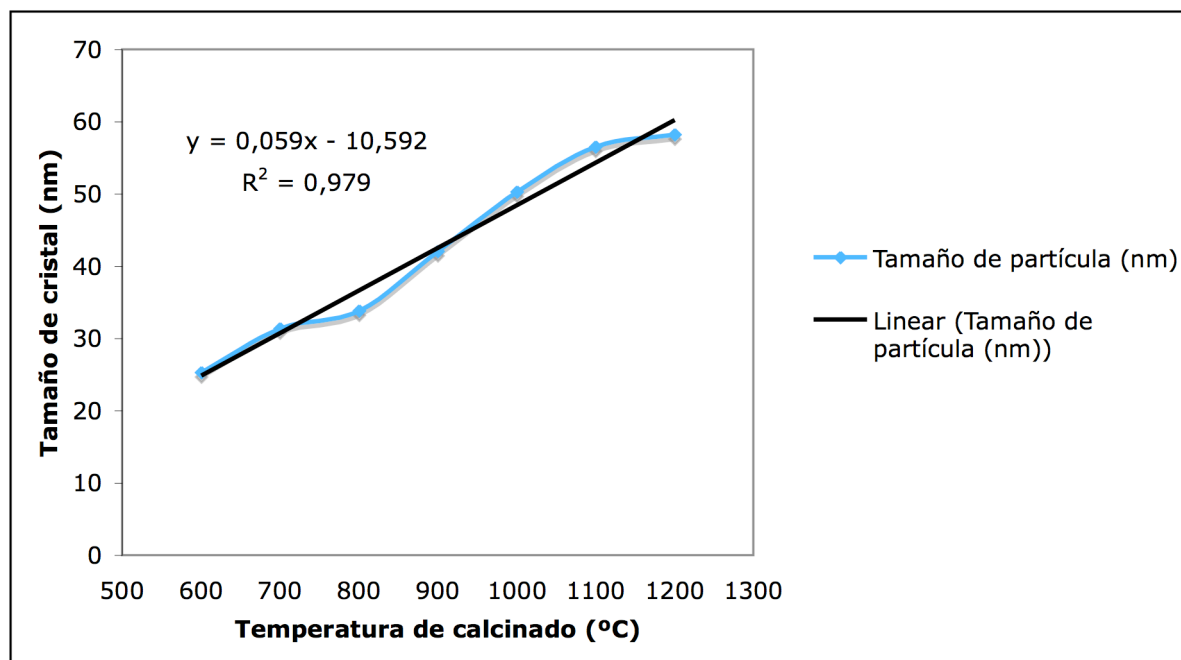
Posición (2θ)	Ancho integral		Tamaño promedio (nm)
	(θ)	Tamaño de cristal (nm)	
25.97	0.160	53.26	56.51 ± 3.68
34.17	0.147	59.10	
39.91	0.158	55.92	
46.80	0.171	52.91	
49.58	0.149	61.39	

Tabla 7: tamaño de partícula H11 usando la fórmula de Scherrer

Posición (2θ)	Ancho integral		Tamaño promedio (nm)
	(θ)	Tamaño de cristal (nm)	
25.90	0.152	56.06	58.21 ± 2.31
34.07	0.154	56.40	
39.82	0.154	57.35	
46.73	0.151	59.91	
49.51	0.149	61.37	

Tabla 8: tamaño de partícula H12 usando la fórmula de Scherrer

Con estos datos se nota que el tamaño de partícula aumenta con la temperatura de calcinado, de  $25.33 \text{ nm} \pm 4.51 \text{ nm}$ , a  $58.21 \text{ nm} \pm 2.31 \text{ nm}$ , como se muestra en la siguiente gráfica:



Gráfica 2 : Temperatura de calcinado VS. tamaño de partícula.

### V.3. Microscopía electrónica de barrido.

En las micrográficas obtenidas (figuras 9 a 15), podemos observar la morfología de los cristales obtenidos.

Notamos que las muestras están compuestas por partículas con morfología granular, con tamaños que van desde las decenas de nanómetros, hasta micrómetros.

