



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE HIDROXIAPATITA DOPADA CON  
IMPUREZAS MAGNÉTICAS

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRÍA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:  
ING. KARIME ITZEL CARRERA GUTIÉRREZ

TUTOR PRINCIPAL:  
DR. MANUEL HERRERA ZALDÍVAR

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:  
DRA. OLIVIA A. GRAEVE  
UNIVERSIDAD DE CALIFORNIA EN SAN DIEGO

DR. ALEJANDRO CÉSAR DURÁN HERNÁNDEZ  
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO. FEBRERO DEL 2020.



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.

## ABSTRACT

Hydroxyapatite [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , HAp] is a trending biomaterial due to its biocompatibility, bioactivity, and osteoconduction. HAp hexagonal crystal structure allows a wide substitution of other anions, cations or functional groups. Other possible substituents are transition metals, which are necessary for normal biological function. One unique characteristic of some transition metals is to induce intrinsic paramagnetism in HA along with maintaining biocompatibility. There is a wide range of biomedical applications for biocompatible and magnetic materials such as drug delivery, cell separation, magnetic resonance imaging, and hyperthermia applications. In this work HAp nanobelts were synthesized by the hydrothermal method and then subjected to an iron (Fe–HAp) and chromium (Cr–HAp) ion-exchange procedure for 1, 12, 24, 36 and 48 h. The nanobelts composed by the HAp hexagonal crystal lattice showed a high crystallinity and revealed a thin ribbon type morphology with lengths from 0.5 to 1  $\mu\text{m}$  and widths between 10 and 100 nm. The X-ray diffraction (DRX) study showed a decrease in the crystallinity of the Fe–HAp and Cr–HAp nanobelts for the increase in ion-exchange time. However, the formation of a secondary phase was not observed. Elemental composition analysis showed calcium deficiency in HAp nanobelts and through X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) a calcium deficiency resulted to be higher on the HAp nanobelts surface. Besides, was observed the presence of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  at Ca (II) sites. Photoluminescence (PL) and cathodoluminescence (CL) results prove the presence of calcium and hydroxyl ions vacancies in the HAp lattice as well as the effect of ion exchange on the increase in the luminescence of the samples. Finally, the M vs H curves acquired by vibrating sample magnetometry (VSM) showed a diamagnetism behavior for the pure HAp nanobelts with a magnetization (M) value of  $-0.026$  emu/g and an increase in magnetization with the  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  concentration increment, resulting in paramagnetism with a maximum value of  $M = 0.36$  and  $0.047$  emu/g for the Fe–HAp–48 and Cr–HAp–48 nanobelts, respectively.

Keywords: Hydroxyapatite, hydrothermal, nanostructures, ionic exchange, magnetic biomaterial, cathodoluminescence.

## **DEDICATORIA**

*A mis abuelos Manuel, Carmen, Raúl y Celia, por trabajar duro, teniendo sueños e ilusiones; gracias a todo su esfuerzo permitieron a mis padres y tíos tener mejores oportunidades, conformar familias de bien y darnos herramientas para volar alto.*

*A mis padres José y Blanca, por pensarme con amor, educarme y cuidarme, gracias a ustedes esto es posible.*

*A mi hermana Klarissa, por ser uno de mis motivos para superarme.*

## AGRADECIMIENTOS

A la UNAM por brindarme la oportunidad de formar parte del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, realizando un proyecto que enriqueció mi formación académica y profesional. Agradezco el apoyo PAEP que me permitió realizar una estancia en el extranjero. Así mismo quiero reconocer el arduo trabajo de Diana, Esther, Susana, Isabel e Irasema, quienes son un gran apoyo para que se lleven a cabo todas las actividades del Posgrado. De la misma manera quiero agradecer a la Dra. Guadalupe Moreno por coordinar el PCeIM en Ensenada y guiarme a lo largo de mi maestría.

A CONACYT por la beca de maestría [CVU: 655010], a los proyectos DGAPA No. IN101917, 824181 y CB-2016-284667 de PAPIIT-UNAM y CONACYT, por el financiamiento de los recursos necesarios para la realización de este trabajo.

A mi asesor Dr. Manuel Herrera Zaldívar, gracias por brindarme la oportunidad de ser parte del “Team Manuel” desde mi asistencia al Taller de Física de Nanoestructuras, su apoyo incondicional y ser parte fundamental en mi formación.

A mi comité integrado por la Dra. Olivia A. Graeve y el Dr. Alejandro C. Durán Hernández, por sus valiosas aportaciones en cada una de las reuniones. De la misma forma quiero agradecer a mi jurado conformado por: Dr. Leonel Cota, Dr. Santiago Camacho, Dr. Alfredo González y Dra. Elena Tchaikina, debido al tiempo dedicado a este trabajo y sus valiosos comentarios. Asimismo, al Dr. Víctor Orozco Carmona, por su atento recibimiento, apoyo técnico y económico brindado durante mi estancia en el Centro de Investigación de Materiales Avanzados de Chihuahua. Y a la Dra. Paloma Fernández Sánchez por sus finas atenciones durante mi estancia de investigación en el extranjero en el Departamento de Física de Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid.

A F. Ruiz, D. Domínguez, F. Martínez, C. Santillán, y R. Gómez por el soporte técnico ofrecido durante este proyecto.

Al *Team Manuel*: Gaby, Vero, Caro, Aarón, Juan, Tere, David, Armando y Luz; así como a mis amigos de CNyN: Emiliano, Adriana, Karen y David, por convertirse en mi familia Ensenadense, cuidar de mi salud y motivarme incondicionalmente. De igual forma, agradezco a mis amigas Anahí y Grecia por estar siempre conmigo sin importar la distancia.

A mi novio José E. Reyes, por alentarme a dar siempre lo mejor de mí, gracias por toda tu paciencia, amor y respeto.

# ORGANIZACIÓN DE ESTA TESIS

El capítulo primero de este trabajo hace una breve introducción al tema de los biomateriales con el objetivo de mostrar al lector la importancia de la investigación y desarrollo de nuevos materiales que proporcionen soporte estructural al cuerpo humano, que posean propiedades que les permitan interactuar con un medio biológico sin causar alteraciones y con ello sea posible su aplicación en terapias médicas como es el caso de la hidroxiapatita (HAp).

En el segundo capítulo se plasma una compilación de los antecedentes que se obtuvieron mediante la revisión bibliográfica, comenzando por la estructura cristalina y ciertas propiedades de la HAp. A continuación, se describe la síntesis de HAp y las rutas generalmente utilizadas para la obtención de nano-HAp, así como los parámetros de síntesis involucrados y las distintas morfologías que se han reportado. Se hace una revisión específica al método hidrotermal. Por otra parte, se mencionan las posibles sustituciones catiónicas en la HAp y con ello los procesos de intercambio iónico para la obtención de hidroxiapatita magnética que puede ser aplicada en contraste de imagen, transporte de fármacos, control de crecimiento óseo por medio de andamios celulares, etc. Así mismo en este capítulo se describe el alcance de este trabajo de investigación mediante el planteamiento de la hipótesis y objetivos en base a los antecedentes mencionados.

El capítulo tercero abarca el método experimental que describe la metodología empleada para la síntesis de las nanocintas de HAp, también se detalla el proceso de intercambio iónico y el protocolo de la caracterización de las muestras. Por otra parte, en el capítulo cuarto se presentan los resultados obtenidos en la síntesis de las nanocintas de HAp empleados en la selección de la muestra de HAp pura que se sometió al proceso de intercambio iónico. Así mismo, en los capítulos quinto y sexto se presenta la discusión de los resultados al llevar a cabo la caracterización de las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Fe y Cr, respectivamente.

El capítulo séptimo trata sobre las conclusiones de este trabajo de tesis. Finalmente, se anexan las referencias de los trabajos revisados a lo largo de la realización de este trabajo, así como apéndices donde se presenta información complementaria para la caracterización y análisis de los resultados.

# ÍNDICE DE CONTENIDO

ABSTRACT .....	ii
DEDICATORIA .....	iii
AGRADECIMIENTOS .....	iv
ORGANIZACIÓN DE ESTA TESIS .....	v
ÍNDICE DE CONTENIDO .....	vi
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	ix
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	xiii
<b>CAPÍTULO I</b> .....	1
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1
I.1.- Demanda mundial de materiales que mejoren la calidad de vida .....	1
I.2.- Biomateriales .....	1
I.3.- El hueso: soporte del cuerpo humano .....	2
I.4.- Ingeniería del tejido óseo .....	2
<b>CAPÍTULO II</b> .....	4
<b>ANTECEDENTES</b> .....	4
II.1.- Hidroxiapatita, estructura cristalina .....	4
II.2.- Hidroxiapatita sintética .....	4
II.2.- Hidroxiapatita nanocristalina .....	5
II.3.- Aspectos importantes en la síntesis de nano-HAp .....	5
II.4.- Síntesis hidrotermal .....	8
II.5.- Sustituciones catiónicas en HAp .....	12
II.6.- El magnetismo en los biomateriales: Hidroxiapatita magnética .....	14
II.7.- Alcance de este trabajo de tesis .....	21
II.8.- Hipótesis .....	22
II.9.- Objetivo general .....	22
II.9.1- Objetivos específicos .....	22
<b>CAPÍTULO III</b> .....	23
<b>MÉTODO EXPERIMENTAL</b> .....	23
III.1.- Síntesis de hidroxiapatita pura por el método hidrotermal .....	23
III.2.- Síntesis de nanocintas de hidroxiapatita dopadas con impurezas .....	24
magnéticas .....	24

III.3.- Condiciones de caracterización .....	25
<b>CAPÍTULO IV</b> .....	28
<b>SÍNTESIS HIDROTHERMAL DE NANOCINTAS DE HIDROXIAPATITA</b> .....	28
IV.1.- Estructura cristalina .....	29
IV.2.- Composición elemental .....	30
IV.3.- Morfología.....	35
IV.5.- Luminiscencia.....	39
IV.6.- Modos de vibración de la red .....	43
IV.6.- Propiedades magnéticas .....	43
<b>CAPÍTULO V</b> .....	45
<b>INTERCAMBIO IÓNICO DE HIERRO EN NANOCINTAS DE</b> <b>HIDROXIAPATITA</b> .....	45
V.1.- Intercambio iónico de Fe en nanocintas de HAp durante 1 h y distintos métodos de agitación.....	45
V.1.1- Estructura cristalina.....	46
V.1.2- Composición elemental .....	47
V.1.3- Morfología.....	49
V.1.1- Luminiscencia .....	51
V.2.- Intercambio iónico de Fe en nanocintas de HAp a distintos tiempos de reacción .....	52
V.2.1- Estructura cristalina.....	52
V.2.2.- Composición elemental .....	53
V.2.1- Modos de vibración.....	59
V.2.3.- Morfología.....	61
V.2.4.- Luminiscencia.....	62
V.2.5.-Propiedades magnéticas.....	66
<b>CAPÍTULO VI</b> .....	69
<b>INTERCAMBIO IÓNICO DE CROMO EN NANOCINTAS DE</b> <b>HIDROXIAPATITA</b> .....	69
VI.1- Estructura cristalina .....	69
VI.2.- Composición elemental .....	71
VI.1- Modos de Vibración.....	77
VI.3.- Morfología.....	78
VI.4.- Luminiscencia.....	80



VI.5.-Propiedades magnéticas .....	84
<b>CAPÍTULO VII</b> .....	86
<b>CONCLUSIONES</b> .....	86
REFERENCIAS.....	89
<b>APÉNDICE I</b> .....	94
<b>TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b> .....	94
Ap.I.1.- Difracción de rayos X .....	94
Ap.I.2.- Microscopías Electrónicas .....	95
Ap.I.3.- Microscopía Electrónica de Barrido.....	96
Ap.I.4.- Microscopía Electrónica de Transmisión .....	98
Ap.I.5.- Espectroscopía de Dispersión de Energía en Rayos X .....	100
Ap.I.6.- Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos.....	101
Ap.I.7.- Espectroscopía Raman .....	104
Ap.I.8.- Fotoluminiscencia.....	106
Ap.I.9.- Catodoluminiscencia .....	107
Ap.I.10.- Magnetometría de Muestra Vibrante .....	111
<b>APÉNDICE II</b> .....	115
<b>FICHAS CRISTALOGRÁFICAS</b> .....	115
<b>APÉNDICE III</b> .....	120
<b>FOTOLUMINISCENCIA</b> .....	120

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
<b>1</b>	Diagrama de la presencia de HAp en el hueso.	3
<b>2</b>	Representación de la celda unidad de a HAp hexagonal.	4
<b>3</b>	Efecto del pH, temperatura y tiempo de síntesis de HAp en el tamaño de partícula obtenida, así como la morfología y la pureza de la fase.	8
<b>4</b>	Patrones de XRD de los productos preparados por 12 h a un pH de 12.9 a (a) 200 °C, (b) 160 °C, y (c) con un pH de 11.4 y relación molar EDTA/Ca de 0.8 a 200 °C, (B) respectiva imagen SEM de las muestras a, b y c.	9
<b>5</b>	(A) Patrones de difracción de las nanocintas de HAp obtenidas a 200 °C variando el tiempo de reacción de 0 h a 24 h, y (B) las micrografías SEM de las muestras de 2 y 24 h: (a) y (b) respectivamente. (D) Patrones de difracción de las nanocintas de HAp con un tiempo de reacción de 8h variando la temperatura de 100 °C a 200 °C, y (E) las micrografías SEM de dichas muestras con temperatura de reacción de 120 y 180 °C: (c) y (d) respectivamente.	11
<b>6</b>	Ilustración esquemática de la posible formación de las nanocintas de HAp.	11
<b>7</b>	Imagen SEM de la muestra de HAp sintetizada sin NaOH.	12
<b>8</b>	Proyección del eje-c de la celda unidad de la estructura hexagonal de la HAp mostrando el arreglo de los sitios Ca (I) y Ca (II) así como sus posibles sustituciones.	13
<b>9</b>	Curvas de magnetización típicas para materiales: (a) diamagnéticos, (b) paramagnéticos, (c) ferromagnéticos y (d) superparamagnéticos.	15
<b>10</b>	Gráfica de la tendencia de las publicaciones sobre hidroxiapatita magnética	17
<b>11</b>	Patrones de DRX de nano-HAp dopada con: (a) Fe <sup>3+</sup> y (b) Mn <sup>2+</sup> .	18
<b>12</b>	Curvas de magnetización de Fe-HAp dopada a mediante: (A) adición de solución de sal metálica (FeCl <sub>3</sub> ) durante la síntesis por vía húmeda a 98.5 °C y (B) al sumergir polvos de HAp en solución de intercambio iónico (FeCl <sub>2</sub> y FeCl <sub>3</sub> ) a temperatura ambiente durante 1, 12 y 24 h.	19
<b>13</b>	Curvas de histéresis para las muestras de hidroxiapatita magnética.	21
<b>14</b>	Esquema del proceso de síntesis de las nanocintas de HAp por el método hidrotermal.	24

<b>15</b>	Esquema del proceso de intercambio iónico en las nanocintas de HAp.	25
<b>16</b>	Patrones de difracción característicos de la Ca-D HAp y de la HAp pura.	29
<b>17</b>	Patrones de difracción de las muestras de HAp sintetizadas con distinta molaridad y tiempos de reacción de 36 y 48 h mediante el método hidrotermal.	30
<b>18</b>	Espectro de composición elemental típico obtenido por EDS para las muestras de HAp.	31
<b>19</b>	Espectro de XPS de la muestra S5.01 donde se observan las señales de los elementos presentes en las nanocintas de HAp.	32
<b>20</b>	Espectros XPS de alta resolución de las señales (a) C 1s, utilizada para calibrar el corrimiento de los picos por efectos de carga, (b) O 1s, (c) Ca 2p y (d) P 2p, de la muestra S5.01.	33
<b>21</b>	Imágenes SEM de las muestras de HAp sintetizadas por el método hidrotermal.	36
<b>22</b>	Imágenes TEM de las nanocintas de HAp de la muestra S5.01.	37
<b>23</b>	Imágenes TEM de las nanocintas de HAp de la muestra S5.01 a altos aumentos.	38
<b>24</b>	Espectros de CL en el rango visible de las muestras (a) S2.01, (b) S5.01, (c) S3.02 y (d) S4.02.	40
<b>25</b>	Representación esquemática de los niveles de energía propuestos para las nanocintas de HAp y las emisiones de CL atribuidas a distintos defectos puntuales.	41
<b>26</b>	Espectro PL de la muestra S5.01 de nanocintas de HAp pura.	42
<b>27</b>	Espectro Raman de la muestra S5.05.	43
<b>28</b>	Gráfica M vs H de la muestra S5.01.	44
<b>29</b>	Patrones de difracción de las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Fe durante 1 h mediante distintos métodos de agitación	46
<b>30</b>	Espectro de composición elemental típico obtenido por EDS para las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Fe.	47
<b>31</b>	Imágenes TEM de las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Fe durante 1h.	50
<b>32</b>	Espectros de CL en el rango visible de las muestras (a) UB, (b) MS y (c) MST.	51
<b>33</b>	Patrones de difracción de las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Fe mediante agitación magnética durante distintos tiempos de reacción (1, 12, 24, 36 y 48 h).	53

34	Espectros XPS de las nanocintas de HAp y de las muestras sometidas a intercambio iónico de Fe.	55
35	Espectros XPS de alta resolución para el Fe 2p presente en las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Fe mediante agitación magnética durante distintos tiempos de reacción (1, 12, 24, 36 y 48 h).	57
36	Espectros XPS de alta resolución del Fe 2p <sub>3/2</sub> presente en las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Fe mediante agitación magnética durante (a) 1, (b) 12, (c) 24, (d) 36 y (e) 48 h.	58
37	Modelo cristalino de la HAp con iones de Fe ocupando los sitios Ca (II) y enlazados con los grupos fosfatos.	59
38	Espectros Raman de las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Fe mediante agitación magnética durante distintos tiempos (1, 12, 24, 36 y 48 h).	60
39	Imágenes panorámicas TEM de las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Fe por agitación magnética durante (a) 1, (b) 12, (c) 24, (d) 36 y (e) 48 h. (f) Nanocintas de la muestra Fe-HAp-48 vistas a altos aumentos.	61
40	Espectros CL de las muestras Fe-HAp.	63
41	Espectros PL de las muestras Fe-HAp. Deconvolución de los espectros PL de las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Fe por agitación magnética durante (b) 1, (c) 12, (d) 24, (e) 36 y (f) 48 h.	65
42	Gráfica M vs H de las muestras de Fe-HAp.	67
43	Gráfica que muestra la dependencia de la susceptibilidad magnética respecto al porcentaje atómico de Fe presente en las muestras de Fe-HAp.	68
44	Patrones de difracción de las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Cr.	70
45	Espectro de composición elemental típico obtenido por EDS para las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Cr.	71
46	Espectros XPS de las nanocintas de HAp y de las muestras sometidas a intercambio iónico de Fe.	73
47	Espectros XPS de alta resolución para el Cr 2p presente en las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Cr.	75
48	Espectros XPS de alta resolución del Cr 2p <sub>3/2</sub> presente en las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Cr.	76
49	Espectros Raman de las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Cr mediante agitación magnética durante distintos tiempos (1, 12, 24, 36 y 48 h).	78
50	Imágenes panorámicas TEM de las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Cr por agitación magnética.	79

<b>51</b>	(a) Espectros CL de las muestras Cr-HAp. Deconvolución de los espectros CL de las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Cr por agitación magnética durante (b) 1, (c) 12, (d) 24, (e) 36 y (f) 48 h.	81
<b>52</b>	Espectros PL de las muestras Cr-HAp a 300 K. Deconvolución de los espectros PL de las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Cr por agitación magnética durante (b) 1, (c) 12, (d) 24, (e) 36 y (f) 48 h.	83
<b>53</b>	Gráfica M vs H de las muestras de Cr-HAp.	84
<b>54</b>	Gráfica que muestra la dependencia de la susceptibilidad magnética respecto al porcentaje atómico de Cr presente en las muestras de Cr-HAp.	85

## LISTA DE TABLAS

Tabla	Descripción	Página
1	Morfología y tamaño de partícula para distintas rutas de síntesis de HAp.	6
2	Fases secundarias generadas durante la síntesis de HAp como función de la relación Ca/P.	7
3	Parámetros de geometría calculados para la HAp y $M^{2+}$ -HAp y los parámetros de red experimentales obtenidos del refinamiento Rietvel en Å.	21
4	Técnicas y equipos empleados en la caracterización.	28
5	Condiciones en la síntesis de las muestras de HAp por el método hidrotermal.	29
6	Análisis cuantitativo de las muestras de HAp obtenido mediante EDS.	32
7	Análisis cuantitativo de la muestra S5.01 realizado por XPS.	35
8	Condiciones experimentales para el intercambio iónico de Fe en nanocintas de HAp durante 1 h y a distintos métodos de agitación.	49
9	Análisis cuantitativo por EDS de las muestras sometidas a intercambio iónico de Fe durante 1 h y a distintos métodos de agitación.	53
10	Condiciones experimentales para el intercambio iónico de Fe en nanocintas de HAp durante distintos tiempos de reacción.	55
11	Análisis cuantitativo por EDS de las muestras sometidas a intercambio iónico de Fe a distintos tiempos.	51
12	Análisis cuantitativo por XPS de las muestras sometidas a intercambio iónico de Fe a distintos tiempos de reacción.	57
13	Magnetización y susceptibilidad magnética de las muestras de Fe-HAp.	66
14	Condiciones experimentales para el intercambio iónico de Cr en nanocintas de HAp durante distintos tiempos de reacción.	68
15	Análisis cuantitativo por EDS de las muestras sometidas a intercambio iónico de Cr a distintos tiempos.	71
16	Comparativa del porcentaje atómico de Fe y Cr obtenido por EDS para las muestras sometidas a intercambio iónico a distintos tiempos.	72
17	Análisis cuantitativo por XPS de las muestras sometidas a intercambio iónico de Cr a distintos tiempos.	73
18	Valores de magnetización y susceptibilidad magnética de las muestras de Cr-HAp.	81

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

### **I.1.- Demanda mundial de materiales que mejoren la calidad de vida**

En las últimas décadas la población mundial ha experimentado una rápida transición hacia su envejecimiento. Sin embargo, este hecho no ha implicado una mejor calidad de vida para los adultos mayores (Smith K., 2017). Según las estimaciones del Buró de Censos de EE. UU. es evidente que el aumento de la esperanza de vida en los últimos 10 años ha traído consigo el incremento del 11 al 22 % de la demanda de artículos de soporte estructural como prótesis de cadera, femorales, vertebrales, de rodilla, dentales, entre otros implantes; para esta forma rehabilitar pacientes que han sufrido enfermedades como osteoporosis o cáncer de hueso, además de accidentes domésticos, de trabajo o automovilísticos (USCB, 2019). Por otra parte, las estadísticas de la Organización Mundial de la Salud prevén que entre los años 2000 y 2050 la proporción de los habitantes del planeta con edad mayor a los 60 años se duplicará, por lo que es necesario desarrollar artículos de soporte óseo más efectivos y duraderos, así como el posible monitoreo de su correcta aplicación a través del aprovechamiento de las propiedades luminiscentes o magnéticas de los materiales empleados en su fabricación (OMS, 2019). Afortunadamente, gracias a los esfuerzos de investigación en el desarrollo de biomateriales actualmente es una realidad lograr reconstruir partes dañadas del ser humano, haciendo lo que parecía ciencia ficción en el pasado sea ahora un hecho tangible (Amini A. et al., 2012).

### **I.2.- Biomateriales**

Un biomaterial se define como aquel material que es tolerado por el organismo y puede ser usado para prótesis y otros fines (RAE, 2019). Se ha establecido que éstos deben de cumplir con las condiciones de partida de ser biocompatibles, asegurar una determinada vida media y a su vez tienen que aportar las propiedades específicas que requiera la aplicación a la que vayan destinados (Moussy F. *et al.*, 2010). Esta última característica ha permitido desarrollar diferentes opciones del uso de estos materiales en el tratamiento de la salud humana y es un sector que crece tan rápido debido al trabajo interdisciplinario entre distintos

campos (físico-química, biología, medicina, matemáticas, diseño, etc.), además de la capacidad de brindar tratamientos de regeneración o soporte al cuerpo humano cada vez menos invasivos, por ejemplo el reemplazo de huesos dañados, y con esto reincorporar rápidamente a los pacientes a sus actividades cotidianas (Raposo F. *et al.*, 2002)

### **I.3.- El hueso: soporte del cuerpo humano**

El hueso juega un papel fundamental en diversos procesos del cuerpo humano ya que es un tejido dinámico con una capacidad única de sanar y estar en remodelación constante a lo largo de la vida de un individuo. Dentro de sus funciones principales se encuentran las mecánicas, las cuales brindan soporte estructural al cuerpo, protección a los órganos internos; y permiten la contracción muscular. La función sintética, que se lleva a cabo en la médula ósea, donde se producen tanto las células de hueso llamadas osteoblastos, así como las células de la sangre. La función metabólica, al actuar como reservorio de iones de calcio (Ca) y fósforo (P), factores de crecimiento y grasas, además de regular la concentración de electrolitos clave en la sangre (Weiner S. *et al.*, 1998). Cabe señalar que cualquier alteración significativa en la estructura ósea de una persona afectaría drásticamente el frágil equilibrio bioquímico y biofísico del cuerpo humano, dañando con ello su calidad de vida y obligándole a recibir de tratamientos que promuevan la reparación, remplazo o regeneración de su estructura afectada.

### **I.4.- Ingeniería del tejido óseo**

La Ingeniería de Tejido Óseo (denominada BTE por sus siglas en inglés) se especializa en el tratamiento de defectos en el tejido óseo. (Fleming J.E. *et al.*, 2002). En los Centros Especializados de Ortopedia Medicare y Medicaid de EE. U se realizan más de 900 millones de cirugías para la reconstrucción o el reemplazo óseo al año y se espera que el mercado mundial de la BTE alcance los 11.5 MMDD para el año 2022 (GVR, 2019).

Debido a la diversificación y alta demanda de los injertos de hueso la BTE ha designado 5 clasificaciones importantes: ***Aloinjertos***: trasplante de un donante. ***Injetos óseos en base a factores***: poseen factores de crecimiento recombinantes y naturales. ***Celulares***: Se utilizan células madre mesenquimales precursoras del tejido conjuntivo general. ***Cerámicos***: biovidrios, fosfatos de calcio y sulfatos de calcio. ***Poliméricos***: polímeros degradables o no degradables combinados con algunos otros materiales. Además, se ha establecido que dichos



materiales deben cumplir con dos propiedades importantes: **osteconductividad**, que se refiere a la habilidad del material para servir como plantilla para que las células osteoprogenitoras (formadoras de hueso) se unan, migren, crezcan y formen nuevo tejido; y la **osteoinductividad**, la cual es producida por moléculas bioactivas y/o células tipo osteoblastos que inducen la regeneración de hueso activamente (Suárez–González D. *et al.*, 2010). Un alto porcentaje de los sustitutos de injertos óseos que cumplen con lo anterior y que se encuentran disponibles en el mercado son materiales fabricados a base de base cerámicas, tales como las sales minerales de fosfatos de calcio (CaP).