En las muestras calcinadas a bajas temperaturas se observa que las partículas cuentan con bordes bien definidos y a la vista se aprecia una textura áspera, es el caso por ejemplo de las figuras 9, 10 y 11.



La muestra que fue calcinada a 900°C (figura 12), muestra algunas partículas muy pequeñas sobre toda la superficie, se aprecian como polvo y sus tamaños se encuentran debajo de los 100 nanómetros.

En las figuras 13, 14 y 15 se observan partículas con morfología granular en la cual los bordes de las partículas se hacen mas suaves hasta que en la figura 15 tenemos partículas con bordes redondeados, además de que la mayoría de las partículas son más grandes que en las muestras calcinadas a menores temperaturas.

Entre las figuras 14 y 15 se nota que las dos presentan la misma morfología, granular redondeada, pero las partículas de la figura 15 son ligeramente más grandes que las de la figura 14.

A lo largo de toda la serie de micrografías se observa cómo varían las características de los cristales conforme aumenta la temperatura de calcinado.

El tamaño de las partículas aumenta proporcionalmente con la temperaturas, resultado que está confirmado también por el análisis de DRX, en donde el ancho de los picos de difracción varía inversamente con la temperatura de calcinado.

## VI. Conclusiones:

Con el método presentado en este trabajo obtenemos nanocristales de HA de morfología granular a partir de un método de solución coloidal.

El material obtenido es candidato a usarse en pruebas de biocompatibilidad.

La nucleación y formación de cristales se lleva a cabo a partir del aumento en la concentración de iones de calcio y fósforo en la solución coloidal.

La morfología de las partículas sintetizadas es granular y aumentan ligeramente de tamaño con la temperatura de calcinado.

El tamaño de partícula calculado con la fórmula de Scherrer es proporcional a la temperatura de calcinado y va de los  $25.33 \text{ nm} \pm 4.51 \text{ nm}$ , a los  $58.21 \text{ nm} \pm 2.31 \text{ nm}$ .

La cantidad de HA en las muestras varía con la temperatura de calcinado, encontrando la mayor cantidad de HA en la muestra calcinada a  $700^\circ\text{C}$ .

## VII. Apéndice A.

### Difracción de rayos X (XRD).

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por Wilhelm Röntgen, lo que le valió el premio Nobel en física en 1901.

La difracción de rayos X, es un fenómeno físico de interacción de la radiación con la materia, dicho fenómeno físico es usado actualmente para llevar a cabo un estudio para caracterizar materiales, que se denomina homónimamente “difracción de rayos X” y se abrevia con las siglas XRD. Dado un cierto material, el patrón de difracción que produce depende de los elementos que lo forman y la forma en la que éstos están acomodados en las moléculas del material. La XRD nos puede indicar además otros aspectos del material analizado tales como la cristalinidad, el parámetro de red en caso de ser cristalino etc.

La XRD consiste básicamente en hacer incidir radiación con longitud de onda conocida hacia el material y posteriormente recibir la radiación dispersada en un detector, este proceso se lleva a cabo para diferentes ángulos de incidencia de la radiación y se grafica intensidad de radiación dispersada contra ángulo de incidencia para obtener una gráfica conocida como patrón de difracción.

#### 1.- Producción de rayos X.

Los rayos X se producen en un tubo de rayos catódicos, mediante la aceleración de electrones por una diferencia de potencial. Dichos electrones viajan del ánodo al cátodo que es una placa de cobre a velocidades muy altas, y dependiendo la energía que lleven pueden ocurrir dos situaciones.

Los electrones menos energéticos que llegan a la placa se ven sometidos a un proceso conocido como Bremsstrahlung, que en alemán quiere decir radiación de frenado (Bremsen=frenar y Strahlung=radiación), y emiten

radiación en un espectro continuo, ya que la intensidad de la radiación emitida es función de la desviación de la trayectoria original que sufrió un electrón, y ésta a su vez del lugar del material en el que incida.

Existen electrones con mayor energía cinética, capaces de chocar con los átomos presentes en el cátodo. Los electrones que inciden sobre esta placa de cobre con una gran energía cinética, son capaces de desplazar a los electrones que se encuentran en los niveles inferiores de energía de los átomos de cobre. Por principio de mínima energía los electrones que se encuentran en los niveles inmediatos superiores descienden a los niveles que han quedado vacíos, con la consiguiente emisión de un fotón con energía igual a la diferencia entre niveles. Obteniendo así radiación con una longitud de onda específica.