Estas últimas comprenden una composición del 65-70 % en el hueso, acompañadas por agua en un 5–8 %, además de una fase orgánica en forma de colágeno la porción restante (Hu, Y.Y. *et al.*, 2010). Entre las sales de CaP, se encuentra la hidroxiapatita (HAp) con fórmula química  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , que tiene la mayor similitud con la parte mineral del hueso (Figura 1). Este compuesto posee una relación atómica Ca/P de 1.67 y es el biomaterial de preferencia debido a su excelente biocompatibilidad, bioactividad y osteoconducción (Liu C. *et al.*, 1997).

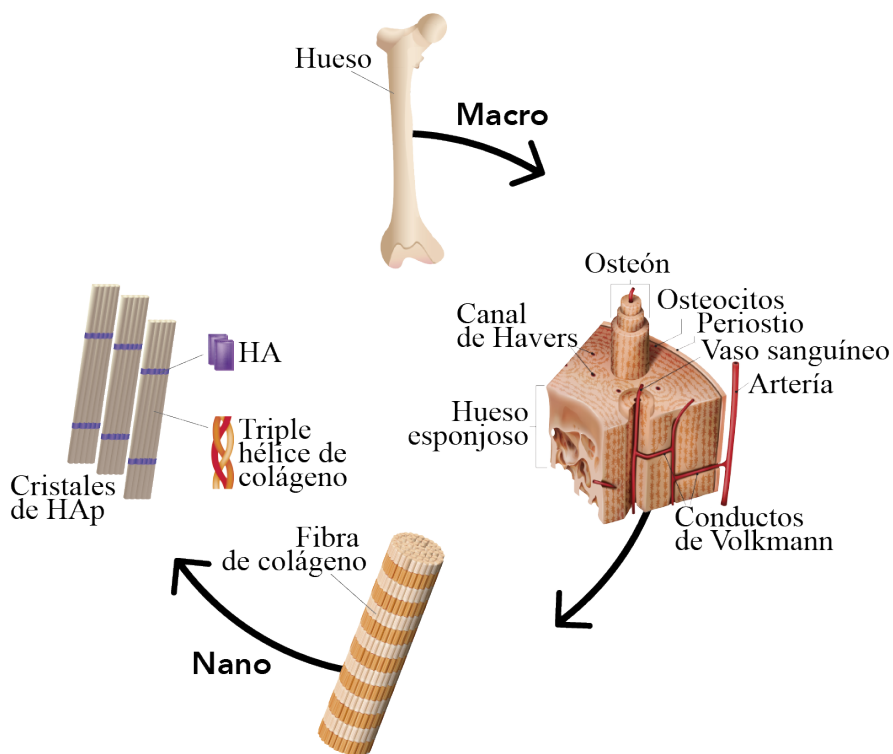


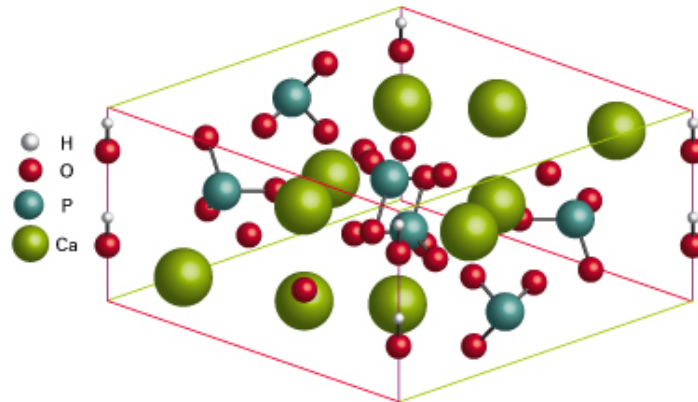
Figura 1. Diagrama de la presencia de la HAp en el hueso. (Adaptación del original de Liu, C. *et al.*, 1997)

# CAPÍTULO II

## ANTECEDENTES

### II.1.- Hidroxiapatita, estructura cristalina

La HAp pertenece a la familia cristalográfica de las apatitas, con fórmula general  $M_{10}(XO_4)_6(Y)_2$ , donde  $M=Ca$ ,  $X=P$  y  $Y=OH$ . La HAp resulta ser el fosfato de calcio más estable con valores de pH entre 4.2–12.4, y puede presentar una estructura cristalina tipo monoclinica  $P2_1/b$  ( $a = 9.42 \text{ \AA}$ ,  $b = 2a \text{ \AA}$ ,  $c = 6.88 \text{ \AA}$ ) o bien hexagonal  $P6_3/m$  ( $a = b = 9.43 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.88 \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$ ). Esta última aparentemente se forma a temperaturas mayores a los  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  debido al desplazamiento térmico de los iones hidroxilos ( $OH^-$ ) en la red cristalina monoclinica. La celda unitaria hexagonal de la HAp (Figura 2) es conformada por 44 átomos; en donde los grupos ( $OH^-$ ) están posicionados en las esquinas de la celda a intervalos equidistantes y orientados perpendicularmente al plano basal (0001) a lo largo del eje  $c$  (Mostaf N. *et al.*, 2007).



*Figura 2. Representación de la celda unidad de la HAp hexagonal.  
(Tomada de Mostaf N. et al.,2017)*

### II.2.- Hidroxiapatita sintética

Como se ha dicho anteriormente, debido a que la hidroxiapatita se usa como un biomaterial, las versiones sintéticas deben ser tanto cristalográfica como químicamente análogas a la HAp natural (Park J. *et al.*, 1992) Este biomaterial, aunque presenta una excelente resistencia a fuerzas de compresión (100–900 MPa), a macroescala tiene la

desventaja de ser frágil ante fuerzas de torsión (con un módulo de elasticidad alto). Así pues, dado que los huesos son las partes del cuerpo que soportan la carga de un vertebrado, éstos deben poseer suficiente tenacidad a la fractura. Por lo que el uso de la HAp ha sido restringido en aplicaciones de carga cíclica (en el régimen elástico) y se ha recurrido a la formación de compósitos con materiales que poseen mayor dureza como el titanio y el acero inoxidable (Rezwan K. *et al.*, 2006). Desde hace varias décadas, se ha obtenido HAp sintética tanto cristalográfica como químicamente comparable a la HAp natural que presenta excelente biocompatibilidad, bioactividad y osteoconducción. Este último es un proceso de gran interés para la ingeniería de tejidos, ya que es iniciado por las células del hueso natural, en el cuál el injerto óseo de HAp se convierte en un andamio que permite que los osteoblastos crezcan y se extiendan sobre éste para reconstruir el hueso dañado (Liu C. *et al.*, 1997).

Los andamios juegan un papel clave en la BTE proporcionando un ambiente tridimensional para la siembra y proliferación de células, así como para el relleno de defectos en el hueso, aportando además soporte mecánico durante la regeneración ósea. Asimismo, se ha reportado que las modificaciones de andamios tales como la adición de moléculas o nanopartículas bioactivas, pueden mejorar la unión y proliferación de células madre (Motamedian S.R. *et al.*, 2005). Así, el uso de nano-hidroxiapatita (nano-HAp) en la modificación de andamios, provee osteoconductividad mientras que el andamio provee porosidad.

## **II.2.- Hidroxiapatita nanocristalina**

Entre las diversas estructuras de HAp, la HAp nanométrica (nano-HAp) con una estequiometría, morfología y pureza adecuada, ha generado un gran interés en la investigación científica. La nano-HAp parece capaz de rectificar los problemas de la HAp estándar, pues debido al incremento en aspereza, área y densidad superficial, posee mejores propiedades mecánicas bajo carga (Sadat-Shojai M. *et al.*, 2012).

## **II.3.- Aspectos importantes en la síntesis de nano-HAp**

Los métodos de preparación en estado sólido o vía húmeda, así como ciertos tratamientos térmicos, resultan de gran importancia para la fabricación de materiales especializados. Actualmente, existe una creciente demanda por rutas de síntesis que ofrezcan propiedades superiores a bajo costo y se ha puesto gran interés en los nanomateriales de una

dimensión (1D) considerándolos con propiedades térmicas, electrónicas y mecánicas prometedoras para el futuro. Durante la última década diversos autores han afirmado tener un control preciso de la síntesis de nanopartículas y nanoestructuras de HAp, Wang Y.J. *et al.*, 2008, por ejemplo, se han concentrado en fabricar y caracterizar nanorodillos y nanohilos de HAp. Sin embargo, resulta escasa la investigación sobre nanocintas de HAp. Las propiedades de la HAp pueden ser modificadas mediante el control del tamaño de partícula, morfología y su composición química. Entre los procedimientos más mencionados en la literatura se encuentran los mecano-químicos, por combustión y una gran variedad de métodos vía húmeda como la precipitación de solución acuosa, sol—gel e hidrotermal. En la [Tabla 1](#) se presentan las distintas morfologías y dimensiones de la HAp reportadas en la literatura, obtenidas por distintas rutas de síntesis.

*Tabla 1. Morfología y tamaño de partícula para distintas rutas de síntesis de HAp.*

<b>Morfología</b>	<b>Amorfa</b>	<b>Esférica</b>	<b>Alargada</b>	<b>Laminar</b>
<b>Formas semejantes</b>	Irregular, sin forma	Micro-nano esferas	varillas, nanotubos, fibrillas, alambres, nanohilos, bigotes	Placas, hojuelas
<b>Tamaño</b>	5 nm—200 $\mu$ m	10 nm—1000 $\mu$ m	<i>Largo:</i> 10 nm—50 $\mu$ m <i>Diámetro:</i> 3 nm—50 $\mu$ m	<i>Largo:</i> 40 nm—50 $\mu$ m <i>Ancho:</i> 20 nm—35 $\mu$ m <i>Espesor:</i> 5 nm—3 $\mu$ m
<b>Rutas de síntesis</b>	Precipitación, hidrólisis, sol—gel, hidrotermal, emulsión, sonoquímica, combustión	Precipitación, sol—gel, hidrotermal, emulsión, sonoquímica, combustión	Precipitación, hidrólisis, sol—gel, hidrotermal, emulsión, sonoquímica, combustión	Precipitación, hidrotermal

En general, se ha observado que la temperatura y el pH son parámetros que influyen significativamente en las características obtenidas en las nanoestructuras de HAp. De acuerdo con varios trabajos reportados se tiene que valores altos de pH favorecen la obtención de nanopartículas esféricas, e inhiben la formación de estructuras alargadas de HAp. Así mismo, se ha encontrado que es posible obtener distintas morfologías de HAp tales como bastones,

varillas, placas, hilos e incluso partículas esféricas controlando el pH en la reacción química. (Sadat–Shojai M. *et al.*, 2013).

Por otra parte, es importante considerar la estequiometría, ya que si no se ajusta la relación Ca/P a un valor de 1.67 normalmente aparecen fases secundarias. Así, se tiene que a valores mayores es muy probable obtener óxido de calcio (CaO) como un subproducto de la síntesis, mientras que para valores por debajo de 1.67 se forman fases distintas como las que se indican en la [Tabla 2](#).

*Tabla 2. Fases secundarias generadas durante la síntesis de HAp como función de la relación Ca/P.*

<b>Fase</b>	<b>Fórmula química</b>	<b>Ca/P</b>
Fosfato monocálcico anhidro (MCPA), triclínico	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0.5
Fosfato monocálcico monohidratado (MCPA), triclínico	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.5
Fosfato dicálcico (DCPA, Monenita), triclínico	$\text{CaHPO}_4$	1
Fosfato dicálcico dihidratado (DCPD), monoclínico	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1
Fosfato tricálcico alfa ( $\alpha$ -TCP), monoclínico	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1.5
Fosfato tricálcico beta ( $\beta$ -TCP), romboédrico	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1.5
Fosfato teracálcico (TTCP), monoclínico	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{O}$	2
Fosfato octacálcico, triclínico	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.33
Hidroxiapatita (HAp), hexagonal	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1.67

En la [Figura 3](#) se resume la dependencia de los parámetros: temperatura, tiempo de síntesis y pH, con la pureza de la fase, morfología y tamaño de las partículas de HAp a obtener. En este proyecto de tesis es de interés sintetizar nanoestructuras alargadas de HAp tipo nanocintas, además de incorporar impurezas magnéticas. La [Tabla 1](#) muestra que el método hidrotermal resulta ser viable; pues además de ser práctico y de bajo costo, al tratarse de una reacción no abrupta, genera una alta calidad cristalina en los materiales obtenidos.

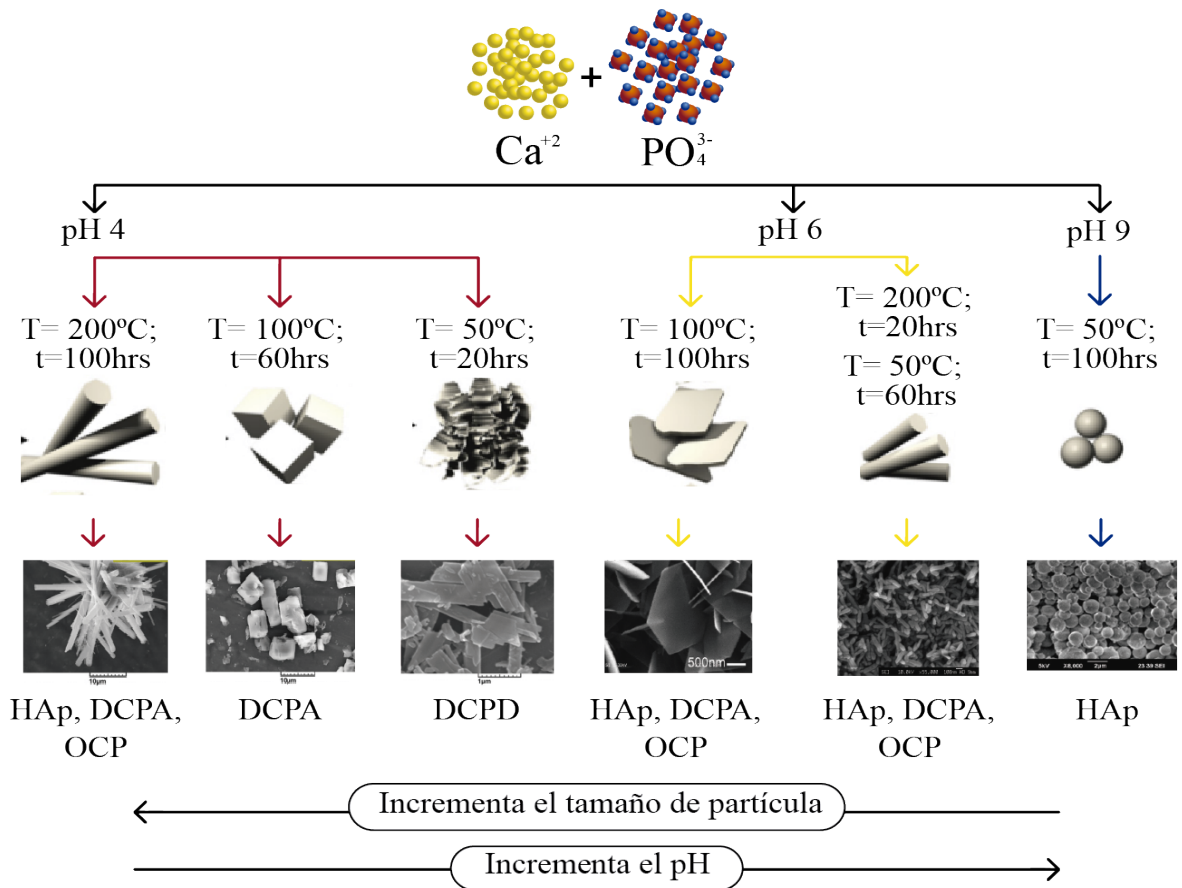


Figura 3. Efecto del pH, temperatura y tiempo de síntesis de HAp en el tamaño de partícula obtenida, así como la morfología y la pureza de la fase.

## II.4.- Síntesis hidrotérmal

La síntesis hidrotérmal se refiere a reacciones heterogéneas en un medio acuoso a temperaturas mayores a los 80 °C y a 1 atm de presión, aunque en algunos casos se utilizan autoclaves para llevar a cabo el experimento a una mayor presión. El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema químico para lograr disolver o hacer reaccionar especies inmiscibles en condiciones ambientales. Este método ha sido ampliamente utilizado para transformar arcillas, soluciones o geles a una fase cristalina deseada mediante el incremento paulatino de la temperatura de síntesis hasta valores próximos a los 350 °C, revelando que este proceso de transformación no es espontáneo y requiere tiempos de reacción largos. Se ha demostrado que la obtención de HAp en forma de polvos por esta ruta de síntesis consiste en partículas en forma de aguja, cintas o bastones entre 20 y 40 nm de diámetro y 100–160 nm de longitud (Riman, R.E. *et al*, 2002).

Wang Y.J. *et al.*, 2008, reportaron la producción de HAp hexagonal altamente cristalina empleando el método hidrotermal, utilizando fosfato de sodio dibásico ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) y nitrato de calcio [ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ] como reactivos, y ácido etilendiamino tetra-acético (EDTA) como agente quelante. Para la preparación de la solución inicial se disolvieron; 1 mL de hidróxido de amonio  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 0.169 g de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 0.209 g de EDTA y 0.065 g de fosfato monopotásico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) en 22 mL de agua desionizada, con una relación molar EDTA/Ca = 1. Se utilizó una solución acuosa de hidróxido de potasio (KOH) se utilizó para ajustar los valores de pH a 12.9, 11.4 y 9.7 por separado. Estas distintas soluciones se calentaron en una autoclave a distintas temperaturas y enfriadas a temperatura ambiente. Los productos fueron lavados, filtrados y secados a  $60^\circ\text{C}$ . Los autores reportaron la obtención de cristales de diversos tamaños y morfologías de acuerdo con el valor del pH usado durante su síntesis, además del tiempo, temperatura de la reacción hidrotermal y la relación molar EDTA/Ca. Los picos bien definidos en los patrones de difracción de rayos-X (XRD) de estas muestras (Figura 4) revelaron que los productos son altamente cristalinos sin la formación de alguna fase secundaria. Así mismo, estos resultados revelaron una mayor intensidad relativa para los planos (300), que se puede asociar a una dirección preferencial de crecimiento a lo largo del eje-c (flechas delgadas) para las morfologías más alargadas correspondientes a los espectros a y b.

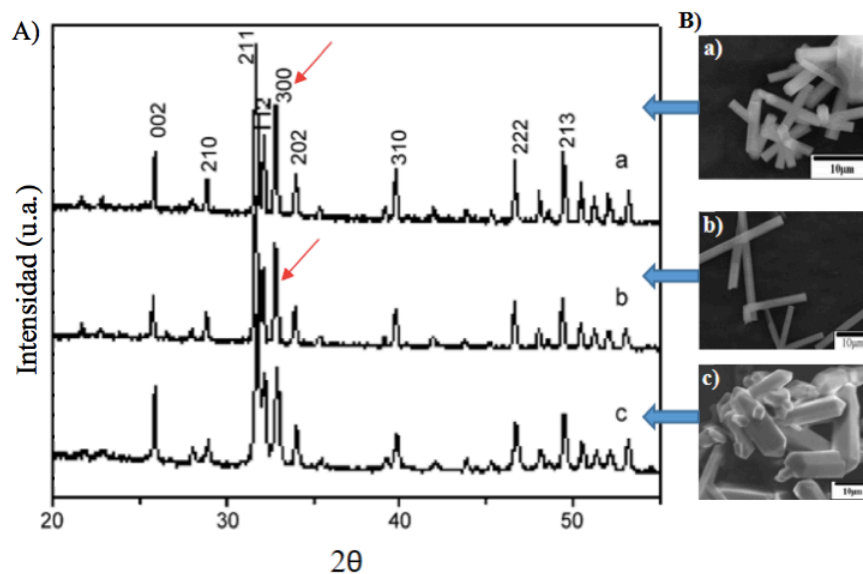


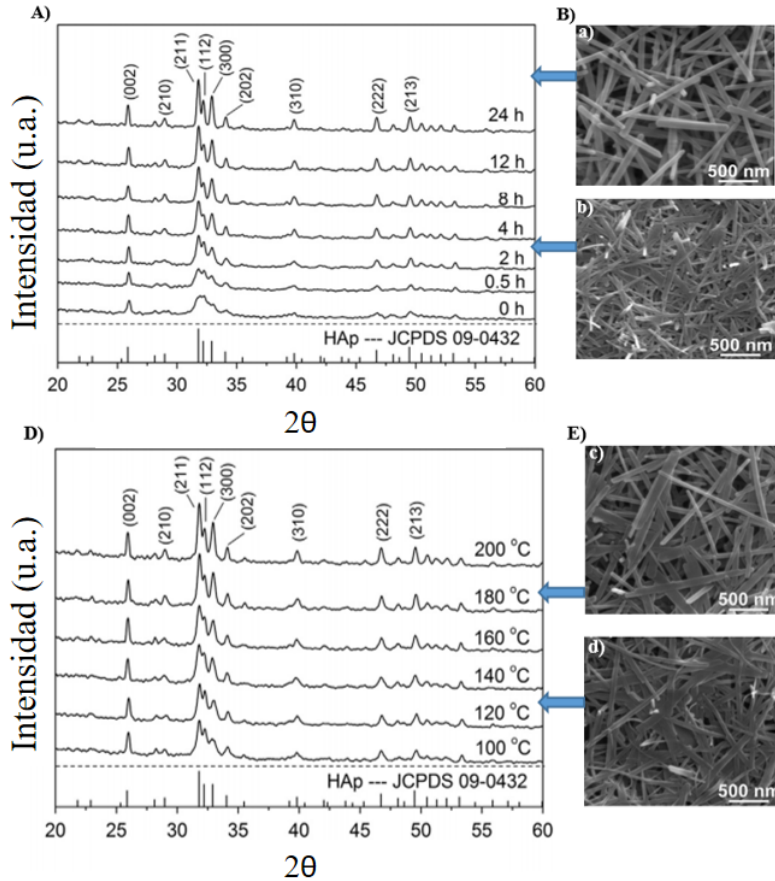
Figura 4. Patrones de XRD de los productos preparados por 12 h a un pH de 12.9 a (a)  $200^\circ\text{C}$ , (b)

160 °C, y (c) con un pH de 11.4 y relación molar EDTA/Ca de 0.8 a 200 °C, (B) respectiva imagen SEM de las muestras a, b y c. (Tomada de Wang Y.J. *et al.*, 2008).

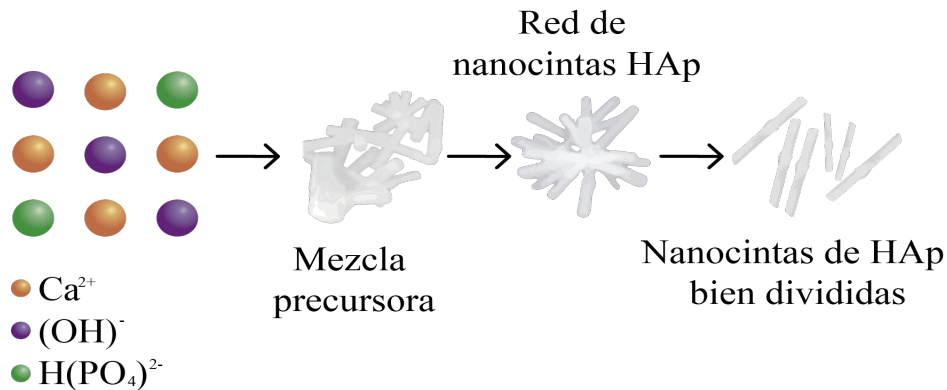
Debido a la alta demanda de un método simple y económico para la obtención de nanoestructuras alargadas de HAp, Wang G. *et al.*, 2016 reportaron un procedimiento de síntesis hidrotermal libre de aditivos. Se fabricaron nanocintas uniformes de HAp a partir de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e hidróxido de sodio. Se prepararon dos soluciones iniciales: una disolviendo 2.145 g de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  en 150 mL de agua desionizada ajustando el valor de pH a 11.5 usando NaOH 1M, y la otra agregando 2.360 g de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a 30 mL de agua destilada. Esta última fue adicionada gota a gota a la solución de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  bajo agitación magnética, obteniendo como resultado una solución color blanco. Posteriormente se colocó en una autoclave y se calentó a 200°C durante 8 h. Los productos fueron enfriados a temperatura ambiente y colectados mediante centrifugación; se lavaron varias veces con agua desionizada y etanol. Por último, fueron secados a 100 °C durante 6 h.

Se estudió el efecto de la temperatura y tiempo de reacción para la preparación de HAp, realizando experimentos de síntesis a una temperatura fija de 200 °C durante tiempos de reacción entre 0 h y 24 h [Figura 5 (A) y (B)]; y ajustando el tiempo de síntesis en 8 h para un rango de valores de temperatura de reacción entre 100 °C y 200 °C [Figura 5 (C) y (D)]. En ambos casos se mantuvo un valor del pH en 11.5. Como resultado se encontró que tanto el aumento de temperatura como el de tiempo de reacción, incrementan el grado de cristalinidad de las nanocintas de HAp, además de mejorar la su uniformidad en tamaño y forma. Por lo que, en base a la caracterización de las muestras y el análisis de los resultados, se propuso un mecanismo de formación de las nanocintas. Como se ilustra en la Figura 6, los núcleos de HAp se forman cuando los iones de calcio, fosfato e hidroxilo se mezclan formando una solución reactiva. Posteriormente crecen, bajo agitación constante, formando una mezcla de nanorodillos y nanohojuelas de HAp, la cual es conocida como mezcla precursora. Esta mezcla de baja calidad cristalina es poco estable bajo las condiciones de temperatura y presión de la síntesis hidrotermal por lo que eventualmente se transformará en una fase más estable mediante la disolución, nucleación y recristalización hidrotermal para obtener después de suficiente tiempo de síntesis nanocintas uniformes de HAp.



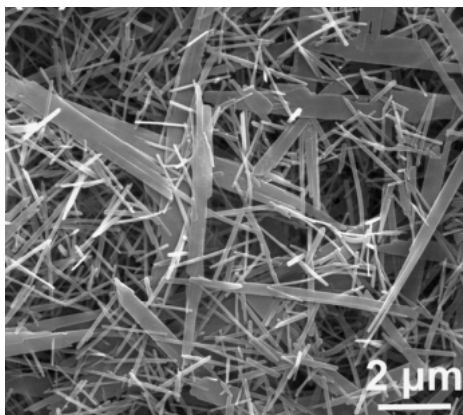


*Figura 5. (A) Patrones de difracción de las nanocintas de HAp obtenidas a 200 °C variando el tiempo de reacción de 0 h a 24 h, y (B) micrografías SEM de las muestras de 2 y 24 h: (a) y (b) respectivamente. (D) Patrones de difracción de las nanocintas de HAp con un tiempo de reacción de 8h variando la temperatura de 100 °C a 200 °C, y (E) micrografías SEM de dichas muestras con temperatura de reacción de 120 y 180 °C: (c) y (d) respectivamente. (Tomada de Wang G. et al., 2016).*



*Figura 6. Ilustración esquemática de la posible formación de las nanocintas de HAp. (Adaptación de la original de Wang G. et al., 2016).*

Con el objetivo de evaluar el efecto del NaOH se realizó una síntesis sin ajustar el pH, es decir, sin agregar este compuesto. Se encontró que la reacción química (al no ocurrir a un valor fijo de 11.5) generó cristales de HAp irregulares, perdiendo la homogeneidad de la muestra como se observa en la [Figura 7](#); lo cual coincide con lo ya reportado en la literatura respecto a la influencia del pH sobre la morfología y tamaño de los cristales de HAp.

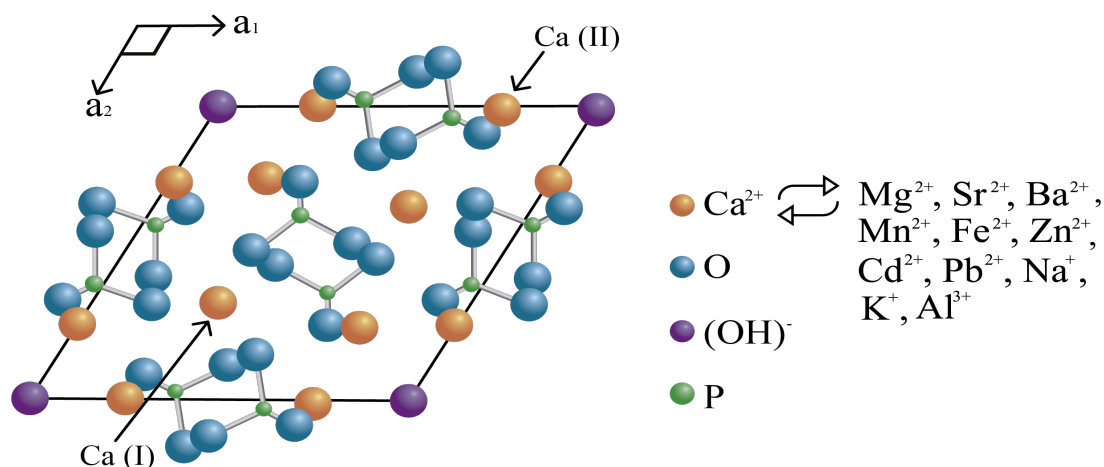


*Figura 7. Imagen SEM de la muestra de HAp sintetizada sin NaOH. (Tomada de Wang G. et al., 2016).*

## **II.5.- Sustituciones catiónicas en HAp**

La estructura cristalina de la HAp estequiométrica alberga 10 cationes de Ca. Los iones de calcio ( $\text{Ca}^{+2}$ ) se encuentran en dos posiciones no equivalentes ([Figura 8](#)); la primera conocida como Ca (I) a lo largo de la dirección  $c$  y ordenados de forma columnar. Estos sitios cuentan con simetría trigonal ( $C_3$ ) debido al prisma trigonal que forman los nueve átomos de oxígeno que les rodean. La posición Ca (II) posee una coordinación de orden siete con seis átomos de oxígeno y un ión hidroxilo (Badraoui B. *et al.*, 2002). Se ha establecido que la abundancia relativa de éstos sitios catiónicos es Ca (I)/Ca (II): 2/3; lo que hace de la HAp una estructura flexible y estable que se presta para llevar a cabo un sinnúmero de sustituciones catiónicas con el objetivo de funcionalizar este biomaterial (El-Feki H. *et al.*, 1999). El espacio circundante al sitio Ca (II) es más grande en volumen en relación con el del sitio Ca (I), por lo que se ha reportado que los cationes sustituyentes, o extrínsecos, tienden a ocupar sitios Ca (II). Una consideración importante es que estos procesos podrían inducir alteraciones a la red cristalina. En términos de expansión y contracción de los parámetros de red, es fácil suponer que los cationes más grandes que el  $\text{Ca}^{2+}$  incrementarían el volumen de la celda cristalina y por consiguiente expandir el parámetro de red (Wang D. *et al.*, 2008).

Adicionalmente, otros estudios reportan que el estado iónico de las impurezas incorporadas determina la distribución de carga eléctrica en toda la red cristalina de la HAp, y por tanto la energía de los enlaces iónicos presentes. Se tiene además que la fuerza de interacción de la impureza metálica con los átomos de oxígeno de la HAp es otro factor que influye en la distribución de cationes extrínsecos. El sitio Ca (I) permite alojar cationes extrínsecos grandes debido a que la longitud de enlace Ca (I)–O es grande a lo largo de la dirección c. Sin embargo, a medida que aumenta la cantidad de cationes extrínsecos grandes en la posición Metal (I) una fuerza de repulsión catiónica hacia éstos se hace notoria, generada por la presencia de cationes extrínsecos grandes ocupando posiciones Metal (II) en la red de la HAp, limitando con ello la sustitución catiónica en los sitios de Ca (I) (Bigi A. *et al.*, 2007).



*Figura 8. Proyección del eje-c de la celda unidad de la estructura hexagonal de la HAp mostrando el arreglo de los sitios Ca (I) y Ca (II) así como sus posibles sustituciones. (Adaptación del original de Wang, 2008).*

Con el objetivo de imitar los constituyentes minerales del hueso natural y así mejorar las propiedades de la HAp sintética se han reportado varias sustituciones catiónicas ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , utilizándose como una estrategia para superar la fragilidad de los implantes biocerámicos. Entre los diversos cationes que pueden reemplazar al  $\text{Ca}^{2+}$  en la HAp existe un gran interés en incorporar metales de transición debido a que sus orbitales *d* determinan su ionicidad y, por ende, promueven la generación de otras propiedades físicas. Así se tiene que tales orbitales son susceptibles a “romper” su degeneración energética por efecto Stark debido al intenso campo eléctrico cristalino presente en la HAp (Zavala L. *et al.*, 2017). Uno de los metales de transición con mayor interés en ser incorporado en la HAp es el hierro, por ser un componente biológicamente esencial para la mayoría de las células y funciones

enzimáticas, y además porque induce propiedades magnéticas en la HAp (Boanini E. *et al.*, 2010). De igual forma, se ha estudiado el efecto de incorporar cromo en la red cristalina de la HAp, con el objetivo de desarrollar un biosensor basado en las propiedades fluorescentes del ión  $\text{Cr}^{3+}$  (De Araujo T.S. *et al.*, 2005). Esto bajo la premisa de que la baja toxicidad del cromo se debe al hecho de que varios complejos Cr (III) son poco solubles a valores fisiológicos de pH. Por lo tanto no se transportan fácilmente a través de las membranas celulares, y al no penetrarlas no generan respuesta tóxica al entrar en contacto con el cuerpo humano (Balamurugan K. *et al.*, 1999).

## II.6.- El magnetismo en los biomateriales: Hidroxiapatita magnética

Los diferentes comportamientos magnéticos son producidos en función de la estructura electrónica de los materiales y se pueden determinar al medir la magnetización de la sustancia en el seno de un campo magnético. El campo magnético dentro de una sustancia, llamado *inducción magnética*,  $B$ , difiere del valor del campo aplicado,  $H_0$ , en el vacío. La diferencia está relacionada con la *magnetización*,  $M$ , de la muestra y está definido de la siguiente manera:

$$B = H_0 + 4\pi M \quad [1]$$

Por otra parte, la *susceptibilidad magnética* por unidad de volumen,  $\chi_v$ , mide lo susceptible que es una sustancia a la magnetización y se define como:

$$\chi_v = M / H_0 \quad [2]$$

El valor de la susceptibilidad puede ser positivo, si la magnetización de la muestra refuerza el campo, o negativo, si se opone al campo.

Existen principalmente tres distintos comportamientos magnéticos: diamagnetismo, paramagnetismo y ferromagnetismo. Los materiales *diamagnéticos* son aquellos cuyos átomos presentan orbitales atómicos completos, sus espines están apareados y son átomos magnéticamente neutros. Así, la susceptibilidad magnética de estos materiales es ligeramente negativa,  $\chi < 0$ , y un campo magnético aplicado sobre ellos se verá repelido [Figura 9(a)].

Los demás comportamientos magnéticos se producen a causa de electrones desapareados en algún orbital atómico. Los materiales paramagnéticos se orientan en presencia de un campo magnético externo. Esto se debe a que los espines tienden a orientarse en el estado de más baja energía, es decir, en la misma dirección que el campo ( $\chi > 0$ ,  $\chi \ll 1$ ) [Figura 9(b)]. Cuando el campo magnético se elimina, la agitación térmica obliga a los espines a orientarse de forma aleatoria, por lo que no existe un comportamiento magnético remanente. Los materiales *ferromagnéticos* exhiben un fuerte comportamiento magnético al ser sometidos a un campo magnético, y mantienen la magnetización una vez retirado el campo [Figura 9(c)]. Esto se debe a que la estructura cristalina permite una fuerte interacción entre los momentos magnéticos.

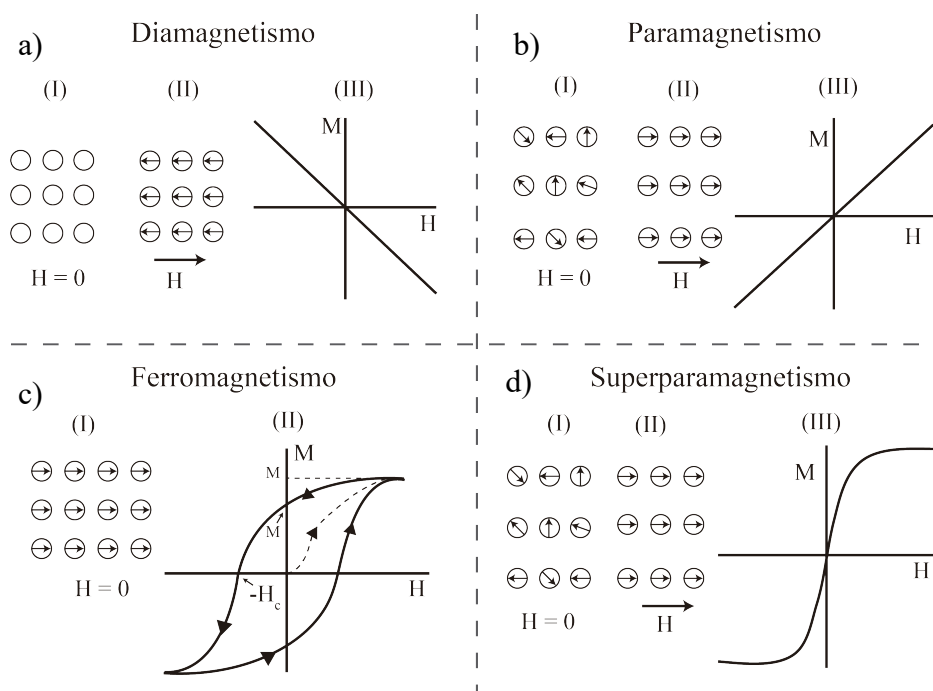


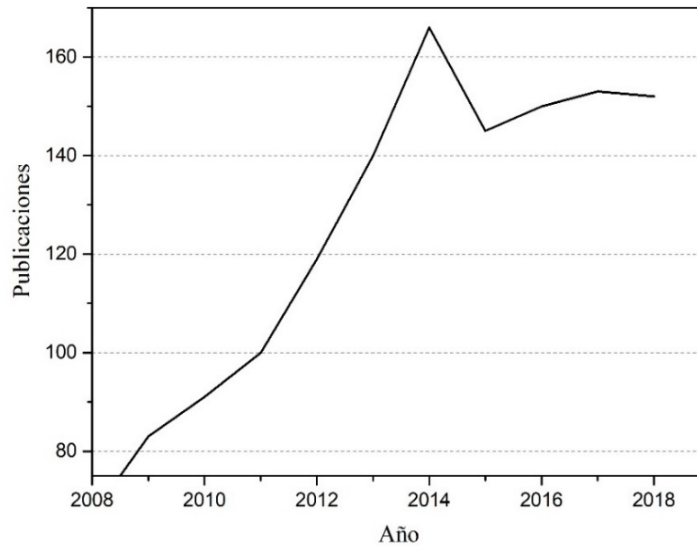
Figura 9. Curvas de magnetización típicas de materiales: (a) diamagnéticos, (b) paramagnéticos, (c) ferromagnéticos y (d) superparamagnéticos.

Los materiales ferri- y ferromagnéticos presentan un comportamiento magnético cooperativo, con el fin de disminuir la energía magnetostática, que es la energía potencial producida por el campo magnético externo. Esto provoca que los espines atómicos se alineen paralelamente en “secciones” denominadas dominios magnéticos, que están separadas por regiones denominadas paredes de Bloch. Dentro de cada dominio, los espines están alineados

paralelamente, pero el sentido de los espines es diferente entre dominios de forma que todos ellos se compensan y el resultado de toda la masa de material es una magnetización nula. Los dominios cuentan con un tamaño concreto, entre uno y cientos de micrómetros. Si se reduce el tamaño de un material ferro o ferrimagnético hasta alcanzar este tamaño crítico menor que un dominio, se estará generando un sistema monodominio. Este cambio es fundamental, ya que aparece un nuevo comportamiento magnético, el *superparamagnetismo*; el cual se define por poseer una susceptibilidad magnética elevada, propia de materiales ferro y ferrimagnéticos, pero con la característica de poder girar los espines de forma aleatoria bajo la influencia de la temperatura, propia del paramagnetismo [Figura 9(d)].

En 1960 Freeman introdujo el concepto de utilizar el magnetismo en la medicina y desde entonces una gran cantidad de trabajos se han dedicado desarrollar distintos biomateriales magnéticos. La pieza clave del magnetismo en los biomateriales es que este depende únicamente del momento angular orbital y del momento de espín electrónico de las impurezas extrínsecas incorporadas en una matriz huésped. Dado que la HAp es biocompatible, las aplicaciones de la HAp–magnética surgen como alternativa para mitigar las preocupaciones sobre la toxicidad de los materiales magnéticos convencionales.

Según las estadísticas de la base de datos Scopus el estudio de la hidroxiapatita magnética tuvo un crecimiento sostenido hasta el año 2014 (Figura 10). Sin embargo, a partir de este año el número de investigaciones se mantuvo casi estable. Esta base de datos señala que a partir del año 2017 se retomó este tema de investigación con diversos estudios de las propiedades magnéticas de la HAp generado por el intercambio de iones de Fe, Co, Mn y Dy (SCOPUS, 2019). Se ha reportado que una característica única de los metales de transición es su respuesta magnética que es capaz de modificar la naturaleza diamagnética de la HAp, logrando con ello un material biocompatible y magnético con una amplia gama de aplicaciones en la administración de fármacos, separación celular, obtención de imágenes por resonancia magnética y tratamiento de hipertermia (Pankurts Q.A. *et al.*, 2003).



*Figura 10. Gráfica de la tendencia de las publicaciones sobre hidroxiapatita magnética. (Tomada de Scopus)*

El hierro es el metal más usado para preparar hidroxiapatita magnética debido a que su momento magnético es grande y a su gran abundancia en el cuerpo humano (Zilm M.E. *et al.*, 2014). El hierro es un elemento importante en el sistema renal y circulatorio además de ser un elemento traza en los tejidos duros. Este metal se encuentra presente en varios procesos que ocurren en el cuerpo humano a nivel molecular, como la fabricación de glóbulos rojos, la transformación de glucosa en energía y la producción de enzimas. (Grupta A. K. *et al.*, 2005). Otro metal de transición con potencial para obtener un biomaterial magnético es el cobalto (Co), que el cuerpo humano requiere en cantidades mínimas para la función de la vitamina B12, pero debido a su toxicidad se ha limitado su investigación como catión presente en la HAp. El manganeso (Mn) por otro lado ha sido uno de los metales que ha generado atención, pues se utiliza como suplemento para evitar la degradación ósea, sin embargo algunos estudios han reportado que éste no induce propiedades magnéticas en la HAp (Rico H. *et al.*, 2000).

En el 2009 Yan L. *et al.* publicaron su trabajo sobre la sustitución de iones metálicos en nano-HAp sintetizada por vía húmeda adicionando soluciones de sal metálica ( $MnCl_2$  y  $FeCl_3$ ) durante la síntesis. La mezcla de los precursores de Ca y P con la solución de intercambio iónico se mantuvo en agitación magnética a 500 rpm y se sometió a un proceso de envejecido a 98.5 °C durante 2 h. Después de 24 horas a temperatura ambiente se retiró el

sobrenadante y se llevaron a cabo 3 lavados con agua desionizada. Finalmente, las muestras fueron secadas a 100 °C por 12 h. Los patrones de XRD (Figura 11) concuerdan con los picos de difracción de la HAp hexagonal y no aparecen picos extra asociados a fases secundarias, lo que indica buena calidad cristalina de las muestras. Comparando con la HAp pura, ninguna de las muestras con impurezas metálicas mostró un corrimiento de los picos de difracción inclusive al incrementar la concentración de impurezas. Para las nanopartículas de Fe–HAp [Figura 11 (a)] se encontró que la intensidad de los picos de difracción disminuye al incrementar la concentración de Fe, por lo que disminuye la cristalinidad de las muestras. Para las muestras de Mn–HAp [Figura 11(b)] no disminuyen considerablemente las intensidades de los picos respecto al incremento de la concentración de impurezas de Mn. Asimismo, las muestras dopadas con Fe<sup>3+</sup> presentaron propiedades magnéticas. Las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente en un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) a un campo aplicado de 0–10 kOe. En la Figura 12(a) es posible observar que la magnetización incrementa linealmente con el campo externo aplicado, indicando que la HAp dopada con Fe<sup>3+</sup> es paramagnética. Se calculó la susceptibilidad magnética para las muestras Fe-HAp 10, 15 y 20 wt% de  $4.4 \times 10^{-6}$ ,  $7.5 \times 10^{-6}$  y  $1.0 \times 10^{-6}$  emu·g<sup>-1</sup>·Oe<sup>-1</sup>, respectivamente.

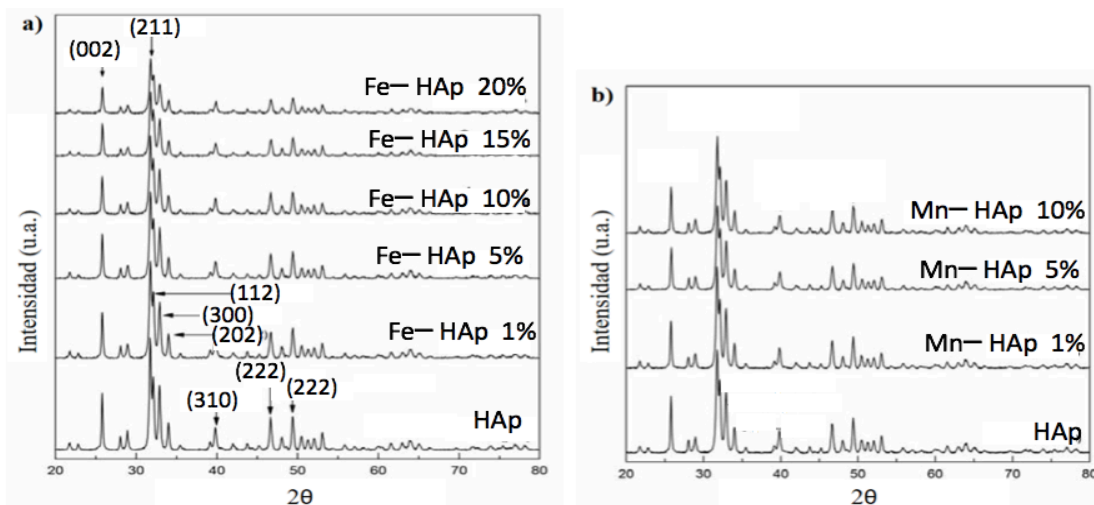
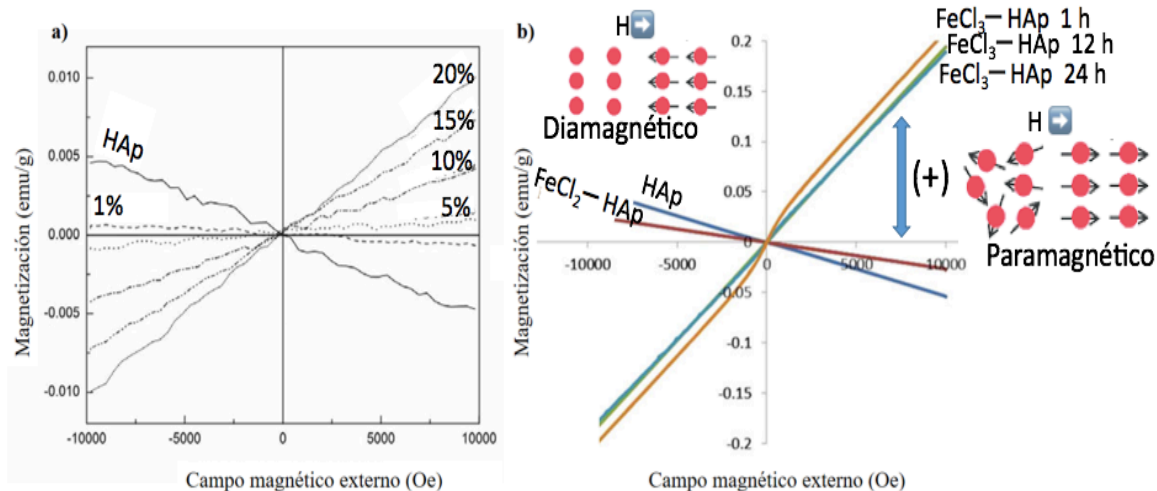


Figura 11. Patrones de DRX de nano-HAp dopada con: (a) Fe<sup>3+</sup> y (b) Mn<sup>2+</sup>.

Resultados semejantes fueron obtenidos por Kramer E. *et al.* en 2012 al llevar a cabo un procedimiento simple de intercambio iónico en HAp. La sustitución iónica se realizó sumergiendo polvos de HAp en dos soluciones de sal metálica (FeCl<sub>2</sub> y FeCl<sub>3</sub>) 0.1 M por



separado, manteniendo una relación de 200 mL de solución por gramo de HAp y constante agitación magnética durante 1 h. Después de los respectivos lavados con agua desionizada los polvos fueron secados. Se utilizó un VSM para medir la magnetización de las muestras a temperatura ambiente en un rango de campo magnético de 0–15 kOe.



**Figura 12.** Curvas de magnetización de Fe–HAp dopada a mediante: (a) adición de solución de sal metálica ( $\text{FeCl}_3$ ) durante la síntesis por vía húmeda a  $98.5\text{ }^\circ\text{C}$  y (b) al sumergir polvos de HAp en solución de intercambio iónico ( $\text{FeCl}_2$  y  $\text{FeCl}_3$ ) a temperatura ambiente durante 1, 12 y 24 h.

Tanto la HAp pura como la muestra sumergida en la solución de cloruro ferroso presentaron una pendiente negativa en la curva de magnetización, característica de un comportamiento diamagnético [Figura 12(b)]. Por otro lado, los polvos de HAp sumergidos en la solución de cloruro férrico mostraron una pendiente positiva correspondiente a un comportamiento paramagnético.

Por otra parte, Zilm M.E. *et al.* en 2016 presentaron un estudio en el cual sus resultados experimentales de HAp con sustituciones de metales de transición fueron comparados con cálculos teóricos. Las muestras estudiadas se sintetizaron por vía húmeda: la solución de fosfato de amonio dibásico (80 mM) fue adicionada gota a gota a una solución de nitrato de calcio (225 mM) a temperatura ambiente y manteniendo una relación Ca/P en 1.677. Una vez mezcladas las dos soluciones se elevó la temperatura a  $95\text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 h. Después la solución se enfrió a temperatura ambiente y se sometió a un proceso de envejecimiento. Los precipitados obtenidos fueron colectados por centrifugación, lavados con agua desionizada y secados al vacío. Las muestras de HAp-magnética se fabricaron

mediante un procedimiento de intercambio iónico. Se prepararon soluciones acuosas de las sales ( $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$  y  $\text{CoCl}_2$ ) a una concentración 0.02 M, ajustando el pH a un valor de 2.7 mediante la adición de ácido sulfúrico diluido. Los polvos de HAp previamente sintetizados fueron inmersos en la solución de intercambio iónico en una relación de 0.5g/dL y sonicados durante 1h a temperatura ambiente, manteniendo bajo la agitación magnética. El producto se recolectó por centrifugación, fue lavado 3 veces con agua desionizada y secado al vacío. Los estudios de espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDS) relevaron una estequiometría  $(\text{Ca}+\text{Mn})/\text{P} = 1.72$ ,  $(\text{Ca}+\text{Fe})/\text{P} = 1.79$  y  $(\text{Ca}+\text{Co})/\text{P} = 1.66$  para las muestras de MnHAp, FeHAp y CoHAp respectivamente. Los cálculos teóricos se hicieron mediante la teoría de funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), asumiendo una sustitución catiónica de Mn, Fe y Co en la HAp del 10% atómico. Estos cálculos mostraron que los sitios Ca (II) son energéticamente más favorables para la sustitución de dichos cationes.

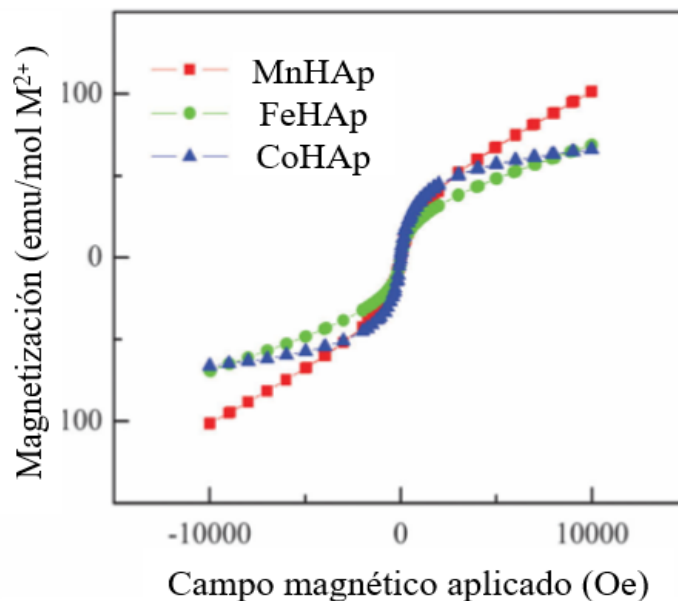
En la [Tabla 3](#) se presentan los parámetros de red de la HAp obtenidos, los cuales corresponden con los valores experimentales. La contracción de los parámetros de red es atribuida a los radios iónicos pequeños y al mayor carácter electronegativo del  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , y  $\text{Co}^{2+}$  respecto al  $\text{Ca}^{2+}$ .