Cuando se usa un cátodo de cobre, se obtienen principalmente fotones con dos longitudes de onda bien conocidas y que han sido denominadas  $K\alpha$  y  $K\beta$ , y que corresponden a los fotones emitidos en las transiciones del 2do nivel y del 3er nivel al primero respectivamente.

En la siguiente figura se muestra un esquema de una transición atómica, en el cual podemos observar que la longitud de onda del fotón emitido es característica de los niveles de energía del átomo de cobre.

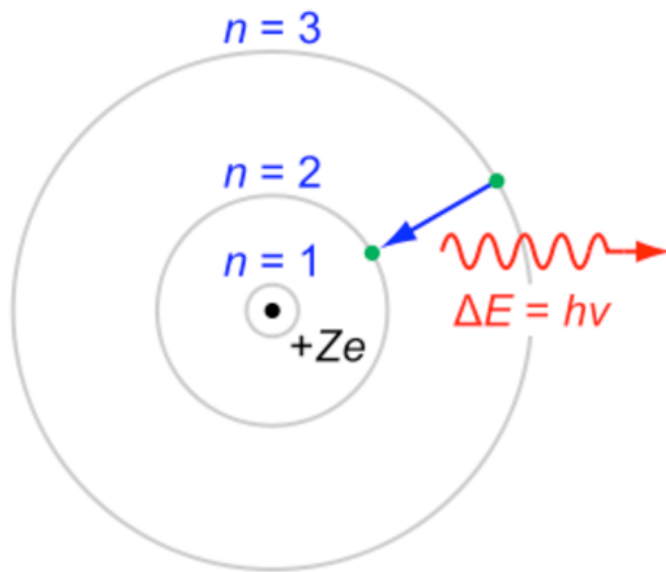


Figura A1: Transición atómica.

Podemos observar el esquema de un tubo de rayos catódicos en la siguiente figura.

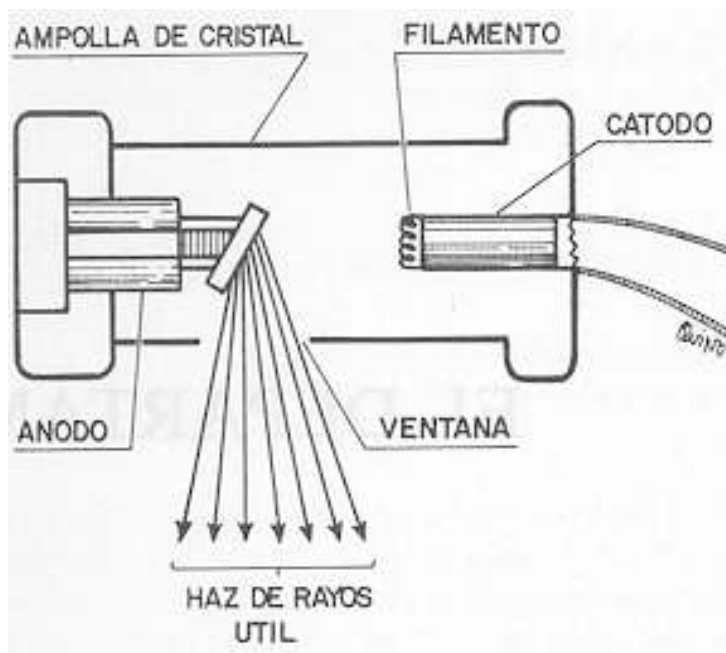


Figura A2: Esquema de un tubo de rayos catódicos.

Poder producir radiación con longitud de onda conocida es fundamental para llevar a cabo el análisis de cristales mediante la difracción de esta radiación.

Mas adelante analizaremos como es que la radiación interactúa con el cristal para producir el espectro de difracción y proporcionarnos información sobre el tipo de estructura cristalina y el parámetro de red.