*Tabla 3. Parámetros de geometría calculados para la HAp y  $M^{2+}$ -HAp y los parámetros de red experimentales obtenidos del refinamiento Rietvel en Å.*

Sistema	Parámetro de red	Sitio (I)	Sitio (II)	Experimental
HAp	a	9.55	-	9.4220
	c	6.94	-	6.8867
MnHAp	a	9.32	9.46	9.4205
	c	6.81	6.9	6.8805
FeHAp	a	9.52	9.38	9.4212
	c	6.85	6.95	6.8841
CoHAp	a	9.50	9.52	9.4197
	c	6.85	6.94	6.8820

Las mediciones magnéticas se llevaron a cabo en un VSM a temperatura ambiente y a corriente directa (DC), aplicando campos magnéticos por encima de 1 Tesla. Las curvas de histéresis obtenidas ([Figura 13](#)) revelan que todos los sustituyentes inducen una transición del comportamiento diamagnético característico de la HAp pura, a un superparamagnetismo.

Esta señal se compone de una pequeña señal ferromagnética, observada a campos magnéticos aplicados menores a 0.3 Teslas, seguida de una fuerte respuesta paramagnética para mayores campos magnéticos aplicados.



*Figura 13. Curvas de histéresis para las muestras de hidroxiapatita magnética.*

## II.7.- Alcance de este trabajo de tesis

En base a los antecedentes que se tienen en la síntesis y obtención de hidroxiapatita magnética (MHAp), en este trabajo de tesis se sintetizaron nanocintas de hidroxiapatita por el método hidrotermal con el objetivo de evaluar el efecto del tiempo de síntesis en la morfología, calidad cristalina y la relación Ca/P de las muestras. Posteriormente, fueron sometidas a un proceso de intercambio iónico al ser sumergidas en soluciones de Fe y Cr. Mediante la técnica de catodoluminiscencia (CL) se estudiaron las emisiones luminiscentes generadas, determinando con ello cambios en la estructura de defectos de las nanocintas de HAp por efecto del intercambio iónico. Estos resultados fueron correlacionados con estudios de difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión para evaluar la calidad cristalina de la MHAp. Así mismo, se usó la técnica de espectroscopía de electrones fotoemitidos para determinar el estado iónico de las impurezas de Fe y Cr incorporadas. Finalmente, se llevaron a cabo mediciones magnéticas para obtener curvas de campo externo

vs. magnetización que nos han permitido determinar la relación entre la concentración de iones de Fe o Cr y la respuesta paramagnética observada en las nanocintas de HAp intercambiadas con tales iones.

## **II.8.- Hipótesis**

Las impurezas iónicas de Fe y Cr inducirán una magnetización en las nanocintas de hidroxiapatita, y modificarán la estructura de los defectos cristalinos nativos.

## **II.9.- Objetivo general**

Identificar la respuesta magnética y los defectos cristalinos generados por la incorporación de iones de Fe y Cr en nanocintas de HAp.

### **II.9.1- Objetivos específicos**

- I. Sintetizar nanocintas de HAp pura, Fe–HAp y Cr–HAp por el método hidrotermal.
- II. Determinar las propiedades cristalinas de las nanocintas de HAp mediante difracción de rayos–X (XRD).
- III. Estudiar la morfología de las nanocintas por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y de Barrido (SEM).
- IV. Determinar el estado iónico de las impurezas de Fe y Cr mediante Espectroscopía de fotoelectrones emitidos (XPS).
- V. Identificar los defectos cristalinos en las nanocintas Fe–HAp y Cr–HAp usando la técnica de Catodoluminiscencia (CL).
- VI. Estudiar las propiedades magnéticas de las nanocintas de Fe–HAp y Cr–HAp usando un magnetómetro tipo VSM.

# CAPÍTULO III

## MÉTODO EXPERIMENTAL

La descripción de la metodología empleada para sintetizar tanto las nanocintas de HAp por el método hidrotermal como del procedimiento de intercambio iónico de Fe y Cr se presenta en este capítulo. Además, se incluye el desglose de las técnicas y equipos utilizados en la caracterización de las muestras sintetizadas, el cual se describe en concordancia con los objetivos específicos de este trabajo de Tesis.

### III.1.- Síntesis de hidroxiapatita pura por el método hidrotermal

La síntesis de HAp [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ] por el método hidrotermal (Figura 14) se llevó a cabo mediante cuatro etapas principales:

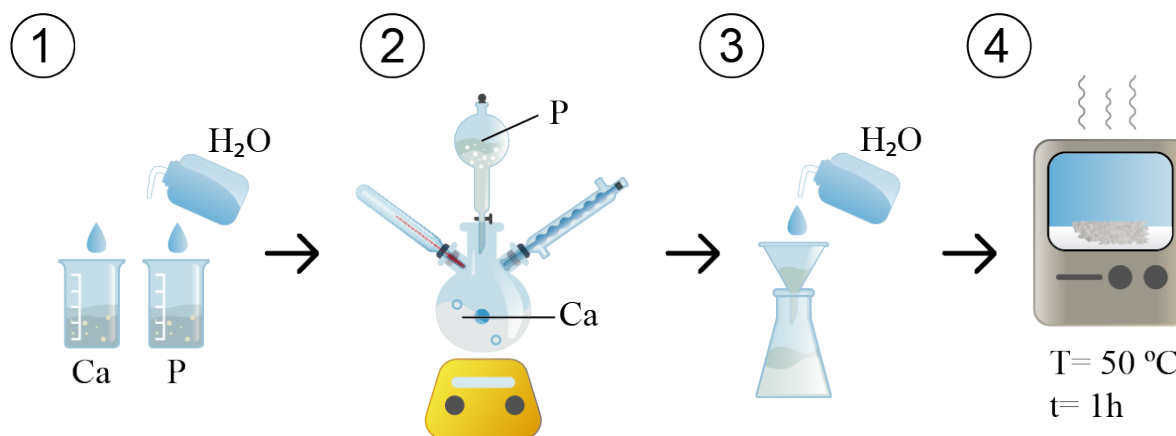
- I. Preparación de soluciones precursoras de Ca y P.
- II. Mezcla y reacción de las soluciones.
- III. Filtrado y lavado del sedimento de HAp.
- IV. Secado del producto.

En la primera etapa se prepararon las soluciones precursoras de Ca y P (0.1 M), ajustando las cantidades de los reactivos disueltos en agua para que prevalezca una relación Ca/P=1.67. Para la primera solución se disolvieron 2.3615 g de nitrato de calcio tetrahidratado [ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 99 %, Alfa-Aesar, A16645] en 100 mL de agua desionizada; y la segunda solución se preparó disolviendo 0.7907 g de fosfato de amonio [ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , 98 %, Alfa Aesar, 11597] en 59.88 mL de agua desionizada.

Para llevar a cabo la segunda etapa, se colocó la solución de Ca en un matraz volumétrico de 3 bocas y se calentó en una parrilla (Benchmark 1611224018) hasta llegar a los 100 °C, manteniendo agitación magnética constante. Una vez alcanzada dicha temperatura, se agregó la segunda solución gota a gota a través de un embudo de adición con una velocidad ~ 1 gota/segundo. La solución resultante se mantuvo bajo agitación magnética (380 rev/min) a 100 °C hasta terminar la reacción. Se realizaron 2 síntesis de HAp con tiempos de 36 y 48 h.

Una vez terminada la reacción se dejó enfriar durante 2 h para proceder a la separación por filtrado del precipitado blanco que se formó durante la síntesis. Con el objetivo de

eliminar el material sin reaccionar, el precipitado de HAp se lavó con agua desionizada hasta obtener un pH de 7. Por último, el producto se secó a 50 °C durante 1 h en una parrilla de calentamiento (Termolyne nuova HP18325) y posteriormente se trituro suavemente usando una espátula, obteniendo como resultado un polvo blanco.



*Figura 14. Esquema del proceso de síntesis de las nanocintas de HAp por el método hidrotermal.*

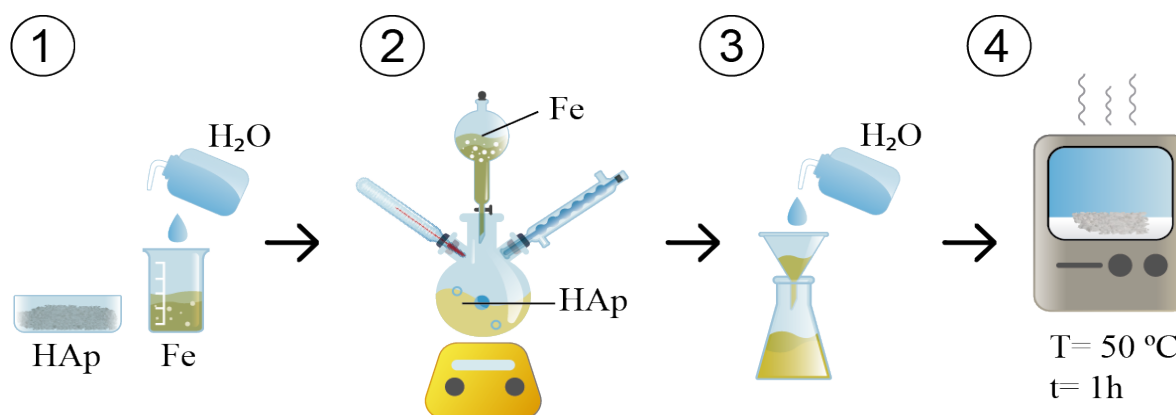
### III.2.- Síntesis de nanocintas de hidroxiapatita dopadas con impurezas magnéticas

Una vez sintetizadas las nanocintas de HAp mediante el método hidrotermal y después de su correspondiente caracterización se seleccionó la muestra S5.01 (Tabla 5, capítulo IV) para llevar a cabo la incorporación de impurezas magnéticas de Fe y Cr a través de intercambio iónico (Figura 14). El procedimiento se llevó a cabo en cuatro etapas:

- Preparación de la solución de intercambio.
- Mezcla de las nanocintas de HAp en la solución de intercambio.
- Filtrado y lavado del sedimento.
- Secado del producto.

En la primera etapa se preparó la solución de intercambio (0.2 M) disolviendo 1.616 g de nitrato de hierro nonahidratado [ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 99.999%, Sigma Aldrich, 7782-61-8] ó 1.600 g de nitrato de cromo nonahidratado [ $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 99.999%, Sigma Aldrich, 7789-02-8], respectivamente, en 20 mL de agua desionizada. Posteriormente, las nanocintas de HAp fueron mezcladas con la solución de intercambio correspondiente, manteniendo una relación de 0.5g/dL, variando el método (baño ultrasónico, agitación magnética y agitación magnética con calentamiento) y el tiempo de agitación (1, 12, 24, 36 y 48 h). En la tercera

etapa se procedió a la separación por filtrado del precipitado que se formó durante el intercambio iónico y se lavó con agua desionizada hasta obtener un pH de 7. Finalmente, el producto se secó a 50 °C durante 1 h en una parrilla de calentamiento (Termolyne nueva HP18325) para posteriormente triturarlo, obteniendo como resultado un polvo color amarillo (1, 12, 24 h) y uno de color mostaza (36 y 48 h).



*Figura 15. Esquema del proceso de intercambio iónico de  $Fe^{3+}$  y  $Cr^{3+}$  en las nanocintas de HAp.*

### III.3.- Condiciones de caracterización

La composición química y de fase de todas las muestras se determinó por difracción de rayos-X (XRD) en un difractómetro de rayos-X, Bruker D2 Phaser, usando radiación  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 0.1542$  nm) y un tamaño de paso de  $0.01^\circ$  en el rango  $2\theta$  de 20 – 70 grados. Los patrones de difracción de rayos-X obtenidos fueron indexados y graficados en el programa OriginPro 9.0. La morfología de los polvos de HAp fue evaluada por microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo JEOL JIB-4500, fijando los polvos en cinta de grafito y aplicando un potencial de 15 keV en el cañón de electrones. Se utilizó una distancia de trabajo de 15 mm, apertura No. 2 (50  $\mu$ m) y una densidad de corriente de 38  $A/\mu m^2$ . Así mismo, el efecto del intercambio iónico de Fe y Cr en la morfología de las nanocintas de HAp se evaluó mediante la obtención de imágenes TEM en un microscopio TEM JEOL JEM 2200FS+CS; el cual pertenece al laboratorio Nanotech del Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMA) que se encuentra ubicado en la ciudad de Chihuahua, México. Con el motivo de evitar la degradación de las muestras a causa del haz de electrones, el microscopio fue operado a 180 kV en modo TEM; las muestras fueron diluidas en metanol con un grado de pureza del 99.99 % y se dispersaron sobre rejillas de cobre lacey - carbon/Cu (mesh 600).

Con el fin de determinar el porcentaje atómico de los elementos presentes en las muestras de HAp, Fe-HAp y Cr-HAp, se realizaron análisis elementales de las muestras mediante EDS y XPS. Los espectros de energía dispersiva (EDS) se llevaron a cabo en un sistema marca Oxford, adaptado al microscopio JEOL JIB-4500, que se operó a un potencial de 15 keV, con una densidad de corriente de 38 nA/ $\mu\text{m}^2$  y una distancia de trabajo de 18 mm. Las medidas de espectroscopía de fotoelectrones emitidos (XPS), fueron adquiridas en el sistema SPECS, que cuenta con un analizador PHOIBOS WAL, y utilizando un filamento de aluminio como fuente ( $h\nu=1486.6$  eV y ancho de línea=0.86 eV). Los espectros generales de XPS se obtuvieron con una energía de paso de 150 eV. Cada análisis de XPS de alta resolución para los elementos de interés (Ca, O, H, P, Fe, Cr) se llevó a cabo a 300 barridos con una energía de paso de 50 eV, un paso de 0.1 eV con un tiempo de adquisición espectral de 2 seg. La cuantificación elemental de los espectros de XPS se calculó usando el programa *CasaXPS*, y los espectros de alta resolución fueron deconvolucionados en el programa *OriginPro 9.0* para determinar sus componentes y el estado químico de los elementos de interés. A través de espectroscopia Raman se determinaron los modos de vibración de la red de las nanocintas de HAp pura, así como de las muestras dopadas con impurezas de Fe y Cr, empleando un microscopio confocal micro-Raman Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 que se encuentra en el Departamento de Física de Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid (UCM). Las muestras fueron colocadas en forma de polvo sobre cinta de carbono. Las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente utilizando un láser He-Ne (rojo) de 633 nm que posee una potencia nominal de 97mW. Dicho equipo se empleó también para estudiar la luminiscencia de las muestras obteniendo espectros de Fotoluminiscencia (PL) irradiando con el láser He-Cd (azul) de 325 nm con una potencia nominal de 10 mW. Así mismo, la luminiscencia de las muestras se estudió a través de la técnica de Catodoluminiscencia (CL), dichas medidas se llevaron a cabo en un microscopio SEM JEOL JIB-4500. Se adquirieron espectros en el rango de 200-800 nm, estandarizando las mediciones de CL para un área de excitación de  $1.13 \times 10^4 \mu\text{m}^2$  (1000 X), distancia de trabajo de 14 mm, una corriente del haz de electrones de  $1.6 \times 10^{-8}$  Amp (*spot size* al 40 %), apertura de la columna No. 3, así como un tiempo de adquisición espectral de 1.2 segundos, un tamaño de paso de 1 segundo y apertura de salida del monocromador en 4 mm. La señal CL fue colectada con un sistema Gatan Mono CL4 acoplado al SEM, el cual se



encuentra equipado con un tubo fotomultiplicador de alta sensibilidad (HSPMT, por sus siglas en inglés), cuya sensibilidad de detección efectiva se encuentra en un rango de 200–800 nm. Las emisiones presentes en los espectros de CL se estudiaron mediante deconvoluciones espectrales usando el programa *OriginPro 9.0*. Por último, las propiedades magnéticas de las muestras se estudiaron mediante curvas M vs H, las cuales fueron adquiridas en un magnetómetro de muestra vibrante Quantum Design PPMS-VSM, dicho equipo forma parte de la infraestructura del laboratorio de Magnéticos de CIMAV. Cada una de las muestras fue pesada y colocada en un portamuestras plástico para ser introducido en la sonda VSM (Figura Ap. I.10.2). Las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente con un campo magnético externo de  $-1$  a  $1$  T ( $-10000$  a  $10000$  Oe) para la muestra de polvo inicial de HAp pura, así como para las muestras de Fe–HAp y Cr–HAp sometidas a intercambio iónico a 1, 12, 24, 36 y 48 h. Las curvas M vs H se graficaron y analizaron en *OriginPro 9.0* para determinar la magnetización, así como la susceptibilidad magnética dependiente tanto del campo magnético aplicado como de la composición de las muestras. En la [Tabla 4](#) se hace un listado de las técnicas y los correspondientes equipos empleados en la caracterización.

*Tabla 4. Técnicas y equipos empleados en la caracterización.*

Técnica	Acrónimo	Equipo
<b>Difracción de rayos-X</b>	XRD	Difractómetro Bruker D2 Phaser
<b>Microscopía Electrónica de Barrido</b>	SEM	Microscopio TEM JEOL JEM 2200FS+CS
<b>Espectroscopía de Energía dispersiva</b>	EDS	
<b>Microscopía Electrónica de Transmisión</b>	TEM	Microscopio JEOL JEM-2100F STEM
<b>Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos</b>	XPS	SPECS systemPHOIBOS WAL analyzer
<b>Espectroscopía Raman</b>	Raman	Microscopio confocal micro-Raman Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800
<b>Fotoluminiscencia</b>	PL	
<b>Catodoluminiscencia rango UV-Vis</b>	CL	Gatan Mono CL4 system
<b>Magnetometría de Muestra Vibrante</b>	VSM	Magnetómetro Quantum Design PPMS-VSM

En el [apéndice I](#) se encuentra la descripción del fundamento físico de cada una de las técnicas utilizadas para la caracterización de las muestras estudiadas en esta Tesis.

# CAPÍTULO IV

## SÍNTESIS HIDROTERMAL DE NANOCINTAS DE HIDROXIAPATITA

En este capítulo se incluyen los resultados obtenidos mediante la caracterización estructural, morfológica y de composición de las muestras de hidroxiapatita sintetizadas por el método hidrotermal, como se ha descrito en el primer subtema del [Capítulo II](#). De igual manera, se presentan los resultados de las mediciones de los modos de vibración, luminiscencia y propiedades magnéticas de las nanocintas de HAp obtenidas.

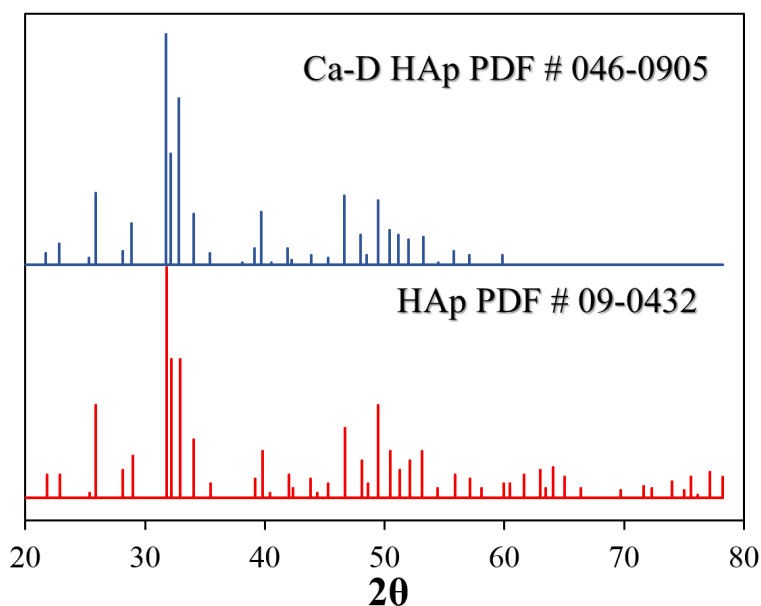
En la [Tabla 5](#) se detallan las condiciones de reacción de cada uno de los experimentos llevados a cabo para determinar los parámetros de síntesis preponderantes para la obtención de nanocintas de HAp con una alta calidad cristalina. En la nomenclatura asignada a cada muestra, el dígito siguiente a la letra S corresponde al orden cronológico en la preparación de la muestra (1, 2,...,5), y los dos dígitos posteriores al punto, esto es 01 ó 02, indica la molaridad de cada muestra.

*Tabla 5. Condiciones en la síntesis de las muestras de HAp por el método hidrotermal.*

Muestra	Temperatura (T)	Tiempo (t)	Observaciones
S1.01	100 °C	36 h	Manteniendo la relación Ca/P=1.677 de las soluciones precursoras se prepararon: 33.4 mL (solución 1) + 20 mL (solución 2) = 53.4 mL (volumen de reacción).
S2.01		36 h	Se incrementó el volumen de las soluciones precursoras: 100 mL (solución 1) + 59.63 mL (solución 2) = 159.63 mL (volumen de reacción).
S3.02		36 h	
S4.02		48 h	
S5.01		48 h	

#### IV.1.- Estructura cristalina

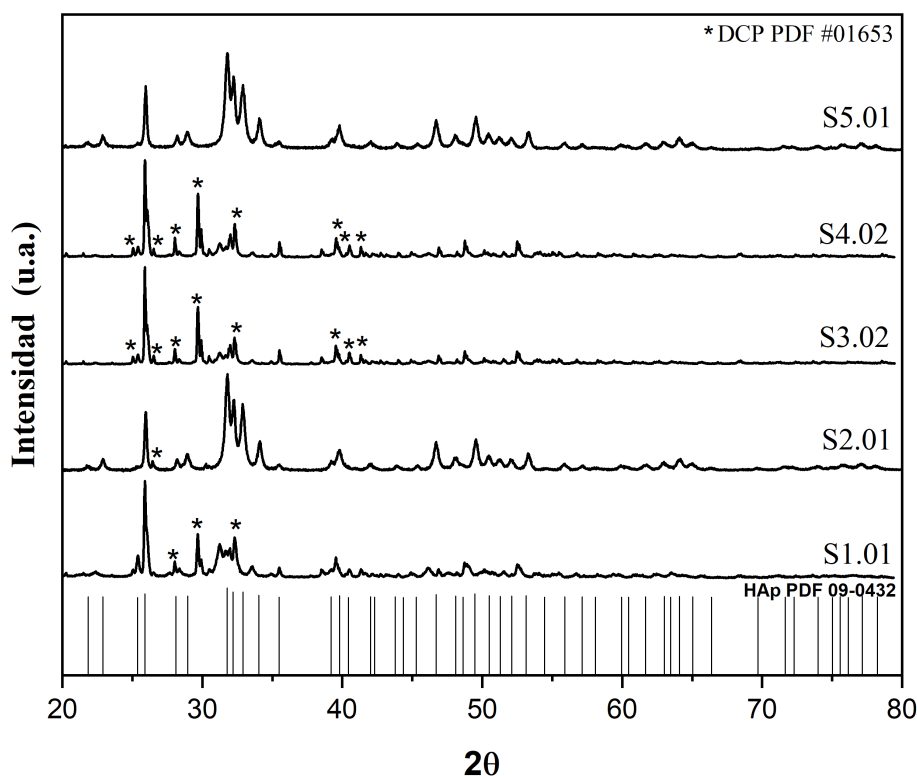
Los patrones de difracción de rayos-X (XRD) de las muestras de la [Tabla 5](#) fueron indexados para determinar la estructura cristalina presente en las muestras. Se tomó como referencia la ficha de DRX de la HAp (PDF #090432) [[Ap. II.1](#)] así como de la fase de HAp deficiente en calcio o Ca-D HAp (PDF #046-0905) [[Ap. II.2](#)], pues es común obtener esta última cuando se utiliza un método húmedo para la síntesis de HAp, esto debido a la superposición entre las temperaturas de formación de estas dos fases (Wang, G. *et al.* 2016). Tanto la hidroxiapatita estequiométrica como la Ca-D HAp poseen una estructura cristalina hexagonal y la principal diferencia entre sus patrones de difracción se reduce a la falta de señales en el intervalo  $2\theta$  ( $>60^\circ$ ), para la fase de Ca-D HAp. Como se muestra en la [Figura 16](#) para valores grandes de  $2\theta$  ( $>60$ ), la HAp tiene algunas reflexiones mientras que la Ca-D HAp no, y entonces se puede hacer la distinción entre una fase y la otra.



*Figura 16. Patrones de difracción característicos de la Ca-D HAp y de la HAp pura.*

En la [Figura 17](#) se presentan los difractogramas de las muestras de HAp obtenidas mediante la síntesis hidrotérmica, variando la molaridad (0.1 y 0.2 M) de las soluciones precursoras de Ca y P, así como los tiempos de reacción (36 y 48 h). Los picos de difracción presentes son característicos de la estructura hexagonal de HAp. Tales picos poseen una forma angosta bien definida, lo cual indica que los materiales obtenidos poseen una buena calidad cristalina. Es posible observar además la presencia de la fase *monenita* (DCP,

CaHPO<sub>4</sub>) en las primeras cuatro muestras. Además de otros fosfatos de calcio, la *monenita* típicamente aparece en la formación de apatitas y es considerada como una fase deseable en aplicaciones biomédicas ya que es bioactiva, biodegradable y benéfica en la regeneración ósea (Lu H.B. *et al.*, 2000). Por otra parte, los difractogramas de las muestras sintetizadas con una molaridad de 0.2 (S3.02 y S4.02) carecen de reflexiones para ángulos de Bragg mayores a 60°, lo que revela la formación de la fase de HAp deficiente en calcio (Ca-D HAp). Así mismo, en la [Figura 17](#) se observa que la muestra S5.01 posee la fase hexagonal de la HAp, por lo que es posible inferir que tanto la molaridad, así como el tiempo de síntesis, tienen efecto en la calidad cristalina de las muestras obtenidas.



*Figura 17. Patrones de difracción de las muestras de HAp sintetizadas con distinta molaridad y tiempos de reacción de 36 y 48 h mediante el método hidrotermal.*

#### IV.2.- Composición elemental

Mediante la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) se determinó la composición elemental y con ello la relación atómica Ca/P de las muestras de HAp. En la [Figura 18](#) se presenta un espectro de composición elemental típico de las muestras analizadas con las señales de Ca, P y O, elementos constituyentes de la hidroxiapatita Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>.

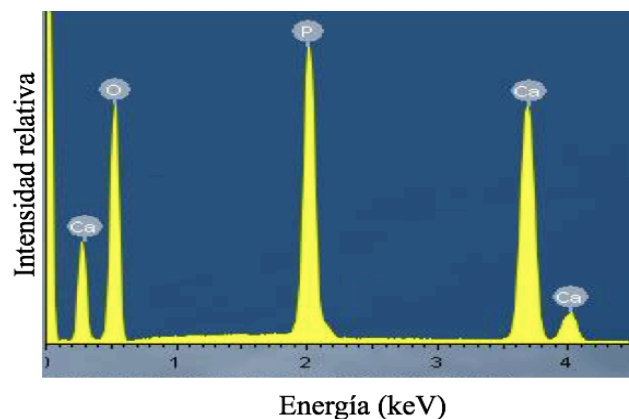


Figura 18. Espectro de composición elemental típico obtenido por EDS para las muestras de HAp.