## 2.- Ley de Bragg.

Cuando la radiación incide en un cristal, choca con los átomos de la red cristalina y es dispersada en todas direcciones, volviendo así a cada átomo en un emisor de radiación de la misma frecuencia.

Las ondas dispersadas pueden interferir de manera constructiva o destructiva, dependiendo del ángulo de incidencia y el ángulo en el que se colectan los rayos X, de esta manera dado un cierto material con distancia interplanar  $d$ , tenemos interferencia constructiva para ángulos tales que la diferencia de camino óptico entre un rayo que incide en un plano del cristal y uno que incide en el siguiente plano sea igual a un número semientero de longitudes de onda de la radiación incidente.

Podemos hacer un mejor análisis con la siguiente figura.

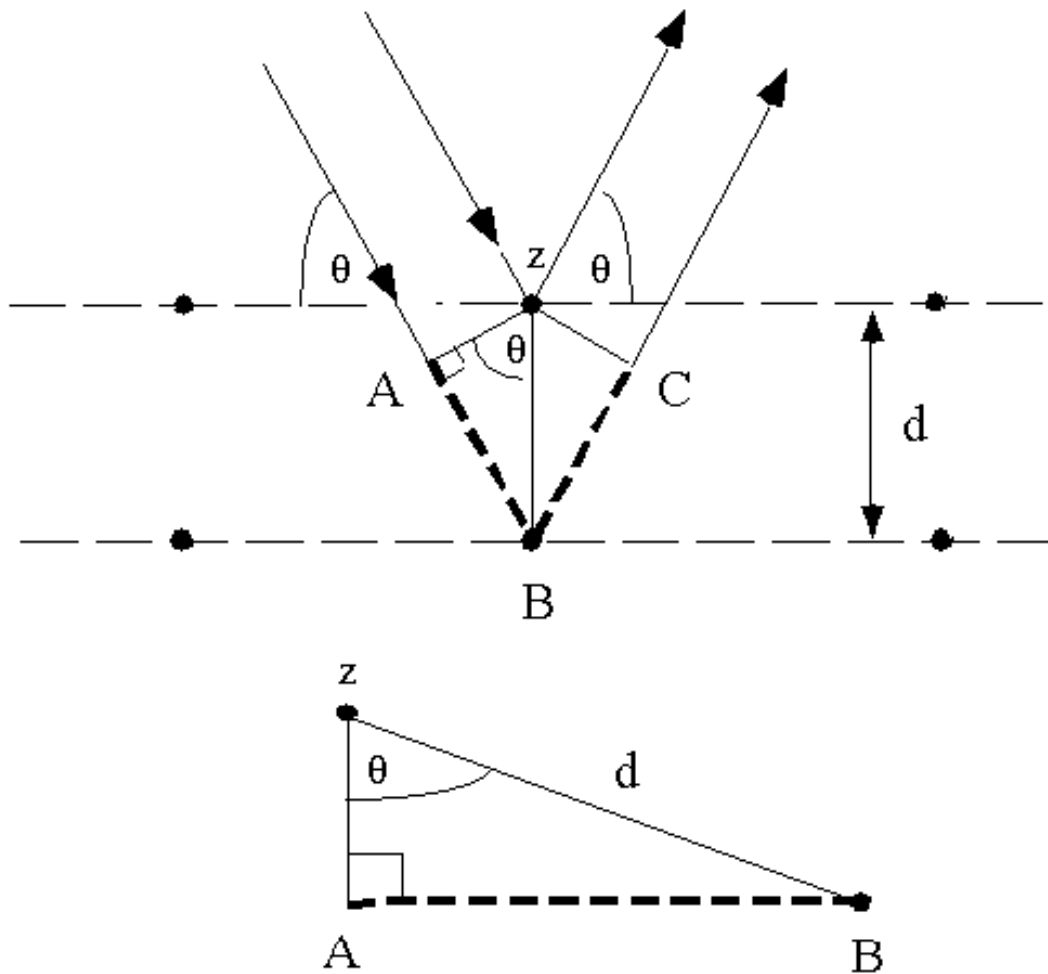


Figura A3: Planos cristalinos y difracción. Ley de Bragg.

Podemos observar dos rayos que inciden sobre la estructura cristalina paralelamente (con el mismo ángulo de incidencia). El primer rayo es dispersado por el átomo que se encuentra en  $z$ , y el segundo rayo viaja hasta el segundo plano de la red, y es dispersado por el átomo que se encuentra en  $B$ , por lo que la diferencia de camino óptico entre los dos rayos son los segmentos  $AB$  y  $BC$ .

Dado este diagrama, la condición que se debe de cumplir para que la interferencia sea constructiva es que la diferencia de camino óptico sea tal que las ondas dispersadas de los dos rayos, lleguen en fase al detector, de manera que  $AB + BC$  debe ser igual a un número semientero de longitudes de onda de la radiación incidente y podemos escribir esta distancia en términos de  $\theta$ , ya que cada uno de estos segmentos es igual a  $d \sin \theta$ .

Esto esta expresado por la ley de Bragg que se escribe a continuacion

$$2 d \text{ sen}\theta = n \lambda$$

en donde  $d$  es la distancia entre los planos ,  $\theta$  el ángulo incidente,  $n$  un número semientero (1/2, 2/2, 3/2, 4/2, 5/2, etc.) y  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación incidente.

De esta manera conociendo  $\theta$  y  $\lambda$  , es posible deducir la distancia interplanar del cristal.

Los equipos modernos de XRD, usan la radiación  $K\alpha$  del cobre para los análisis que se llevan a cabo, y puesto que la distancia interplanar es característica de cada cristal, es posible identificar a la muestra que tenemos. Para ello se estudian monocristales en diferentes direcciones, o bien polvos cristalinos de la muestra que nos proporcionan información completa sobre el cristal estudiado.

Si a este espectro (difractograma) lo comparamos con otros existentes en bases de datos, podremos deducir rápidamente la composición química de nuestra muestra, y hoy en día esto se hace muy rápidamente con ayuda de programas de computación por lo que convierte a la DRX en uno de los métodos más usados en la caracterización de materiales cristalinos.



## VIII. Apéndice B.

### Microscopía electrónica de barrido.

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es actualmente una de las técnicas más útiles para analizar y caracterizar materiales, fue introducida al mercado en 1965 y, aunque al principio su gran potencial fue subvaluado, con el tiempo se posicionó como una de las más populares técnicas de microscopía debido a la profundidad de campo y la resolución. [2]

La MEB tiene una gran profundidad de campo que es hasta 400 veces más grande que la de un microscopio óptico, por lo que obtenemos una mayor cantidad de información de las muestras observadas. [2]

La MEB ofrece también una mayor resolución que un microscopio óptico, por lo que las muestras pueden ser observadas a mayor aumento, específicamente en un rango desde 10X y hasta 100,000X. Además de esto, la técnica de preparación que requieren las muestras es considerablemente más sencilla que la requerida, por ejemplo, por la microscopía electrónica de transmisión (MET). [2]

## OPERACIÓN DEL MEB

En el diagrama siguiente se muestran las partes principales de un MEB.