La relación atómica Ca/P de cada muestra se determinó mediante un análisis cuantitativo. En la [Tabla 6](#) es posible apreciar que las muestras *S3.02* y *S4.02*, las cuales fueron preparadas a partir de soluciones precursoras de Ca y P 0.2 M, poseen una relación atómica Ca/P menor que aquellas que fueron sintetizadas a una molaridad de 0.1.

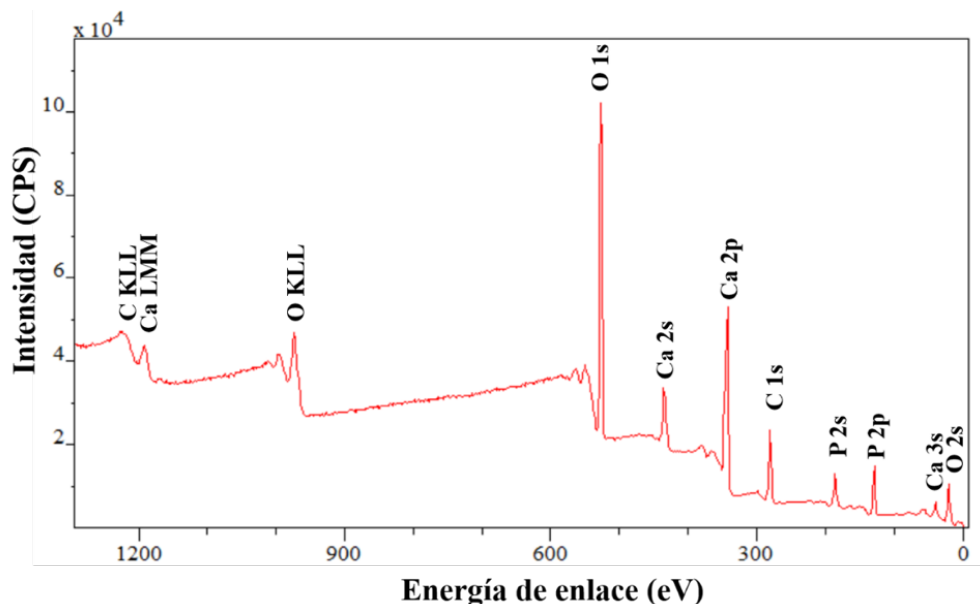
Tabla 6. Análisis cuantitativo de las muestras de HAp obtenido mediante EDS.

Muestra	Molaridad	Tiempo de reacción (h)	Elemento	Porcentaje atómico (%)	Relación atómica Ca/P
S1.01	0.1	36	O	68.19	1.32
			P	13.67	
			Ca	18.14	
S2.01	0.1	36	O	66.81	1.39
			P	13.88	
			Ca	19.31	
S3.02	0.2	36	O	69.64	1.03
			P	14.81	
			Ca	15.47	
S4.02	0.2	48	O	71.68	1.26
			P	12.49	
			Ca	15.83	
S5.01	0.1	48	O	67.43	1.48
			P	13.12	
			Ca	19.45	

Dado que dicha relación se mantiene por debajo de 1.3 resulta lógico pensar que estas muestras poseen la fase de hidroxiapatita deficiente en calcio (Ca-D HAp) como muestra la [Figura 17](#), así como la formación de la fase *monenita* también conocida como DCP (Sadat-

Shojai M. *et al.*, 2013). Cabe señalar que la formación de la fase Ca-D HAp implica la existencia de defectos tipo vacancias de Ca ( $V_{Ca}$ ), los cuales han sido detectados por CL como se señala más adelante. Por otra parte, para las muestras sintetizadas con una molaridad de 0.1 se observa un incremento de la relación Ca/P conforme se aumentó el tiempo de síntesis de 36 a 48 h. Al tratarse de una relación Ca/P mayor a 1.3 para las muestras *S1.01*, *S2.01* y *S5.01* se corrobora que la presencia de la fase hexagonal de HAp se encuentra en una mayor proporción a la fase Ca-D HAp, como se observa en la [Figura 17](#).

Para complementar el estudio de los elementos presentes en la muestra *S5.01* se realizó un análisis del estado químico por XPS. Los espectros fueron analizados en el programa CasaXPS y deconvolucionados en OriginPro 9.0. La [Figura 19](#) es un espectro típico para las nanocintas de HAp, obtenido a baja resolución, en el cual se despliegan las señales de los elementos presentes en la superficie de la HAp, así como la señal de C 1s usada para calibrar la medición. Destacan los picos principales de fotoemisión del O 1s, Ca 2p y P 2p, con energías de amarre de 531, 347 y 133 eV, respectivamente. Además se detectó la presencia de los picos Auger C KLL, Ca LMM y O KLL a 1223, 1197 y 978 eV, respectivamente.



[Figura 19](#). Espectro de XPS de la muestra *S5.01* donde se observan las señales de los elementos presentes en las nanocintas de HAp.

Debido a que Wagner C.D. *et al.*, 1997 reportó la emisión de C 1s con una energía de amarre de 284.6 eV, se utilizó para corregir el corrimiento de los picos a causa de los efectos de acumulación de carga eléctrica en la muestra (alrededor de 5 eV) durante las mediciones de XPS de este trabajo. De tal forma que el espectro de la señal C 1s [Figura 20(a)] se deconvolucionó en cuatro componentes. La principal centrada en 284.6 eV y atribuida a enlaces C–C y C–H (Yoshida Y. *et al.*, 2000), así como tres componentes menos intensas situadas en 286.10, 287.6 y 289.6 eV; las cuales corresponden a compuestos orgánicos como alcoholes y éteres, cetonas y ésteres, respectivamente (Basttisoni C. *et al.*, 2000).

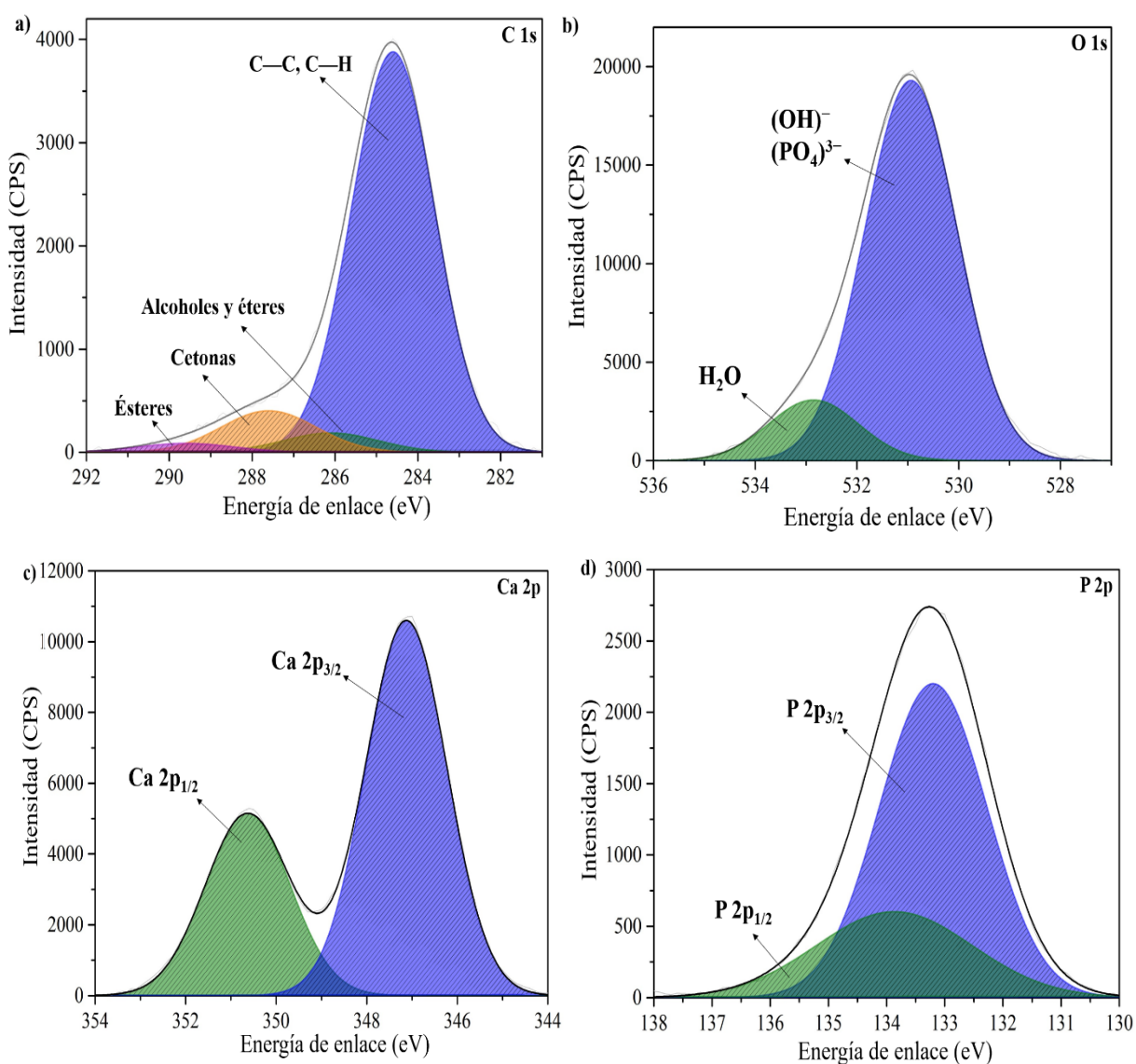


Figura 20. Espectros XPS de alta resolución de las señales (a) C1s, utilizada para calibrar el corrimiento de los picos por efectos de carga, (b) O1s, (c) Ca2p y (d) P2p, de la muestra S5.01.

Después de llevar a cabo la calibración del espectro general de XPS, se procedió a realizar la deconvolución de los espectros del O, Ca y P. El espectro del O 1s [Figura 20(b)] consiste en dos componentes situadas a energías de enlace de 531 y 532.3 eV; la primera, ha sido asignada a grupos OH<sup>-</sup> y (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> y la segunda al agua absorbida en la superficie de la muestra (Casaletto M.P. *et al.*, 2001). En la Figura 20(c) se muestra el doblete de la señal Ca 2p debido al acoplamiento espin-orbita, la cual ha sido deconvolucionada en dos subpicos de fotoemisión, uno centrado en 347.12 eV, correspondiente a la señal de Ca 2p<sub>3/2</sub>, y el otro situado a 350.63 eV, atribuido al Ca 2p<sub>1/2</sub> (Hyun-Young S. *et al.*, 2006). El espectro de la señal P 2p [Figura 20(d)] corresponde a una energía de enlace de 133.2 eV, característica de enlaces P-O en los grupos (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> de la HAp (Wagner C.D. *et al.*, 1997).

Por otra parte, la correspondiente cuantificación se llevó a cabo mediante la selección de regiones del espectro general de XPS de la HAp, correspondientes a los picos principales de fotoemisión (ver Figura 19). Se determinó el área debajo de los picos con una sustracción del fondo debido a la emisión secundaria de electrones, siguiendo el modelo de Shirley y aplicando los factores de sensibilidad relativa establecidos en el programa Casa XPS. Para el O 1s, Ca 2p y P 2p, estos factores son: 2.93, 5.07 y 1.192, respectivamente. La Tabla 7 contiene los porcentajes atómicos de las especies presentes en la muestra S5.01 que corresponde a las nanocintas de HAp. Es posible apreciar una baja relación atómica de Ca/P. De acuerdo con la relación Ca/P de 1.48, obtenida por EDS para dicha muestra, se observa una mayor deficiencia de calcio en la superficie de las nanocintas respecto al bulto, y con ello la formación de una mayor densidad de V<sub>Ca</sub>.

*Tabla 7. Análisis cuantitativo de la muestra S5.01 realizado por XPS.*

<b>Muestra</b>	<b>Tiempo de reacción (h)</b>	<b>Especie</b>	<b>Porcentaje atómico (%)</b>	<b>Relación atómica de Ca/P</b>
S5.01	48	O 1s	57.22	1.16
		Ca 2p	23.04	
		P 2p	19.74	



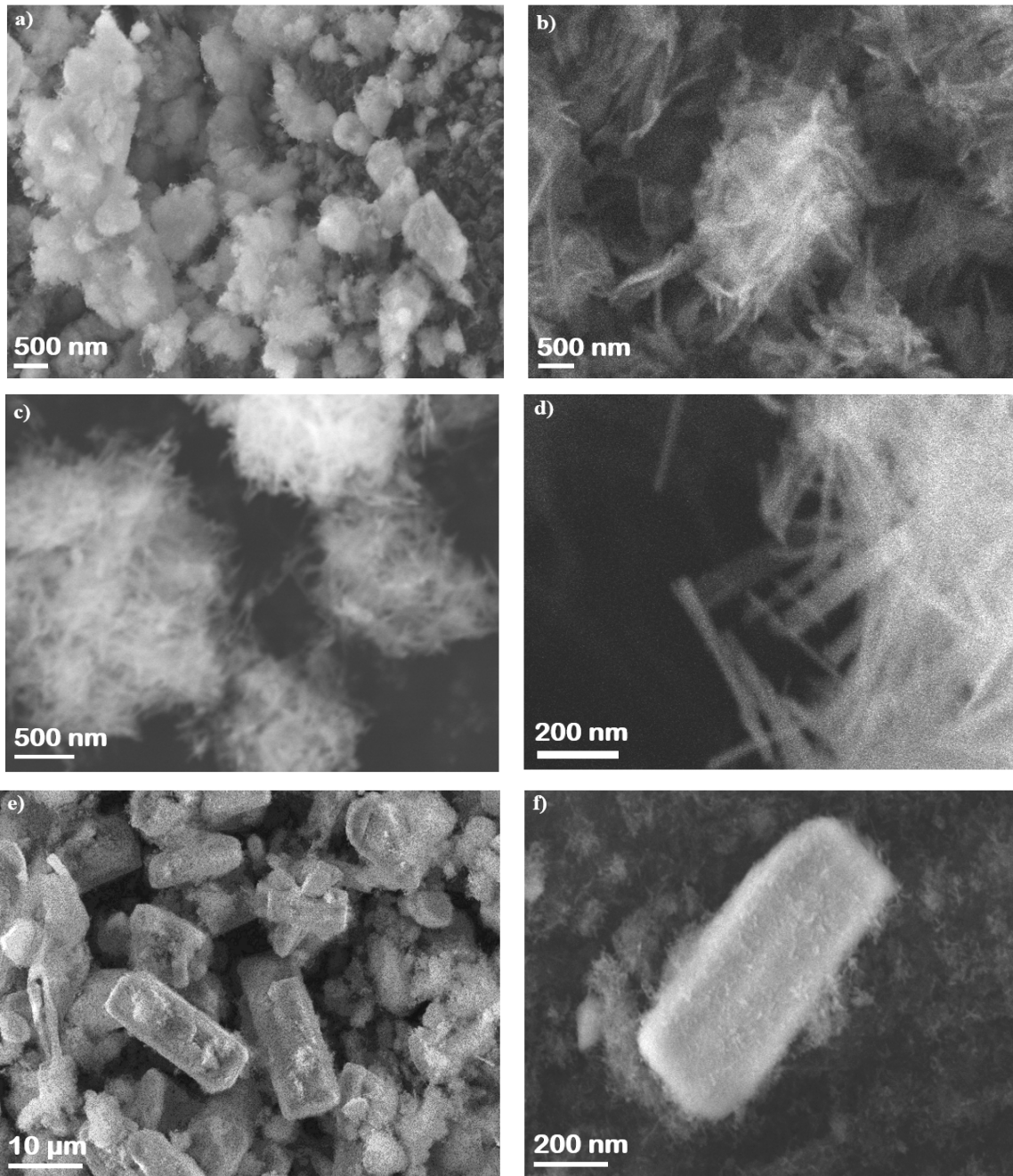
### IV.3.- Morfología

Wang G. *et al.*, 2016 reportaron que en la síntesis hidrotermal de HAp los parámetros de temperatura y tiempo influyen significativamente en la formación de nanocintas uniformes de HAp (Wang G. *et al.*, 2016). Además, se ha establecido que tanto el pH como la estequiometría de las soluciones precursoras de Ca y P tienen efecto en el tamaño de partícula y el tipo de fase de HAp que se obtiene (Sadat-Shojai M. *et al.*, 2012).

En las imágenes SEM de las muestras sintetizadas con una molaridad de 0.1 durante 36 h a 100 °C es posible observar la formación de cúmulos de HAp. En la [Figura 21\(a\)](#) se presenta una imagen SEM panorámica, característica de las muestras obtenidas a partir de soluciones precursoras de Ca y P 0.1 M. En la [Figura 21\(b\)](#) y [\(c\)](#) de las muestras *S1.01* y *S2.01*, respectivamente, es posible apreciar que dichos cúmulos se encuentran conformados por nanocintas de HAp.

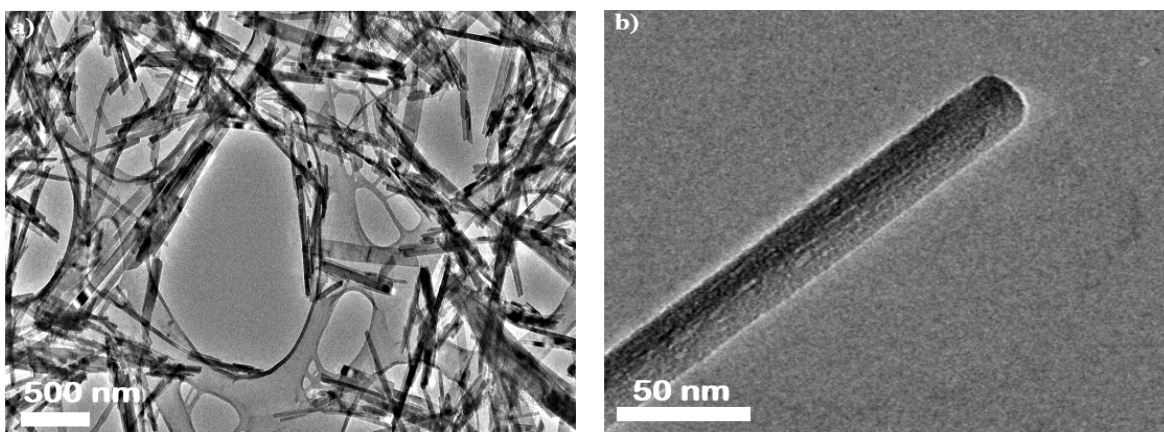
Al aumentar el tiempo de síntesis a 48 h y dejando constantes los parámetros de molaridad y temperatura de 0.1 M y 100 °C, respectivamente, se obtuvieron nanocintas delgadas de HAp, bien divididas y de anchura uniforme como se observa en la imagen SEM de la muestra *S5.01* [[Figura 21\(d\)](#)].

Por otra parte, la imagen SEM de la muestra *S3.02*, sintetizada a partir de soluciones precursoras de Ca y P 0.2 M [[Figura 21\(e\)](#)] revela la formación de prismas rectangulares de HAp cubiertos con nanocintas de HAp. Así mismo, es posible observar una mayor cantidad de nanocintas de HAp cubriendo los prismas rectangulares de la muestra *S4.02* [[Figura 21\(b\)](#)] sintetizada con un tiempo de reacción de 48 h. Por lo que, a través de las caracterizaciones complementarias se corrobora la influencia de los parámetros de síntesis en la calidad cristalina, composición y morfología de las muestras sintetizadas mediante el método hidrotermal. Ahora bien, debido a que el interés de este trabajo de tesis es evaluar el efecto de la incorporación de impurezas de Fe y Cr en nanocintas de HAp, se seleccionó la muestra *S5.01* para realizar dicha incorporación, debido a que presentó una morfología uniforme [[Figura 21\(d\)](#)] y una fase hexagonal [[Figura 17](#)].



*Figura 21. Imágenes SEM de las muestras de HAp sintetizadas por el método hidrotérmico. (a) Imagen panorámica de muestras preparadas con una molaridad de 0.1. Cúmulos formados por nanocintas de HAp de las muestras 0.1 M (b) S1.01 y (c) S2.01. (d) Imagen SEM a altos aumentos de nanocintas de HAp de la muestra S5.01. (e) Prismas rectangulares de HAp presentes en la muestra S3.02 sintetizada a partir de una molaridad de 0.2. (f) Prisma rectangular cubierto con nanocintas de HAp observado en la muestra S4.02.*

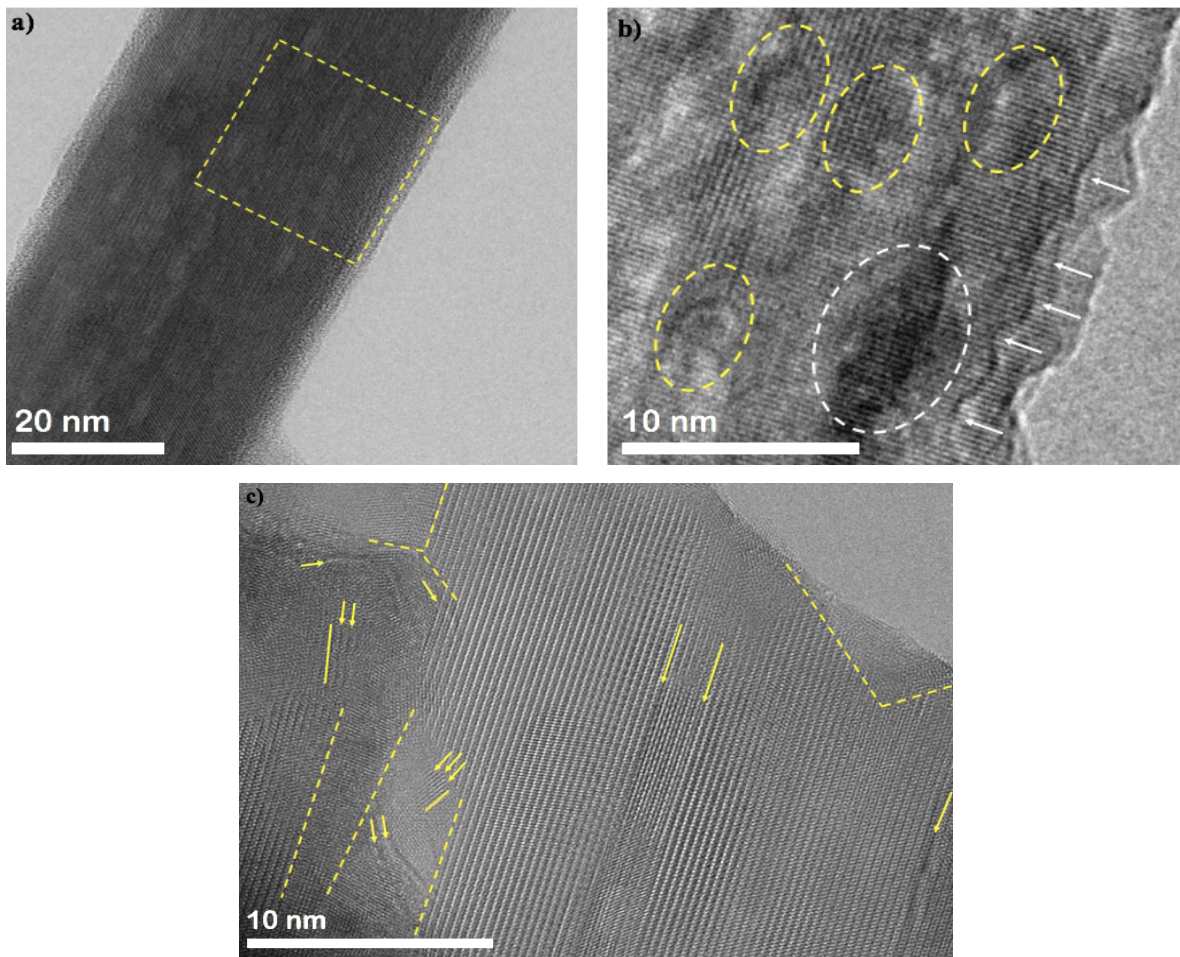
El estudio de la morfología de la muestra *S5.01* se complementó mediante la adquisición de imágenes a alta resolución obtenidas por medio de la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión. En la [Figura 22](#) se muestra una imagen panorámica confirmando la formación de nanocintas de HAp, con anchuras entre 10 y 100 nm y longitudes entre 0.2 y 1  $\mu\text{m}$ .



*Figura 22. Imágenes TEM de las nanocintas de HAp de la muestra S5.01: (a) panorámica y (b) nanocinta individual vista a altos aumentos.*

En adición a lo ya anteriormente mencionado, mediante un estudio más profundo de las imágenes TEM adquiridas a mayor amplificación fue posible apreciar la formación de poros en la superficie de las nanocintas. Hoy en día, la formación de poros en nanoestructuras de HAp genera polémica dentro de los grupos de investigación ya que por ejemplo Gyeon-Man K. *et al.*, 2010 reportaron que estos se forman a causa de los distintos métodos y condiciones durante la síntesis, es decir, son irregularidades nativas del material. Por otra parte, el grupo de Sato *et al.* en el 2002 reportó que estos se generan por efecto de la irradiación del haz de electrones, causando la degradación de la superficie. En la [Figura 23\(a\)](#) se observa el detalle de la superficie de una nanocinta de HAp de la muestra S5.01 recién expuesta al haz de electrones del TEM. En la [Figura 23\(b\)](#) se presenta una imagen amplificada de la zona marcada con un recuadro en la [Figura 23\(a\)](#), mostrando la nanocinta en cuestión a 50 segundos bajo el haz de electrones a 180 kV. En esta imagen se aprecian con mucho detalle la formación de poros (marcados con un óvalo) inclusive la degradación de la nanocinta, así como la deformación de los bordes (marcados con flechas) debido a la irradiación. Así, se confirma que el haz de electrones del TEM tiende a generar poros y

deformación en los bordes de las nanocintas de HAp al aumentar la amplificación (altas densidades de corriente) y tiempos de irradiación mayores a los 10 segundos. Por otro lado, en algunas nanocintas de la muestra *S5.01* fue posible observar distintos defectos estructurales, como son la formación de fronteras de dominio [Figura 23(c)]. Debido a que el análisis EDS reveló que las muestras tienen una relación atómica Ca/P de 1.48, así como el valor de 1.16 obtenido por XPS (por debajo del valor de 1.67 esperado para la hidroxiapatita estequiométrica), es de esperar que las nanocintas presenten deficiencia en iones de  $\text{Ca}^{2+}$  en su estructura cristalina. Este hecho incrementa la probabilidad de formación de fallas en el apilamiento atómico, generándose con ello fronteras de dominio como los observados en la Figura 23(c).