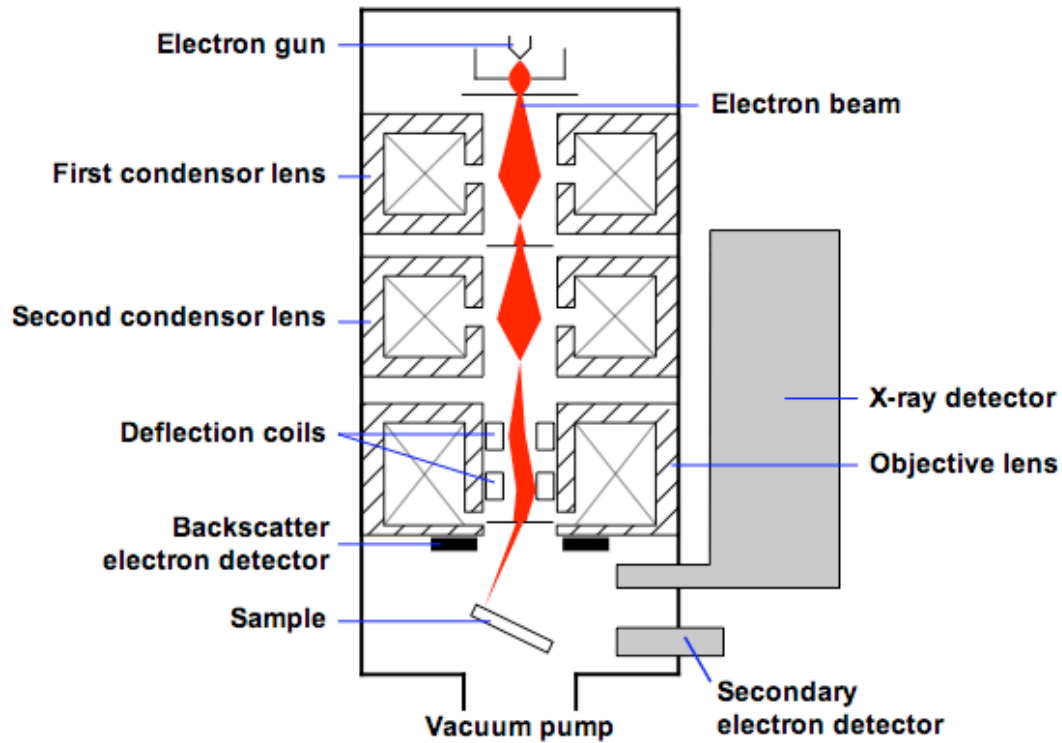


Figura B1: Esquema de los componentes del MEB.

El cañón de electrones, produce un haz de electrones que es atraído por el ánodo y condensado por un juego de lentes condensadores, para posteriormente ser enfocado por los lentes objetivo en un punto muy pequeño sobre la muestra.

Un conjunto de bobinas de alambre están colocadas entre los lentes objetivo, y son energizadas por un voltaje variable producido por el generador de escaneo y crean entre ellos un campo magnético que deflecta el haz de electrones en una dirección y de regreso en la dirección contraria, en un patrón controlado conocido como patrón reticular. [2]

El patrón reticular es el mismo que se lleva a cabo por el tubo de rayos catódicos en el interior de un televisor y que forma la imagen en el cinescopio.

El voltaje que alimenta a las bobinas de alambre que deflektan el haz de electrones, es también aplicado a un conjunto de bobinas de deflección en el cuello de un tubo de rayos catódicos, de manera que el campo magnético de estas bobinas causa la deflección de un punto de luz en la superficie del cinescopio del tubo de rayos catódicos siguiendo el mismo patrón reticular que realiza el haz de electrones sobre la muestra, por lo que la superficie barrida por el haz de electrones en la muestra, corresponde con la superficie que se reproducirá en el cinescopio del tubo de rayos catódicos. [2]

La imagen se forma cuando el haz de electrones golpea la muestra y se llevan a cabo una serie de interacciones que resultan en la producción de electrones secundarios en la muestra (es decir, electrones diferentes a los que impactaron la muestra), los cuales son colectados por un detector, convertidos a un voltaje que posteriormente es amplificado.

El voltaje amplificado es aplicado a la rejilla del tubo de TRC de manera que modula la intensidad del punto luminoso en el cinescopio del TRC.

Con este proceso se forma la imagen en el cinescopio, ya que si el haz de electrones se mueve a una depresión en la muestra una cantidad menor de electrones secundarios saldrán de la muestra y serán detectados, por lo que el voltaje desarrollado en el detector será menor, resultando en un punto mas oscuro en el cinescopio.

La imagen formada por el MEB consiste, entonces, en cientos de puntos de diferente intensidad en la superficie del cinescopio del TRC, que corresponden a la topografía de la muestra.

**PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA MEB**

La preparación de muestras que serán analizadas con MEB es mucho mas sencilla que la requerida por otros instrumentos de análisis. El MET, por ejemplo, requiere que la muestra sea reducida a láminas ultradelgadas, a diferencia del MEB en el cual se analizan muestras completas.

Para analizar una muestra con el MEB, es necesario que ésta cumpla con tres requisitos principales: [2]

- 1.- La muestra debe estar desprovista de agua, solventes y otros materiales volátiles.
- 2.- La muestra debe estar firmemente montada en el portaobjetos.
- 3.- La muestra debe ser conductora eléctrica.