*Figura 23. Imágenes TEM de las nanocintas de HAp de la muestra S5.01 a altos aumentos: (a) Nanocinta individual. (b) Detalle de la superficie de la nanocinta. (c) Defectos en la estructura cristalina de una nanocinta de la muestra S5.01*

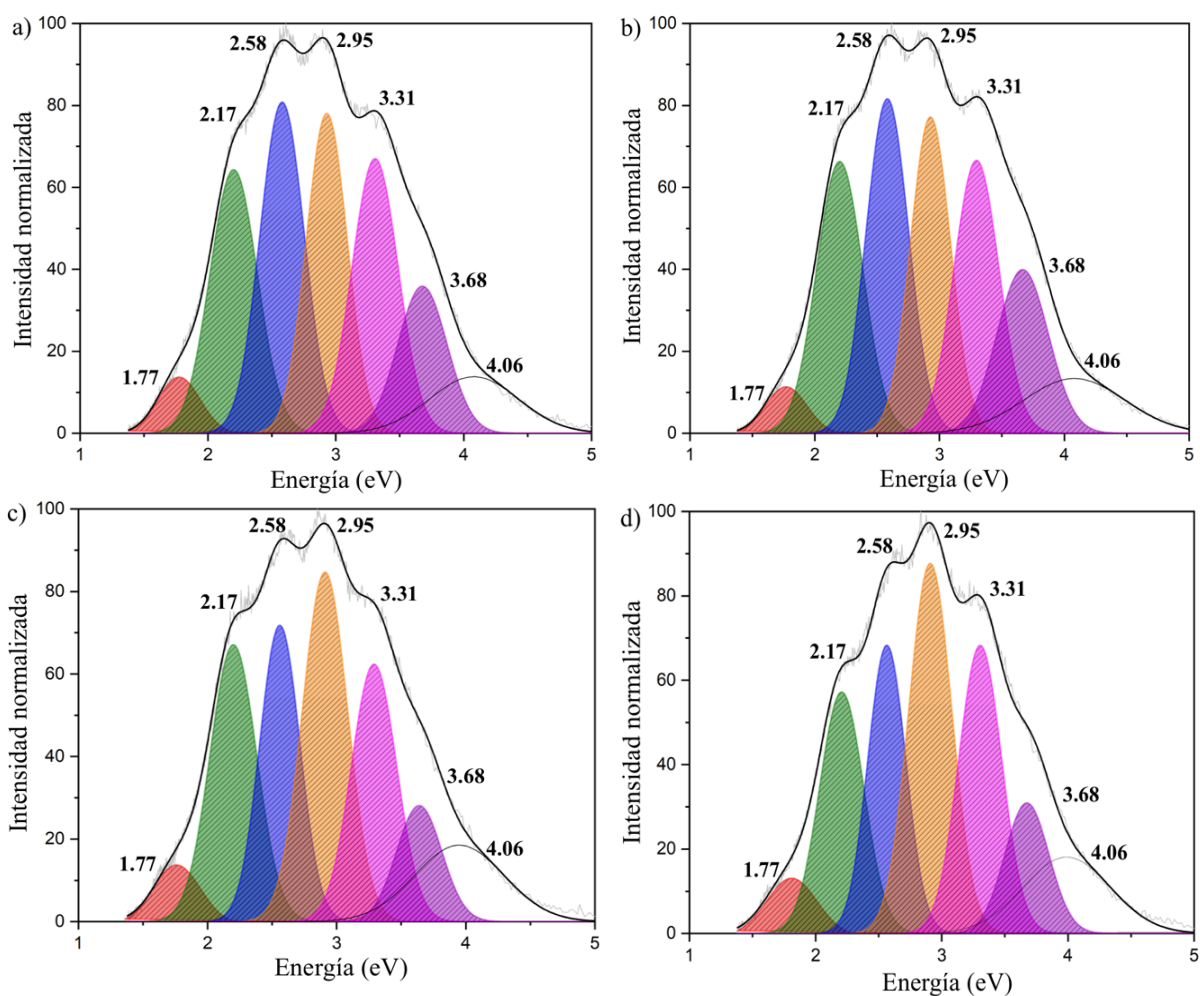
## IV.5.- Luminiscencia

Actualmente, la mayoría de los espectros de fotoluminiscencia (PL) reportados en la literatura para nanoestructuras de HAp sintetizadas por el método hidrotermal, están constituidos por una sola emisión, ancha y centrada en 2.95 eV. Además, se ha reportado que esta emisión se mantiene para nanoestructuras de HAp obtenidas por distintas rutas de síntesis. Zhang C. *et al.*, 2009 aseguran que esta emisión presenta ciertos desplazamientos en función del pH al que se prepararon las muestras y que la diferencia entre los espectros radica en la intensidad de la emisión de 2.95 eV.

Dentro del estudio de las propiedades ópticas de la HAp Bystrov V. *et al.*, 2016 reportó teóricamente que la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) calculada para la HAp puede variar entre 4.6 a 5.7 eV teniendo esta variable dependencia con los defectos cristalinos presentes en la HAp. Dado a que las transiciones entre las bandas de valencia y conducción de la HAp presentan una energía de emisión del orden de 5 eV, es evidente que la emisión de 2.95 eV se debe a niveles de energía dentro de la zona prohibida del material, que podrían surgir a consecuencia de distintos defectos nativos o impurezas en la red cristalina de la HAp. Además, Bystrova *et al.*, 2015 atribuyeron la señal de 2.95 eV a vacancias del ion hidroxilo ( $V_{OH}$ ) demostrando que, aunque existen diversos defectos en la HAp, la intensidad de esta emisión aumenta conforme incrementa la concentración de  $V_{OH}$  al momento de aplicar un tratamiento térmico. Adicionalmente, Bystrov A. *et al.*, 2015 asociaron la componente centrada en 3.68 eV a defectos tipo vacancias de  $OH^-$ .

Por otro lado, nuestro grupo de investigación recientemente observó que los espectros tanto de fotoluminiscencia (PL) como de catodoluminiscencia (CL) adquiridos en nanocintas de HAp pura, sintetizadas por el método hidrotermal, están formados por al menos 6 componentes. Las mediciones de PL han revelado emisiones centradas en 1.49, 2.17, 2.41, 2.58, 2.95 y 3.33 eV, mientras que las de CL revelan señales centradas en 1.77, 2.17, 2.58, 2.95, 3.32 y 3.68 eV (Huerta V. *et al.*, 2018). En este trabajo de tesis se adquirieron espectros de CL de las cuatro muestras de HAp pura (S2.01, S3.02, S3.02 y S5.01), en el rango visible. En la [Figura 24](#) se observa la presencia de diversos hombros centrados en 1.77, 2.17, 2.58, 2.95, 3.31, 3.68 y 4.06 eV. Mediante el programa OriginPro 9.0 se calcularon las

componentes de emisión usando 7 curvas gaussianas. Para las componentes de 1.77 y 4.06 eV, que corresponden a los dos extremos de la curva, se calcularon curvas gaussianas con valores de semi-anchura a media altura (FWHM, por sus siglas en inglés) de 0.32 y 0.60 eV, respectivamente, mientras que las componentes centradas en 2.17, 2.58, 2.95, 3.3 y 3.68 eV, fueron calculadas usando un mismo valor de FMWH de 0.34 eV.



*Figura 24. Espectros de CL en el rango visible de las muestras (a) S2.01, (b) S5.01, (c) S3.02 y (d) S4.02.*

En la [Figura 24](#) es posible además observar que para las emisiones de 2.58 y 2.95 eV existe una variación de intensidad relativa dependiente de la molaridad y tiempo de reacción en la síntesis de las muestras de HAp pura. Particularmente, las muestras con molaridad de 0.2 presentan una mayor intensidad relativa en la emisión de 2.95 eV, comparada con las intensidades de las muestras sintetizadas con molaridad de 0.1. Asimismo, en el espectro de

CL de la muestra S4.02 [Figura 24(d)] es evidente la disminución en intensidad de la emisión de 2.17 eV, en comparación con la observada para la muestra S3.02 [Figura 24(c)]. Dado que la emisión de 2.17 eV ha sido atribuida en la literatura a  $V_{Ca}$  y a defectos tipo vacancias de oxígeno ( $V_O$ ) en los grupos de la HAp, estos resultados revelan que debido a que las muestras sintetizadas a partir de una molaridad de 0.2 presentan una menor relación Ca/P respecto a las muestras 0.1 M (Tabla 6), es posible inferir que el incremento del tiempo de síntesis de 36 a 48 h tiene efecto en la calidad cristalina de las muestras y con ello una disminución en la intensidad de la emisión de defectos tipo  $V_{Ca}$  provenientes del bulto de la HAp.

En base a la literatura y a lo observado en los espectros de CL adquiridos para las nanocintas de HAp es posible proponer un esquema de los niveles de energía y las emisiones CL atribuidas a defectos puntuales como se muestra en la Figura 25.

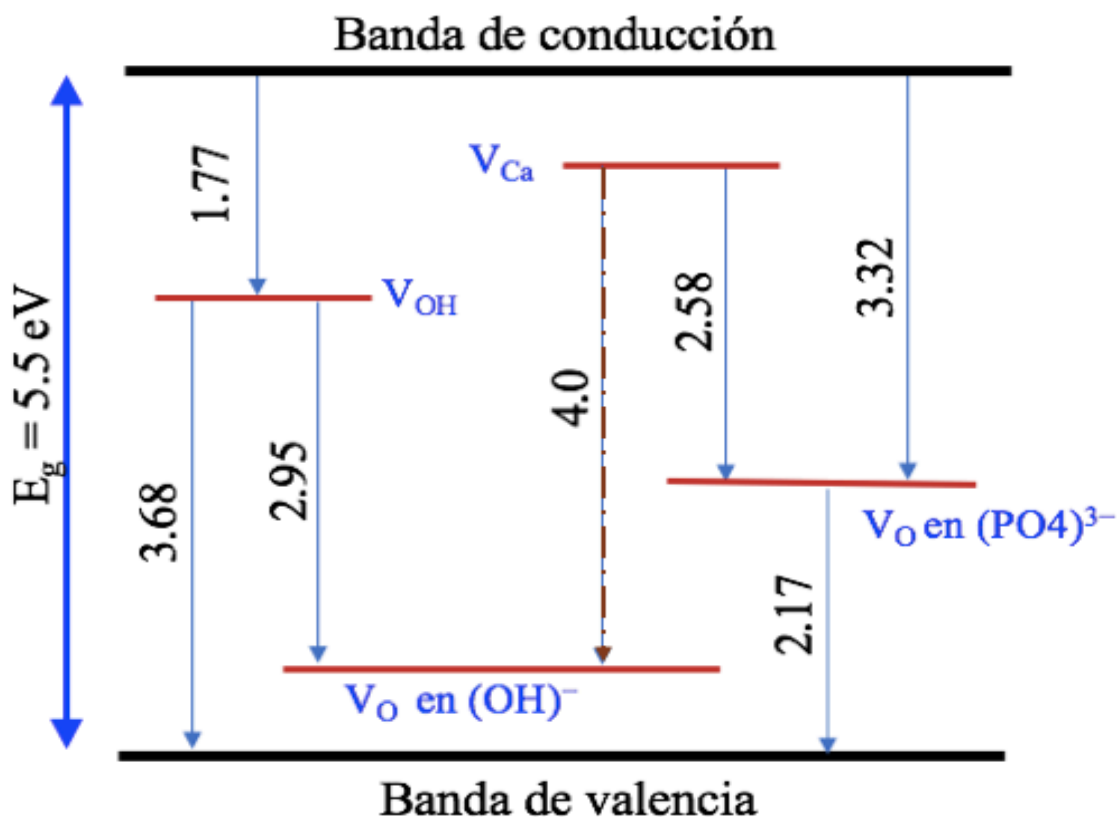


Figura 25. Representación esquemática de los niveles de energía propuestos para las nanocintas de HAp y las emisiones de CL atribuidas a distintos defectos puntuales.

Para complementar el estudio de la emisión luminiscente de las nanocintas de HAp se obtuvieron espectros PL, al tratarse de una técnica de superficie para el estudio de emisión de luz de la muestra; pues se emplea un láser ( $\lambda_{\text{ext}} = 325 \text{ nm}$ ) como fuente de excitación. A diferencia de CL, donde se utiliza un cañón de electrones para llevar a cabo la irradiación y con ello los resultados corresponden a información del bulto de material. El espectro PL adquirido para la muestra S5.01 de nanocintas de HAp pura (Figura 26), revela la presencia de 6 componentes de emisión centradas en 1.50, 2.08, 2.39, 2.58, 2.96 y 3.30 eV. Estas cuatro últimas coinciden con las emisiones que se observaron en los espectros de CL para la muestra S5.01. Por lo que, se confirma para las nanocintas de HAp un espectro de emisión conformado por distintas componentes independientemente de la fuente de excitación. En este caso se determinó que las componentes centradas en 2.08, 2.39, 2.58 y 2.95 eV, corresponden a niveles energéticos presentes en la banda prohibida de la HAp, asignando un similar valor a sus correspondientes FWHM. En contraste, las componentes presentes en los extremos de la curva de emisión CL, centradas en 1.50 y 3.30 eV, fueron calculadas usando valores de FWHM distintos al tratarse de los límites de detección del sistema de PL.

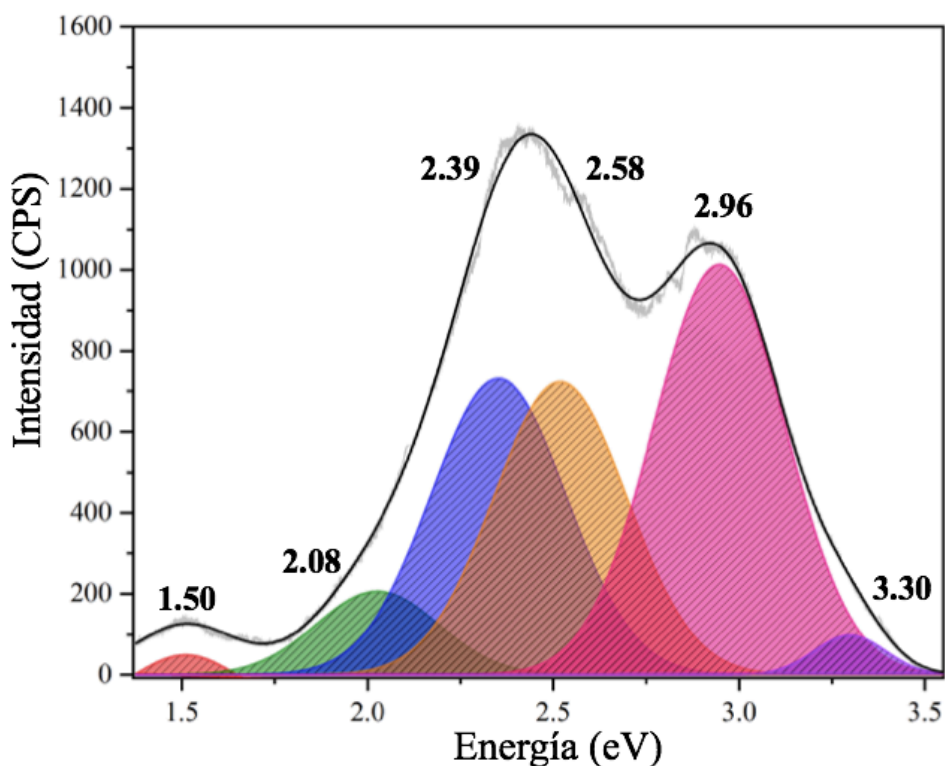
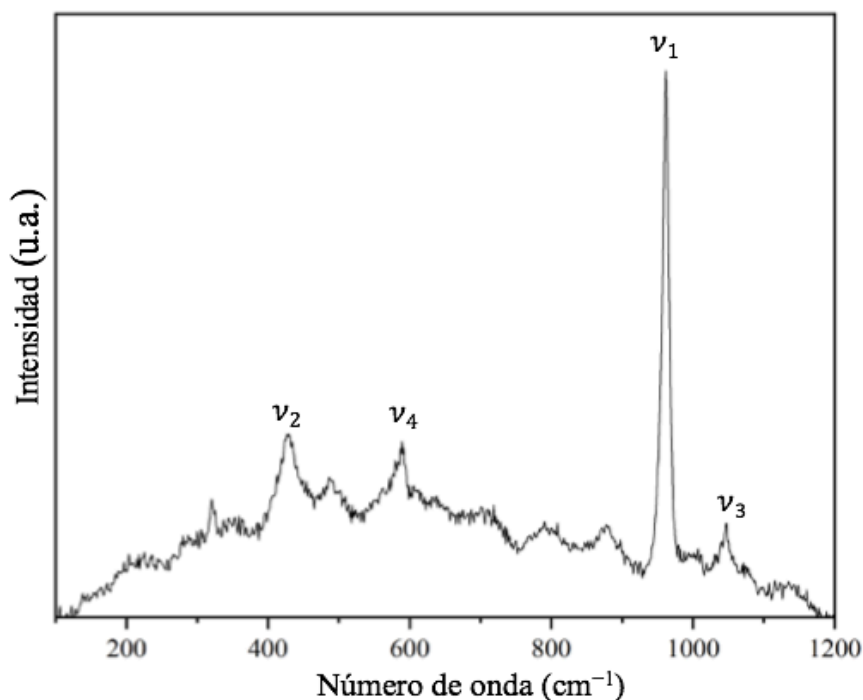


Figura 26. Espectro PL de la muestra S5.01 de nanocintas de HAp pura.



## IV.6.- Modos de vibración de la red

A través de la técnica de micro-Raman se llevó a cabo la obtención de los modos de vibración de la red de la HAp para la muestra S5.01. En la [Figura 27](#) a  $962\text{ cm}^{-1}$  aparece una señal Raman intensa y bien definida, correspondiente al modo ( $\nu_1$ ) de tensión simétrica del ión  $(\text{PO}_4)^{3-}$ , así como las señales asociadas a los modos de vibración de los iones  $(\text{PO}_4)^{3-}$  internos a  $430\text{ cm}^{-1}$  para la flexión simétrica ( $\nu_2$ ), a  $590\text{ cm}^{-1}$  atribuida a la flexión anti-simétrica ( $\nu_4$ ), y la de  $1043\text{ cm}^{-1}$  para la tensión anti-simétrica ( $\nu_3$ ), mismas que se encuentran reportadas en la literatura para la HAp por Yamini D. et al., 2014. Por otra parte, a menores modos de frecuencia se aprecia un pico de baja intensidad a  $322\text{ cm}^{-1}$ , señal que ha sido atribuida a modos de traslación de los iones de  $\text{Ca}^{2+}$  por Cuscó R. et al., 1998.



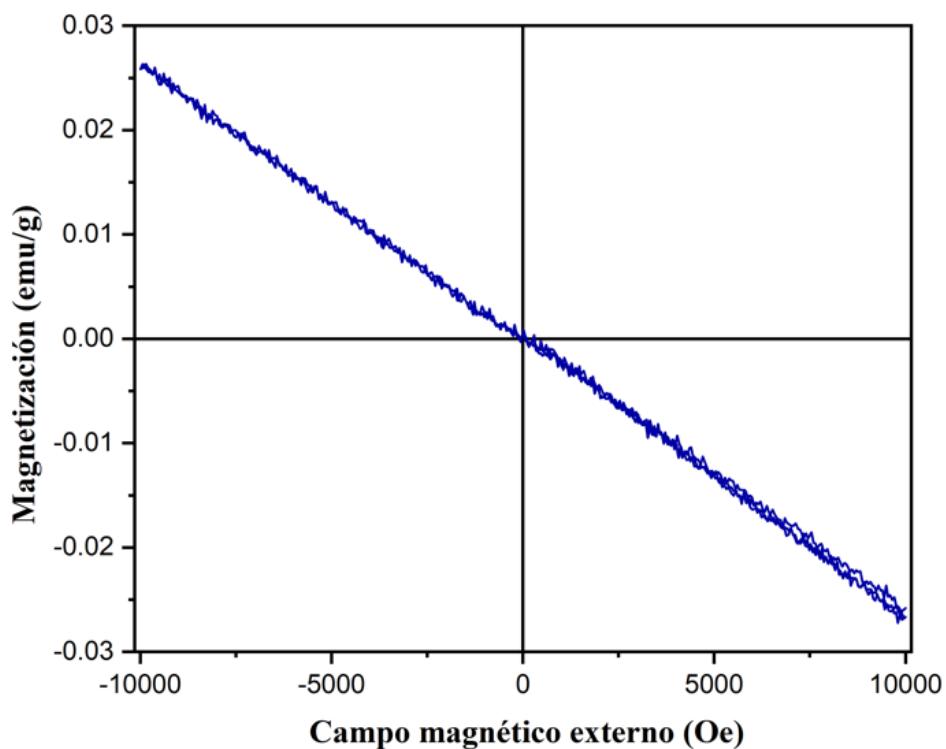
*Figura 27. Espectro Raman de la muestra S5.05.*

## IV.6.- Propiedades magnéticas

Como ya se ha mencionado, existe gran interés en determinar las propiedades magnéticas de la hidroxiapatita debido a la funcionalización de esta matriz biocompatible para su potencial aplicación en resonancia magnética, separación celular, administración de fármacos y diversos procedimientos biomédicos (Wu H.C. et al., 2007).

Algunos autores como Kramer E. *et al.*, 2012 y Zilm M.E. *et al.*, 2016, han comprobado el comportamiento diamagnético de la hidroxiapatita mediante mediciones realizadas en magnetómetros tipo VSM o SQUID a temperatura ambiente y campos magnéticos aplicados de  $\pm 1$  Tesla. Asimismo, se ha reportado que las nanoestructuras de HAp sintetizadas por vía hidrotermal presentan lazos de histéresis magnética sin coercitividad y con una pendiente negativa, característica de un tipo de magnetismo no cooperativo: diamagnetismo (Sheikh L. *et al.*, 2018).

En la [Figura 28](#) se muestra la gráfica de M vs H obtenida a temperatura ambiente en un magnetómetro VSM para la muestra *S5.01*, que confirma el comportamiento diamagnético para las nanocintas de hidroxiapatita pura, al tratarse de una línea simétrica con pendiente negativa y con valores de magnetización de  $-0.026$  emu/g para un campo magnético aplicado de  $\pm 1$  Tesla.



*Figura 28.* Gráfica M vs H de la muestra *S5.01*.

# CAPÍTULO V

## INTERCAMBIO IÓNICO DE HIERRO EN NANOCINTAS DE HIDROXIAPATITA

El presente capítulo engloba los resultados obtenidos al someter las nanocintas de HAp a un procedimiento de intercambio iónico sumergiendo los polvos de HAp en soluciones de intercambio iónico de Fe. La primera sección trata sobre los experimentos realizados para llevar a cabo la selección del método de agitación óptimo, es decir, aquel que permita el intercambio iónico y no afecte las características morfológicas de las nanocintas. En la segunda sección se incluyen los resultados correspondientes a la caracterización estructural, morfológica y de composición obtenidos para las nanocintas de HAp sometidas a diferentes tiempos de intercambio iónico de Fe, así como sus modos de vibración de la red, luminiscencia y propiedades magnéticas.

### V.1.- Intercambio iónico de Fe en nanocintas de HAp durante 1 h y distintos métodos de agitación

En la [Tabla 8](#) se detallan las condiciones experimentales del intercambio iónico de Fe. Para las 3 muestras (UB, MS y MST) se dispusieron las nanocintas de la muestra S5.01 en la solución de intercambio de Fe (0.2 M) en una relación de 0.5g/dL durante 1 h.

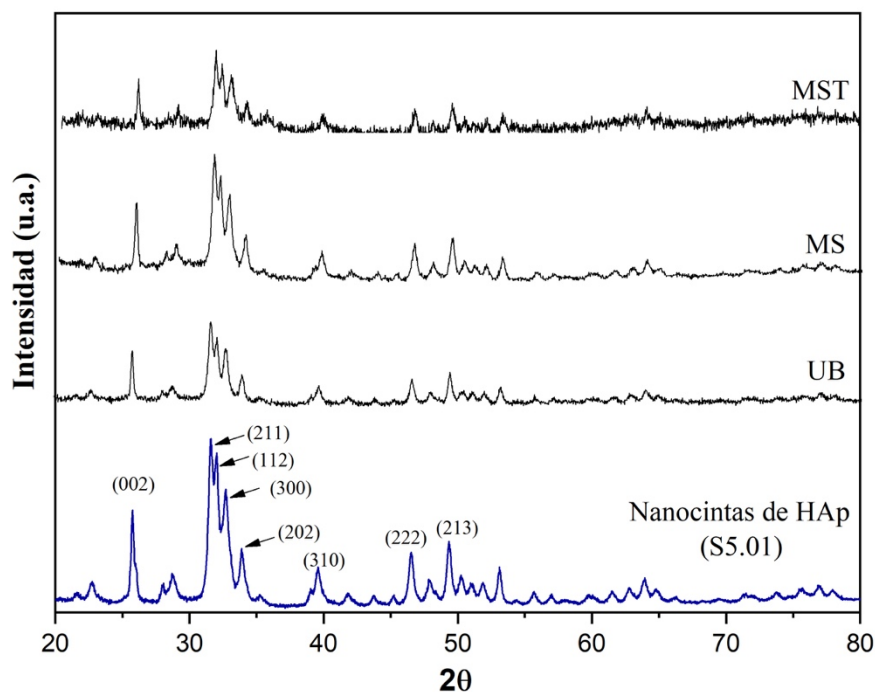
*Tabla 8. Condiciones experimentales para el intercambio iónico de Fe en nanocintas de HAp durante 1 h y distintos métodos de agitación.*

Muestra	Agitación	Temperatura (T)	Tiempo (t)	Observaciones
UB	Baño ultrasónico	Temperatura ambiente	1 h	Se obtuvieron muestras en polvo de color amarillo claro.
MS	Agitación magnética			

MST	Agitación magnética con calentamiento	100 °C	La solución de intercambio se calentó a 100 °C en parrilla de calentamiento y bajo agitación magnética. A continuación, se adicionaron las nanocintas de HAp manteniendo la temperatura y la agitación. Se obtuvo una muestra en polvo de color marrón.
-----	---------------------------------------	--------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

### V.1.1- Estructura cristalina

En la [Figura 29](#) se presentan los difractogramas obtenidos para las nanocintas sometidas a intercambio iónico de Fe durante 1 h y a distintos métodos de agitación. Así mismo se anexa el patrón de difracción de los polvos iniciales de nanocintas de HAp (muestra S5.01).



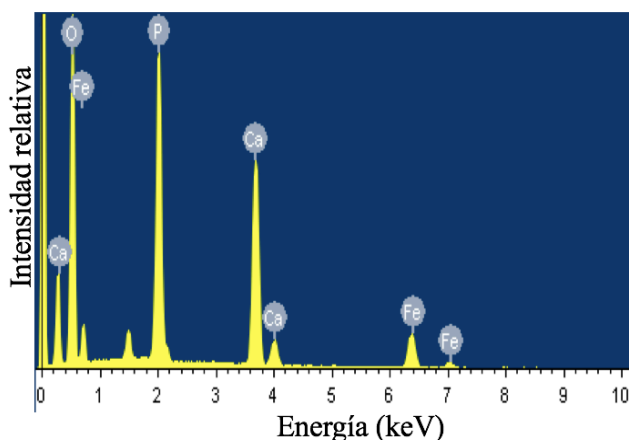
*Figura 29. Patrones de difracción de las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Fe durante 1 h mediante distintos métodos de agitación.*

Para las tres muestras los picos de difracción corresponden con la estructura hexagonal de la HAp y existen señales para los ángulos de Bragg mayores a los 60°. Es posible notar un decremento considerable en la intensidad relativa de los picos, principalmente para la muestra sometida a baño ultrasónico (*UB*) y para la muestra realizada por agitación magnética a una temperatura de 100 °C (*MST*), lo que podría deberse a la fractura de las nanocintas debido a la agresividad del baño ultrasónico y a la amorfización de la estructura cristalina a causa de la promoción del intercambio iónico mediante temperatura, respectivamente.