La primera condición se debe principalmente a que para analizar las muestras se producirá un alto vacío en el interior del MEB. Si la muestra tuviera en su interior sustancias que pudieran evaporarse al disminuir la presión, podrían contaminar el interior del MEB y/o alterar la información recibida por el detector de electrones.

Para cumplir la segunda condición se usan diversos métodos, siendo uno de los mas usados, colocar una cinta adhesiva de doble cara en el portaobjetos y colocar posteriormente sobre ella la muestra a observar. Existen también diversos pegamentos que sirven para este propósito.

El material usado para montar las muestras debe cumplir con las siguientes características: [2]

- 1.-Estabilidad al ser bombardeado por el haz de electrones.
- 2.-Una morfología tal que no interfiera en la apariencia observada en la micrografía del MEB.
- 3.-Liberación mínima de solventes en el vacío interior del MEB.
- 4.-Estabilidad mecánica.

## 5.-Buena conductividad eléctrica.

Los metales y la mayoría de los semiconductores son conductores eléctricos, sin embargo los plásticos, las muestras biológicas y los cerámicos necesitan un tratamiento para que conduzcan la electricidad.

Si la muestra que estamos observando no conduce la electricidad, podemos tener problemas en la imagen obtenida, puesto que, (debido al principio de operación del MEB) los electrones con los que bombardeamos a la muestra se pueden acumular sobre su superficie resultando en diferentes condiciones eléctricas que comúnmente son identificadas como una “carga de la muestra” y que causa inconvenientes en la correcta detección de los electrones.

La técnica usada normalmente para resolver este problema es dar a las muestras no conductoras un recubrimiento metálico (generalmente de oro), mediante la pulverización catódica (o sputtering) de un blanco de metal. Este proceso vaporiza iones del metal seleccionado y posteriormente los deposita sobre la muestra que deseamos volver conductora.

Con esta técnica damos un recubrimiento uniforme de unos cuantos nanómetros de espesor a la muestra sin alterar significativamente su morfología.

## IX. Referencias.

- [1] C. Kittel, Introduction to solid state physics. Wiley, 1976.
- [2] S. L. Flegler, J.W. Heckmann, Scanning and transmission electron microscopy: An introduction. Oxford University Press, 1993.
- [3] S. Gu, H. Zhan, J. Ren, X. Zhou, Polymers & Polymer Composites, **15**, 137 (2007).
- [4] C. Guzmán, C. Piña, N. Munguía. Rev. Mex. Fís. **51**, 284 (2005).
- [5] J. Parks, and R.Lakes, Biomaterials : An Introduction. Plenum Press. New York, 1992. 2a ed.
- [6] B. Palsson, J.A. Hubbell, R. Plonsey and J. Bronzino, Tissue Engineering, Cap. 8, CRC Press, (USA, 2003).
- [7] F.L. Xu, Y.B. Li, X.M. Yao, H.B. Liao, L.Zhang. Journal of materials science, 18,634-640, (2007)
- [8] W.M. Zhu, et al. International Orthopaedics, 33, 567-571, (2009).
- [9] J.D. Chen, Y.J. Wang, X.F. Chen. Journal of biomaterials science, 20, 1555-1565, (2009)
- [10] K.L. Ou, et al. Journal of biomedical materials research part A, 92, 906-912, (2010).
- [11] R. Hu, C.J. Lin, H.Y. Shi. Journal of biomedical materials research part A, 80, 687-692, (2007).
- [12] J. Barralet, et al., J Biomed Mater Res. 1998 Jul; 41(1):79-86.

[13] Hui G.Z., Qingshan Z., Yong W. Chem Mater, 17, 5824-5830, (2005).

[14] Fujita R., et al. Tissue & Cell, 35, 427-440, (2003).

[15] D. Tadic, M. Epple. Biomaterials, 25, 987-994, (2004).

[16] H. B. Callen, Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics.  
Wiley, 1985.

[17] A. Beiser, Concepts of modern physics. Mc Graw-Hill, 2003.