Así mismo, para esta última muestra, el difractograma es bastante ruidoso y presenta un leve desplazamiento de los picos, lo que podría deberse a la deformación de la red u obtención de otra fase; sin embargo, no se despliegan picos extra que podrían atribuirse a la formación de una fase de óxido de hierro. Comparando con los polvos iniciales, el difractograma de las nanocintas sometidas a intercambio iónico de Fe por agitación magnética durante 1 h no presenta desplazamiento de los picos, lo que sugiere que, bajo estos parámetros, el intercambio iónico no ocasiona cambios estructurales significativos en las nanocintas de HAp.

### V.1.2- Composición elemental

En la [Figura 30](#) se presenta un espectro de composición elemental típico adquirido por la técnica de Espectroscopía de Energía Dispersiva para las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Fe.



*Figura 30. Espectro de composición elemental típico obtenido por EDS para las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Fe.*

A través de un análisis cuantitativo obtenido mediante EDS se determinaron las relaciones atómicas de Ca/P y (Ca+Fe)/P de las muestras. En la [Tabla 9](#) se aprecia que el porcentaje atómico de Fe presente en cada muestra varía considerablemente; la relación Ca/P disminuye con la presencia de Fe en la red de las nanocintas y, por consiguiente, la relación (Ca+Fe)/P aumenta.

*Tabla 9. Análisis cuantitativo por EDS de las muestras sometidas a intercambio iónico de Fe durante 1 h y a distintos métodos de agitación.*

Muestra	Tiempo de reacción (h)	Temperatura (° C)	Elemento	Porcentaje atómico (%)	Relación atómica Ca/P	Relación atómica (Ca+Fe)/P
UB	1 h	Temperatura ambiente	O	67.99	1.185	1.21
			P	14.47		
			Ca	17.16		
			Fe	<b>0.38</b>		
MS	1 h	Temperatura ambiente	O	66.76	1.402	1.40
			P	13.53		
			Ca	18.97		
			Fe	<b>0.74</b>		
MST	1 h	100 °C	O	71.67	0.572	1.76
			P	10.26		
			Ca	5.87		
			Fe	<b>12.20</b>		

Por otra parte, para la muestra MS los porcentajes atómicos de los elementos que conforman a la HAp no cambian radicalmente en comparación a los obtenidos para las nanocintas de HAp pura (ver [Tabla 6](#)) y que la relación Ca/P se mantiene en 1.4, el cual, es el valor de la relación Ca/P presente en las nanocintas de HAp pura de la muestra *S5.01* y representa la estequiometría de los polvos de HAp de los cuales parte el intercambio iónico en este trabajo de tesis. Lo anterior podría deberse a un intercambio iónico no abrupto debido a la constante agitación magnética y al bajo tiempo de reacción (1h); detectándose mediante EDS 0.74% de Fe en la muestra *MS*. En adición a lo ya discutido, resulta notable una mayor concentración de Fe para la muestra *MST*, por lo que la amorfización en su patrón de XRD (ver [Figura 30](#)) podría deberse a deformaciones en la red debido a una mayor sustitución catiónica.

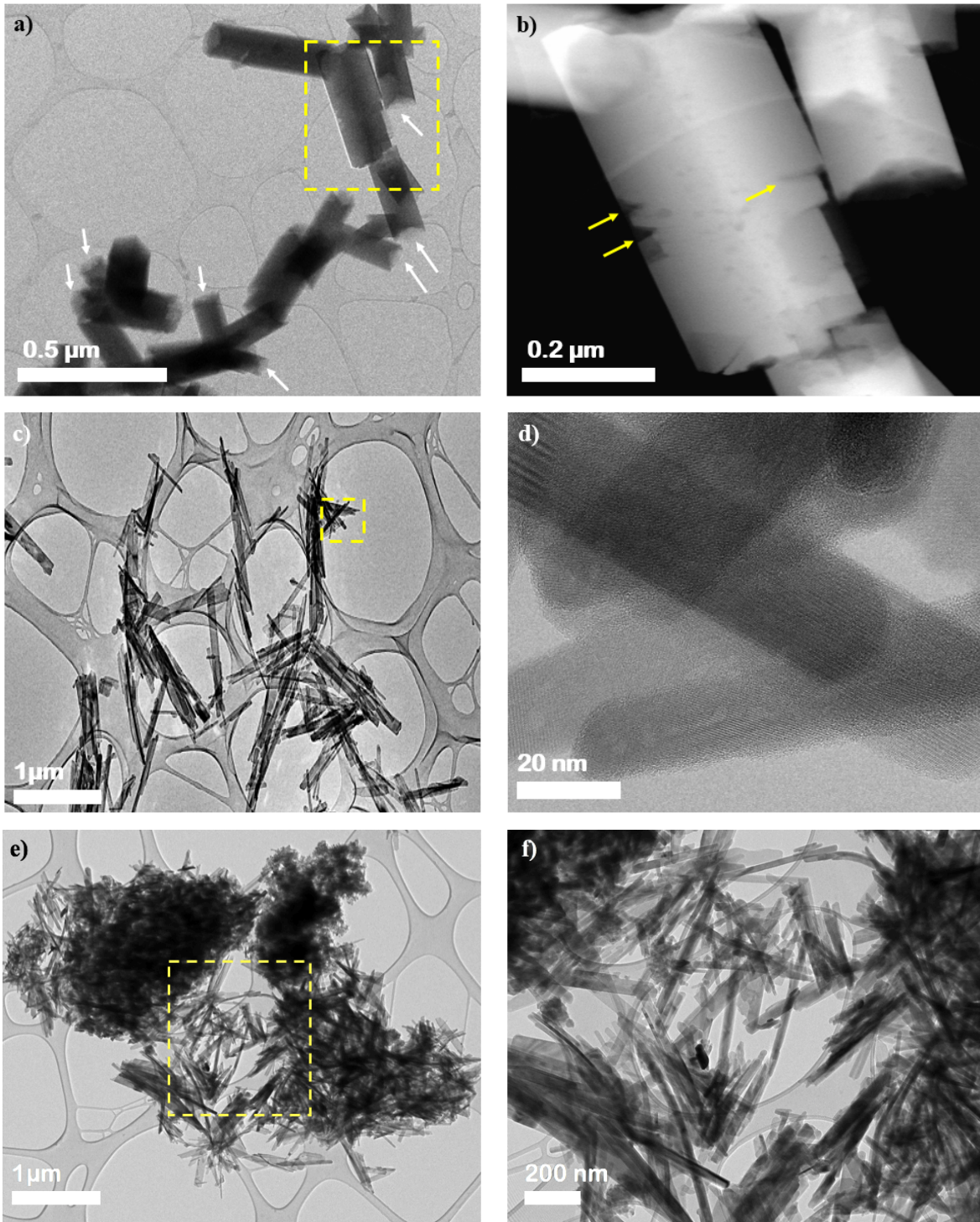
### V.1.3- Morfología

Se adquirieron imágenes de TEM con el objetivo de determinar cambios en la morfología de las nanocintas de HAp debido los distintos métodos de agitación durante el intercambio iónico con Fe. Las micrografías de la [Figura 31](#) revelan una variación en los tamaños de las nanocintas, de la misma manera que es evidente su deformación al ser sometidas a los diferentes procesos. Primeramente, la [Figura 31\(a\)](#) exhibe la fractura de las nanocintas a causa del baño ultrasónico, al ser un método agresivo para las nanoestructuras de HAp. Se han señalado con flechas los extremos de las nanocintas que dan indicio de la fractura. La [Figura 31\(b\)](#) representa una magnificación de la zona marcada con un recuadro, adquirida mediante TEM en modo de campo oscuro con la finalidad de facilitar la apreciación de las fracturas en las nanocintas. Las flechas señalan las muescas en los bordes de las nanocintas, así como el desgaste en la superficie de éstas.

Para la muestra preparada mediante agitación magnética es posible observar que se conserva la morfología de los polvos iniciales de nanocintas de HAp [[Figura 31\(c\)](#)]. En la muestra *MS* se aprecian nanocintas uniformes y alargadas con anchuras entre 10 y 100 nm, y longitudes entre 0.2 y 1  $\mu\text{m}$ . La [Figura 31\(d\)](#) representa una micrografía a mayor amplificación de la nanocintas delimitadas en un recuadro, por lo que se confirma la presencia de nanocintas alargadas y completas, sin fracturas en los bordes

Por otra parte, en la [Figura 31\(e\)](#) de la muestra *MST* se presentan cúmulos formados por estructuras tipo aguja, así como gran cantidad de material amorfo, es decir, se pierde la morfología de interés de este trabajo de tesis. La [Figura 31\(f\)](#) corresponde a una magnificación de la zona marcada con un recuadro, donde es posible distinguir diversas morfologías, entre ellas nanocintas fracturadas que llegan a conformar nanoagujas.

Por lo que la evaluación de la morfología a través de las imágenes TEM, la calidad cristalina de las muestras obtenida mediante los patrones de XRD, así como el análisis elemental realizado por EDS indican que el método de agitación magnética a temperatura ambiente es el óptimo para llevar a cabo el intercambio iónico en las nanocintas de HAp, ya que se conserva la morfología alargada, permite el intercambio iónico y no se presenta la formación de fases secundarias.



*Figura 31. Imágenes TEM de las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Fe durante 1h. (a) Nanocintas de la muestra UB, fracturadas por efecto del baño ultrasónico. (c) Imagen panorámica de la muestra MS, preparada por agitación magnética. (d) Nanocintas uniformes de la muestra MS. (e) Imagen panorámica de la muestra MST.*



## V.1.1- Luminiscencia

En los espectros de CL de las muestras sometidas a intercambio iónico de Fe, durante 1h y bajo distintos métodos de agitación, continúan apareciendo las emisiones mencionadas en el capítulo anterior para la HAp pura. En estos espectros (Figura 32) es notorio el cambio en las intensidades relativas de las emisiones centradas en 2.17, 2.58 y 2.95 eV entre los espectros adquiridos para cada muestra. Por otro lado, no se aprecia una nueva emisión que pueda ser atribuida al intercambio iónico de Fe. Cabe destacar que para la muestra *MST*, preparada mediante agitación magnética a 100 °C, se observa un incremento en la intensidad de las emisiones centradas en 2.17 y 2.58 eV respecto a la intensidad observada en las muestras preparadas a través de baño ultrasónico y agitación magnética a temperatura ambiente. Dichas emisiones han sido atribuidas a defectos tipo  $V_{Ca}$  y  $V_O$  (Machado T. *et al.*, 2018). Por lo que en base a los resultados de EDS, que revelaron una baja relación Ca/P (0.572) para esta muestra se confirma la dependencia de estas emisiones a la concentración de Ca en la red de la HAp.

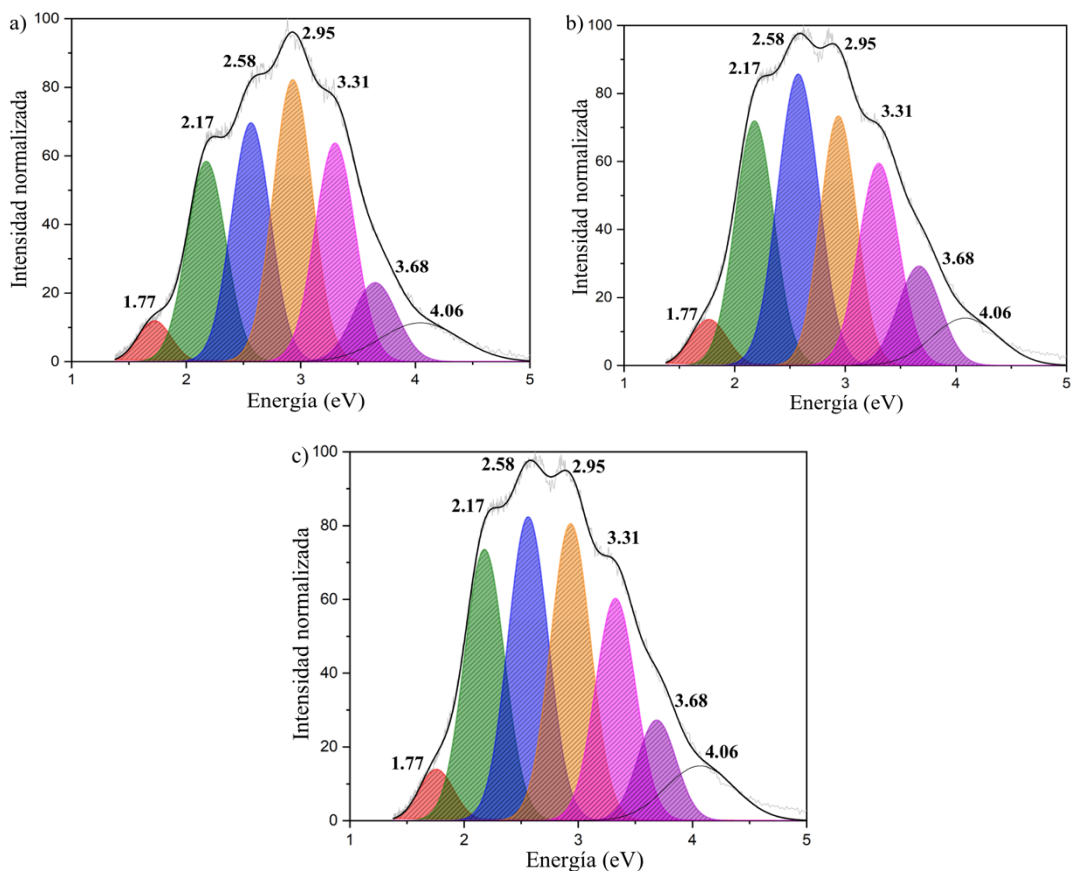


Figura 32. Espectros de CL en el rango visible de las muestras (a) UB, (b) MS y (c) MST.

## V.2.- Intercambio iónico de Fe en nanocintas de HAp a distintos tiempos de reacción

En la [Tabla 10](#) se describen las condiciones experimentales en el proceso de intercambio iónico de Fe en nanocintas de HAp (*Fe-HAp*) para distintos tiempos (1, 12, 24, 36 y 48 h) en una solución de intercambio de Fe (0.2 M). Para todos los experimentos se empleó una relación de 0.5g/dL y se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

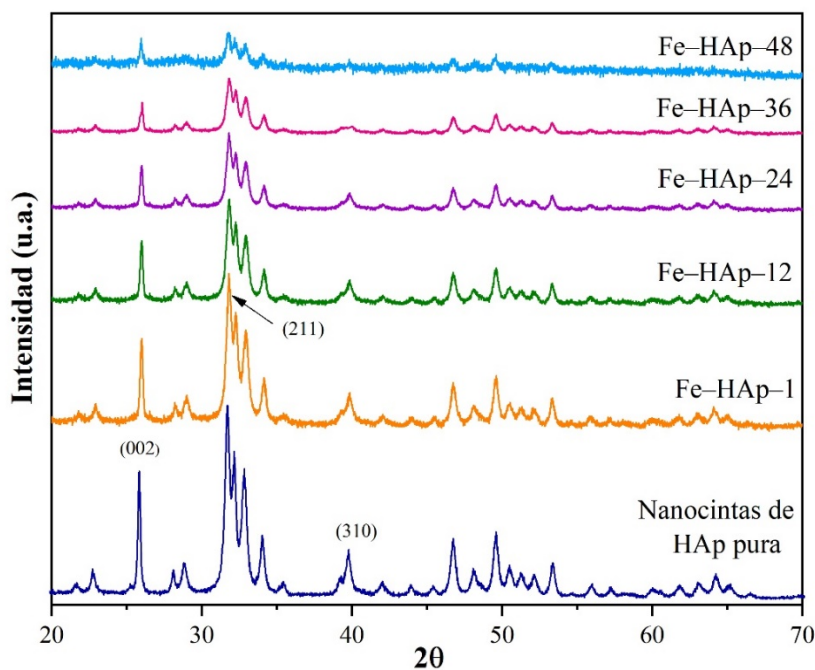
*Tabla 10. Condiciones experimentales para el intercambio iónico de Fe en nanocintas de HAp durante distintos tiempos.*

Muestra	Agitación	Temperatura (T)	Tiempo (t)	Color del polvo
Fe-HAp-1	Agitación magnética	Temperatura ambiente	1 h	amarillo claro
Fe-HAp-12			12 h	amarillo
Fe-HAp-24			24 h	amarillo
Fe-HAp-36			36 h	mostaza
Fe-HAp-48			48 h	mostaza

### V.2.1- Estructura cristalina

En base a un amplio análisis de XRD, así como el estudio a bajo ángulo de difracción, Kramer E. *et al.*, 2013 reportaron el efecto del intercambio iónico de Fe a distintos tiempos de reacción (1–24 h) para la hidroxiapatita. Demostraron de forma experimental, para el pico (211), que aparece a  $31.8^\circ$  en  $2\theta$ , la dependencia de la intensidad en función del tiempo de reacción. En los patrones de DRX, observaron una considerable disminución en la intensidad con el incremento del tiempo de reacción, así como un leve ensanchamiento y desplazamiento en  $2\theta$  de dicho pico de difracción característico de la HAp. Los difractogramas obtenidos por DRX para las nanocintas de HAp de este trabajo de tesis, sometidas a intercambio iónico de Fe, bajo agitación magnética y a distintos tiempos de reacción (1–48 h), se presentan en la [Figura 33](#). Los picos que componen a los patrones de DRX tienen concordancia con la estructura hexagonal de la HAp y se observan señales para ángulos de Bragg mayores a los  $60^\circ$ , por lo que no se trata de la fase única de Ca-D HAp. Además, se anexa como referencia el patrón de DRX de las nanocintas de HAp pura, las cuales presentan una estructura cristalina hexagonal. En el caso de las muestras sometidas a intercambio iónico de Fe (*Fe-HAp*) no se hace notable la presencia de otros picos de difracción más que aquellos atribuidos a la HAp. Por lo tanto, no se declara otra fase a causa del procedimiento de intercambio iónico. Así mismo, de acuerdo con lo reportado por Kramer E. *et al.*, 2013 y respecto al difractograma de las nanocintas de HAp pura, se aprecia una

considerable disminución de la intensidad del pico (211) en relación al incremento del tiempo de intercambio iónico, efecto que también se observa en los picos (002) y (310) situados a  $25.88^\circ$  y  $39.81^\circ$  en  $2\theta$ , respectivamente. Además, el patrón de difracción de la muestra *Fe-HAp-48* es muy ruidoso y se han ensanchado los picos, posiblemente a causa de distorsiones en la red. Todo lo anterior sugiere que, conforme se incrementa el tiempo de reacción, se obtiene mayor concentración de Fe en las nanocintas de HAp y por lo tanto disminuye la calidad cristalina de las muestras.



*Figura 33. Patrones de difracción de las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Fe mediante agitación magnética durante distintos tiempos (1, 12, 24, 36 y 48 h)*

### V.2.2.- Composición elemental

En la [Tabla 11](#) se despliega el análisis cuantitativo por EDS que confirma la presencia de Fe en las muestras debido al intercambio iónico. Esta tabla también expresa la relación atómica Ca/P así como la relación atómica (Ca+M)/P, donde M representa el metal de intercambio en la red de HAp. De igual forma, se especifica la fracción de átomos de Fe por cada átomo de Ca obtenido para intercambios iónicos a 1, 12, 24, 36 y 48 h.

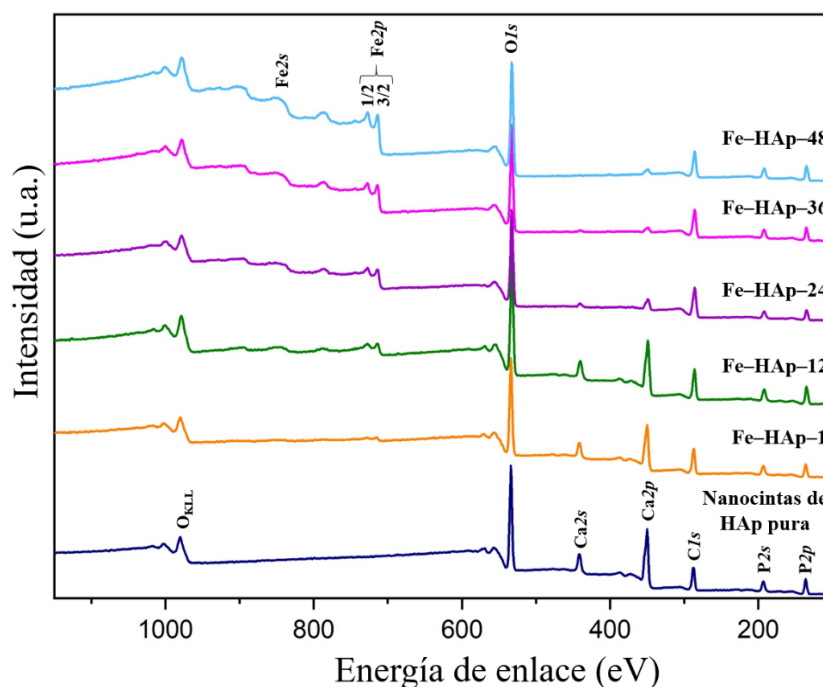
*Tabla 11. Análisis cuantitativo por EDS de las muestras sometidas a intercambio iónico de Fe a distintos tiempos.*

Muestra	Tiempo de reacción (h)	Elemento	Porcentaje atómico (%)	Relación atómica Ca/P	Relación atómica (Ca+Fe)/P	Relación atómica Fe/Ca
Fe-HAp-1	1 h	O P Ca <b>Fe</b>	66.71 13.52 19.01 <b>0.76</b>	1.406	1.462	0.039
Fe-HAp-12	12 h	O P Ca <b>Fe</b>	67.16 13.54 17.11 <b>2.19</b>	1.263	1.425	0.127
Fe-HAp-24	24 h	O P Ca <b>Fe</b>	67.20 13.56 15.08 <b>4.16</b>	1.112	1.418	0.275
Fe-HAp-36	36 h	O P Ca <b>Fe</b>	67.19 13.57 12.01 <b>7.23</b>	0.885	1.417	0.601
Fe-HAp-48	48 h	O P Ca <b>Fe</b>	67.24 13.58 7.13 <b>12.05</b>	0.525	1.412	1.690

Los porcentajes atómicos expresados en la [Tabla 11](#) revelan una mayor concentración de Fe conforme al incremento del tiempo de intercambio iónico. Por otra parte, Yan L. *et al.*, 2009 reportaron que para muestras de *Fe-HAp* la relación atómica Ca/P disminuye, mientras que la relación M/Ca aumenta con el incremento de la concentración inicial de iones del metal M; lo que indica que un mayor número de iones Ca son reemplazados en la red de HAp. También, en la [Tabla 11](#) se distingue el incremento en el porcentaje atómico de Fe presente en las nanocintas de HAp conforme disminuye la relación atómica Ca/P, por lo que es posible estimar que, con el incremento del tiempo de intercambio iónico, se ha reemplazado mayor número de iones de Ca en las nanocintas de HAp. Lo anterior se puede confirmar debido al incremento de la relación Fe/Ca con el tiempo de intercambio iónico.

Debido a que XPS es una técnica superficial que brinda información sobre la composición química, relación atómica, enlaces y estado químico de los elementos presentes en las muestras de interés, se ha empleado por varios grupos de investigación para estudiar

el efecto del Fe en la red de la HAp. Así, se ha reportado que los espectros XPS de la señal Fe 2p, adquiridos para muestras de *Fe-HAp*, revelan una energía de enlace de 712.8 eV para el Fe 2p<sub>3/2</sub>; indicando que predomina el Fe enlazado a grupos fosfato (Kramer E. *et al.*, 2012). Asimismo, Sheikh L. *et al.*, 2018 reportaron energías de enlace entre 710–713 eV para la señal de Fe 2p<sub>3/2</sub>, así como una diferencia de energía entre los subpicos de fotoemisión Fe 2p<sub>1/2</sub> y Fe 2p<sub>3/2</sub> de aproximadamente 13.5 eV, asociada a la presencia de la especie Fe<sup>3+</sup> en la HAp.



*Figura 34. Espectros XPS de las nanocintas de HAp y de las muestras sometidas a intercambio iónico de Fe mediante agitación magnética durante distintos tiempos (1, 12, 24, 36 y 48 h).*

En los espectros XPS de baja resolución obtenidos para las muestras *Fe-HAp* de este trabajo de tesis [Figura 34] se muestran las señales de Fe, Ca, P y O, mismas que aparecen en la muestra de nanocintas de HAp pura (a excepción del Fe) usada como referencia. Una inmediata observación de estos resultados reside en que la intensidad del pico Fe2p incrementa con el tiempo del intercambio y que disminuye la intensidad de la señal Ca2p.

De acuerdo con los porcentajes atómicos presentados en la Tabla 12 se confirma tanto el incremento de la concentración de Fe como el decremento en la concentración de Ca con el aumento en el tiempo de intercambio iónico en la HAp, lo que genera a la vez un efecto en la reducción en la relación Ca/P respecto al valor esperado para la HAp estequiométrica.

*Tabla 12. Análisis cuantitativo por XPS de las muestras sometidas a intercambio iónico de Fe a distintos tiempos.*

Muestra	Tiempo de reacción (h)	Elemento	Porcentaje atómico (%)	Relación atómica Ca/P	Relación atómica (Ca+Fe)/P	Relación atómica Fe/Ca
Fe-HAp-1	1 h	O P Ca <b>Fe</b>	58.65 19.03 21.35 <b>0.97</b>	1.12	1.17	0.045
Fe-HAp-12	12 h	O P Ca <b>Fe</b>	58.19 18.93 19.17 <b>3.65</b>	1.012	1.205	0.197
Fe-HAp-24	24 h	O P Ca <b>Fe</b>	61.47 15.08 15.86 <b>7.59</b>	1.051	1.555	0.478
Fe-HAp-36	36 h	O P Ca <b>Fe</b>	60.23 18.74 11.29 <b>9.74</b>	0.602	1.122	0.862
Fe-HAp-48	48 h	O P Ca <b>Fe</b>	60.11 18.58 8.92 <b>12.39</b>	0.480	1.146	1.389

De forma comparativa con los resultados obtenidos a través de EDS (ver [Tabla 11](#)) y considerando que la técnica XPS es superficial, se puede concluir que el Fe presenta una mayor concentración en la superficie de las nanocintas respecto al bulto. Partiendo del hecho de que las nanocintas de HAp pura utilizadas para llevar a cabo el intercambio iónico de Fe son deficientes en calcio, y por tanto, presentan  $V_{Ca}$ , al momento de estar dispersas en la solución de intercambio, es posible que los cationes de Fe ocupen los sitios vacantes de los iones  $Ca^{2+}$  (II), ya que como se ha dicho son los que ofrecen un mayor espacio en volumen, favoreciendo con ello el intercambio iónico en la superficie de las nanocintas.

Por otro parte, debido a que la posición, así como la separación de los picos de fotoemisión son importantes para determinar el estado químico de los elementos en una muestra, se ha realizado esta medición para conocer el estado de oxidación del Fe presente en las muestras de Fe-HAp.

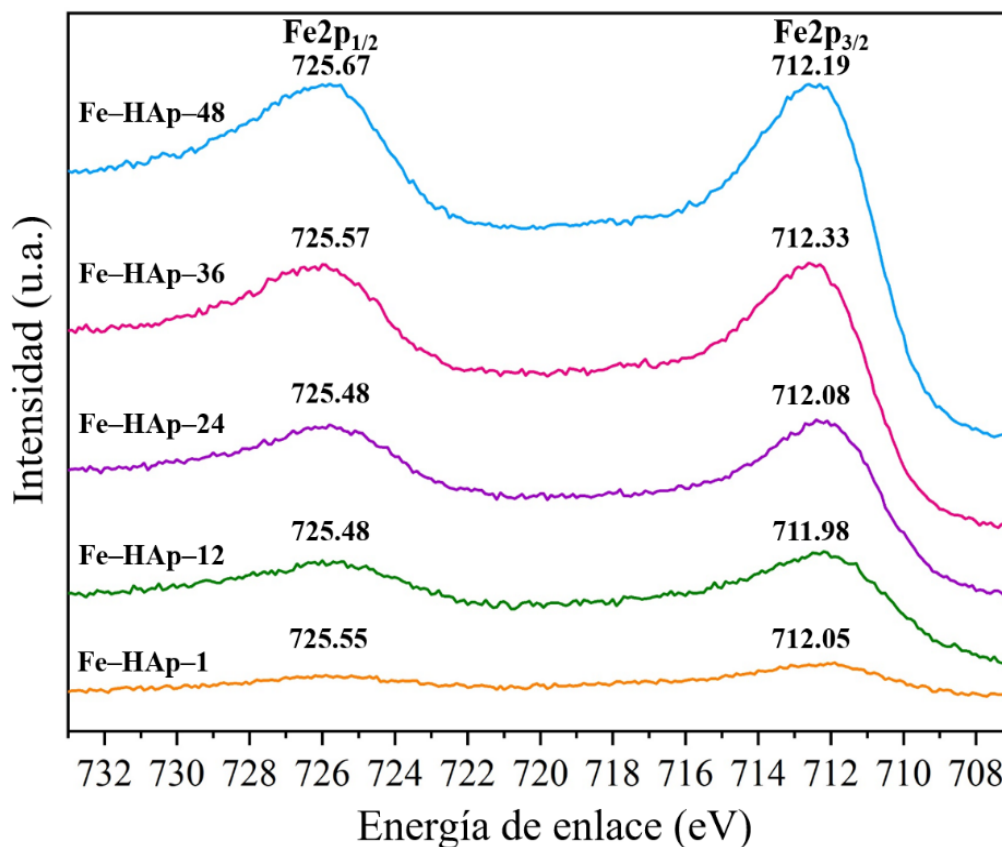
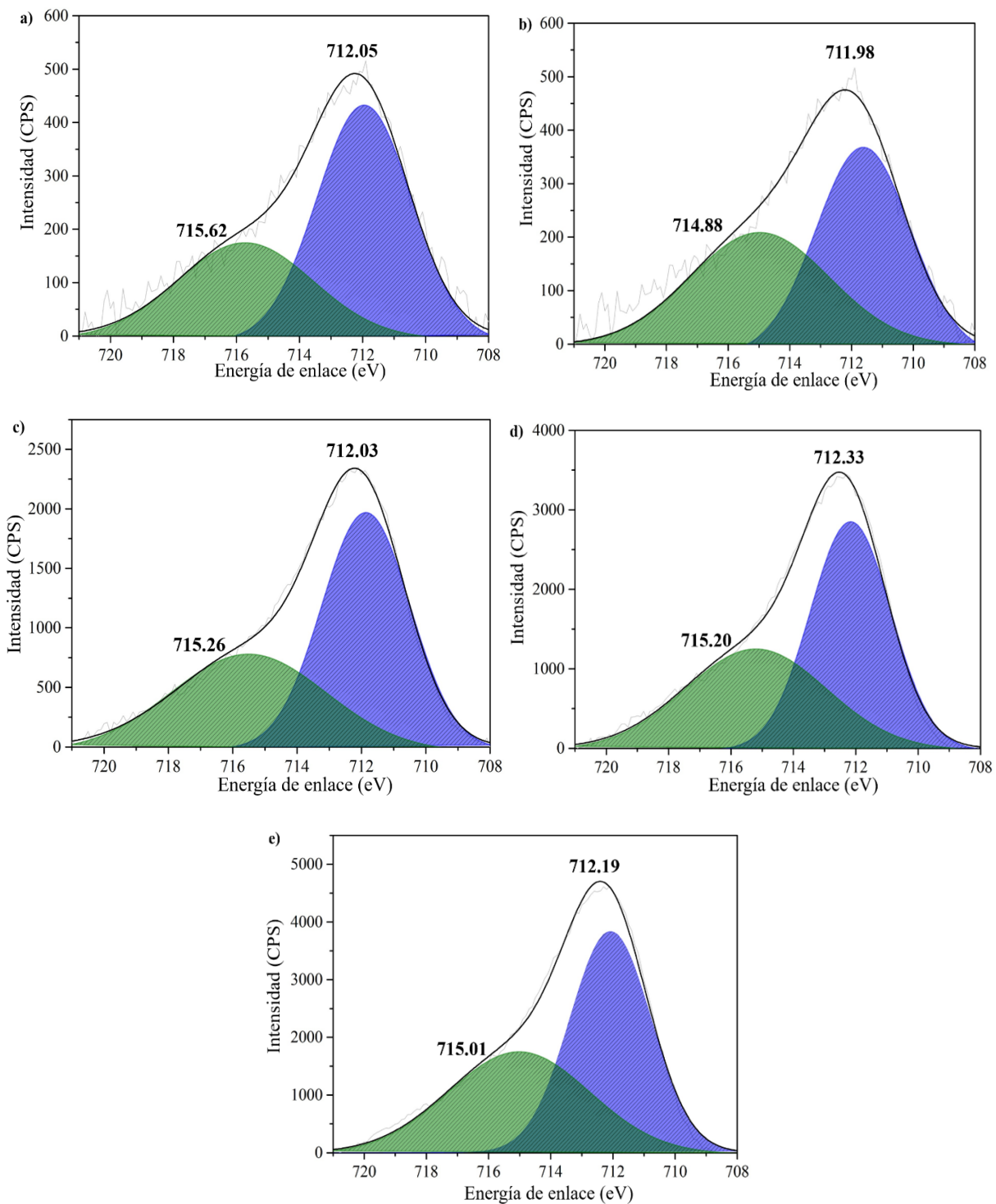


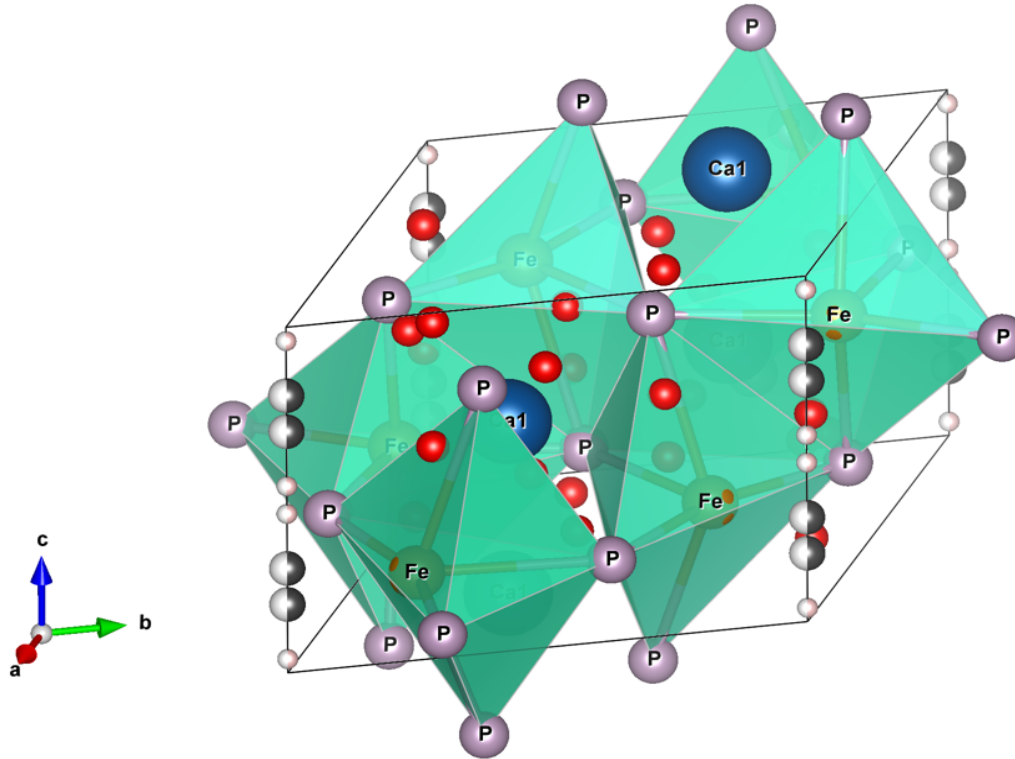
Figura 35. Espectros XPS de alta resolución para el Fe 2p presente en las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Fe mediante agitación magnética durante distintos tiempos (1, 12, 24, 36 y 48 h).

En la Figura 35 se presentan los espectros de alta resolución de la señal Fe2p obtenidos por XPS para las muestras de Fe-HAp. Es posible apreciar que, para todas las muestras, la diferencia energética entre los picos Fe 2p<sub>1/2</sub> y Fe 2p<sub>3/2</sub> es de ~13.5 eV y que la señal Fe 2p<sub>3/2</sub> tiene una energía de enlace aproximadamente de 712 eV; lo que indica la presencia mayoritaria de la especie Fe<sup>3+</sup> (Kramer E. *et al.*, 2012). Adicionalmente, se presenta la deconvolución de la señal Fe2p<sub>3/2</sub> de dichas muestras, en las cuales destacan dos componentes para todos los casos (Figura 36). La primera centrada en 715 eV y la segunda en 712 eV, atribuidas al satélite del Fe<sup>3+</sup> y a enlaces FePO<sub>4</sub>, respectivamente (NISTdatabase, 2019). Además, debido a que la intensidad de esta última incrementa respecto al tiempo del intercambio de Fe en las nanocintas de HAp, se confirma que las especies Fe<sup>3+</sup> enlazadas a los grupos fosfato son predominantes en las muestras de Fe-HAp (Figura 37).



*Figura 36. Espectros XPS de alta resolución del Fe 2p<sub>3/2</sub> presente en las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Fe mediante agitación magnética durante (a) 1, (b) 12, (c) 24, (d) 36 y (e) 48 h.*





*Figura 37. Modelo cristalino de la HAp con iones de Fe ocupando los sitios Ca (II) y enlazados con los grupos fosfato.*

### V.2.1- Modos de vibración

Estudios de las propiedades ópticas de la HAp han mostrado la presencia de diversas bandas Raman bien definidas. Comúnmente en regiones de baja frecuencia se han observado los modos activos P—O de los iones  $(\text{PO}_4)^{3-}$  internos de la red de la HAp. A  $430 \text{ cm}^{-1}$  se sitúa el modo  $\nu_2$  de flexión simétrica y a  $600 \text{ cm}^{-1}$  la señal de flexión anti-simétrica  $\nu_4$  de los iones fosfato (Park *et al.* 2002). Además, en algunos casos se aprecia una débil señal a  $330 \text{ cm}^{-1}$  atribuida a la al modo de simetría  $E_1$  Ca—OH, relacionado a la traslación de iones de  $\text{Ca}^{2+}$  (Cuscó R. *et al.*, 1998 y Pedone *et al.* 2007). En regiones de altas frecuencias aparece generalmente la banda Raman más intensa de la HAp a  $962 \text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al modo  $\nu_1$  de tensión simétrica y a  $1050 \text{ cm}^{-1}$  el modo  $\nu_3$  de tensión anti-simétrica para los iones  $(\text{PO}_4)^{3-}$  (Antonakos A. *et al.*, 2007). Por otra parte, para muestras de HAp dopada con impurezas de Fe, se ha observado que los modos internos de vibración de los grupos  $(\text{PO}_4)^{3-}$  tetraédricos presentan un ensanchamiento de las bandas en los espectros Raman así como una notable disminución en intensidad en relación a la concentración de impurezas.

Adicionalmente, los modos  $\nu_3$  se amortiguan y amplían debido al desorden introducido por la sustitución de Fe (Antonakos A. *et al.*, 2017). Penel *et al.* 1998 reportaron la sensibilidad del modo  $\nu_3$  a las sustituciones, impurezas y al ambiente químico en la HAp.

En los espectros Raman adquiridos para las nanocintas de HAp (Figura 38) se aprecia una disminución en la intensidad de las señales atribuidas a los modos internos de vibración  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  y  $\nu_4$  de los grupos  $(\text{PO}_4)^{3-}$ , la cuál está relacionada con el tiempo de intercambio iónico y por ende a la concentración de Fe presente en las nanocintas. Además, se observa un ensanchamiento de la señal  $\nu_3$  a medida que incrementa el tiempo de intercambio iónico. Por lo que, al tratarse de un modo sensible a la sustitución, se corrobora el intercambio de iones  $\text{Fe}^{3+}$  en sitios Ca (II), los cuales se encuentran próximos a los grupos  $(\text{PO}_4)^{3-}$ . El modo Ca–OH aparece a  $332 \text{ cm}^{-1}$  independientemente de la concentración de impurezas en las nanocintas de HAp, inclusive para la muestra *Fe–HAp–48*. Debido a lo anterior se sugiere que se ha llevado a cabo el intercambio de iones de  $\text{Fe}^{3+}$  en sitios Ca (II) intercambio iónico sin afectar modos de baja frecuencia que envuelven a los átomos de Ca.

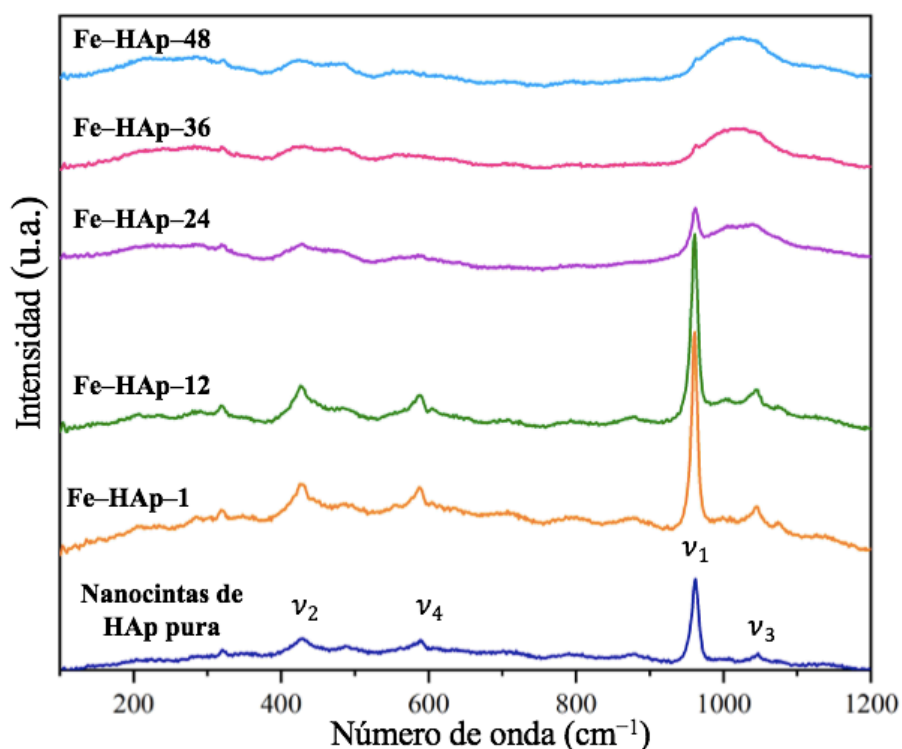
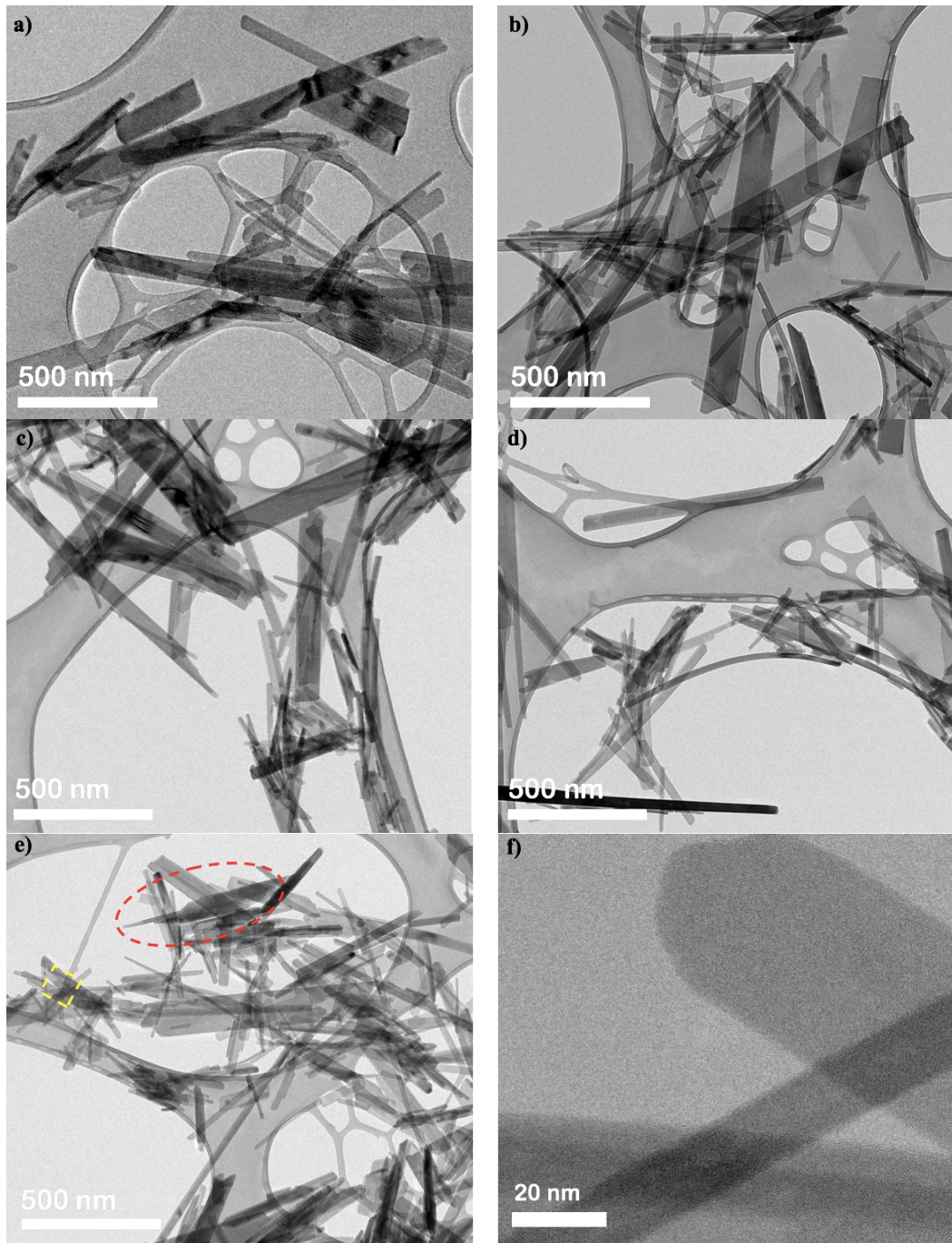


Figura 38. Espectros Raman de las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Fe mediante agitación magnética durante distintos tiempos (1, 12, 24, 36 y 48 h).

### V.2.3.- Morfología



*Figura 39. Imágenes panorámicas TEM de las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Fe por agitación magnética durante (a) 1, (b) 12, (c) 24, (d) 36 y (e) 48 h. (f) Nanocintas de la muestra Fe-HAp-48 vistas a altos aumentos.*

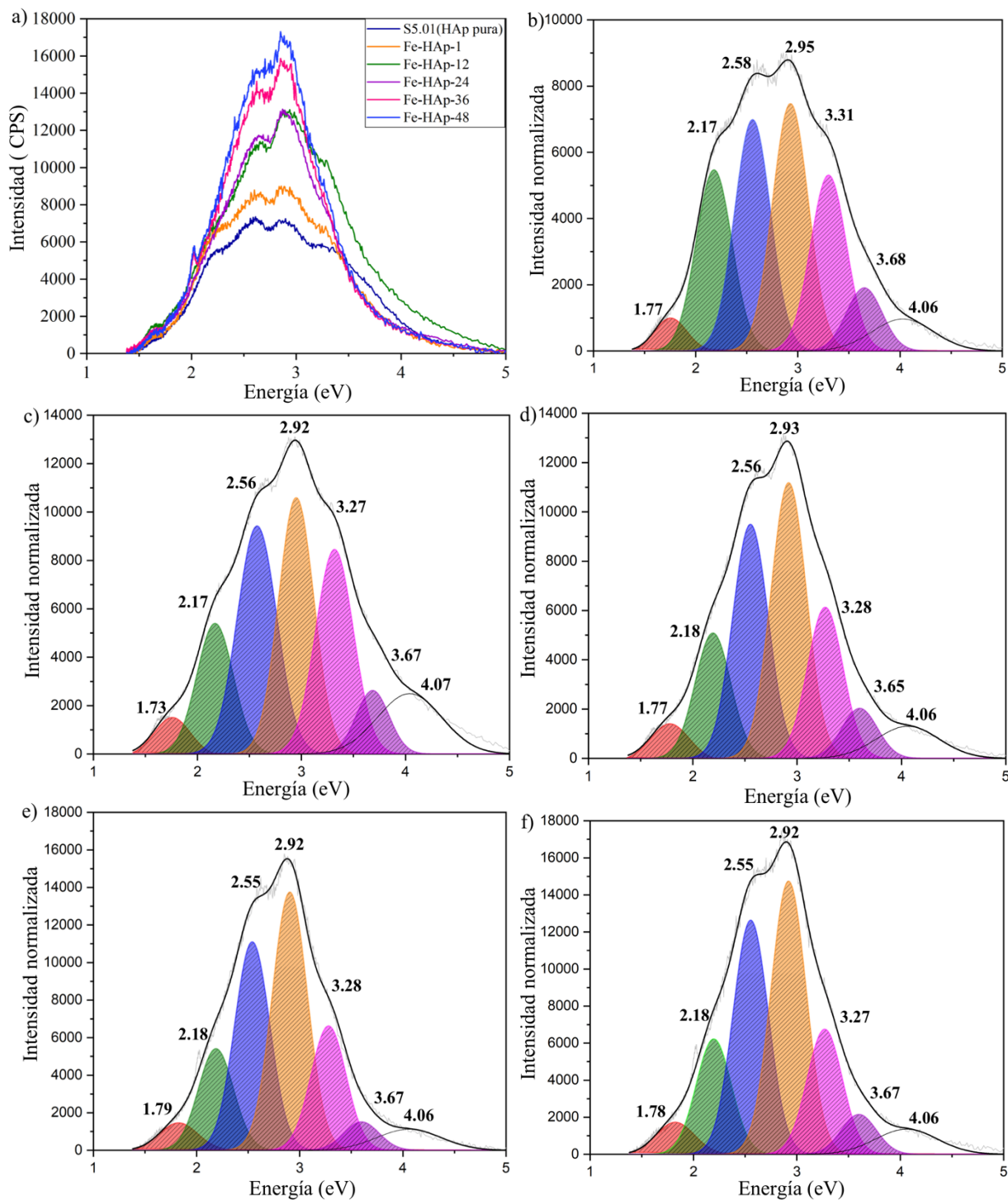
Las imágenes TEM de las muestras de *Fe-HAp* [Figura 39], sometidas a intercambio iónico de Fe, revelan una disminución en el tamaño de las nanocintas a causa del tiempo que fueron expuestas a la agitación magnética. En la muestra *Fe-HAp* [Figura 39(a)] se observan nanocintas con anchuras entre 10 y 100 nm, y longitudes entre 0.2 y 1  $\mu\text{m}$ , las cuales son las dimensiones observadas en las nanocintas de HAp pura que fueron punto de partida del intercambio iónico. Sin embargo, a medida que se incrementa el tiempo del intercambio iónico, las nanocintas se fracturaron haciéndose más pequeñas y delgadas [Figura 39(b-d)].

La Figura 39(e) corresponde a una imagen TEM panorámica de la muestra *Fe-HAp-48*, donde se aprecia que las nanocintas han disminuido considerablemente en tamaño, predominando aquellas con anchuras entre 10 y 50 nm, y longitudes entre 100 y 800 nm. En esta imagen destaca una nanocinta con una anchura de 150 nm aproximadamente (marcada con un óvalo) que se ha fracturado de un extremo, dando origen a nanocintas más pequeñas.

Debido a lo anterior, se confirma el efecto de la agitación magnética en la obtención de nanocintas más pequeñas al momento de realizar el intercambio iónico, es decir, la fractura de las nanocintas. Además, en la Figura 39(f) se presenta una magnificación de la zona delimitada con un recuadro de la Figura 39(e), donde se observan algunas nanocintas a altos aumentos y no es apreciable algún cambio en la superficie o en sus bordes por efecto del intercambio iónico de Fe.

#### V.2.4.- Luminiscencia

En los espectros de CL adquiridos para las muestras *Fe-HAp* de este trabajo, es notorio el incremento en la luminiscencia de las muestras sometidas a intercambio iónico de Fe, respecto a la muestra de nanocintas de HAp pura [Figura 40(a)]. El espectro CL de la muestra *Fe-HAp-1* [Figura 40(b)] es semejante al obtenido para las de nanocintas de HAp [ver Figura 40(b)] y aparecen las mismas componentes centradas en 1.77, 2.17, 2.58, 2.95, 3.31, 3.68 y 4.06 eV. Por lo que la baja concentración de Fe obtenida en el intercambio iónico de 1 h no modificó la luminiscencia de la muestra. Sin embargo, es posible observar que dichas componentes sufren un pequeño desplazamiento para las muestras de HAp con intercambio iónico de Fe durante 12, 24, 36 y 48 h [Figura 40(c-f)].

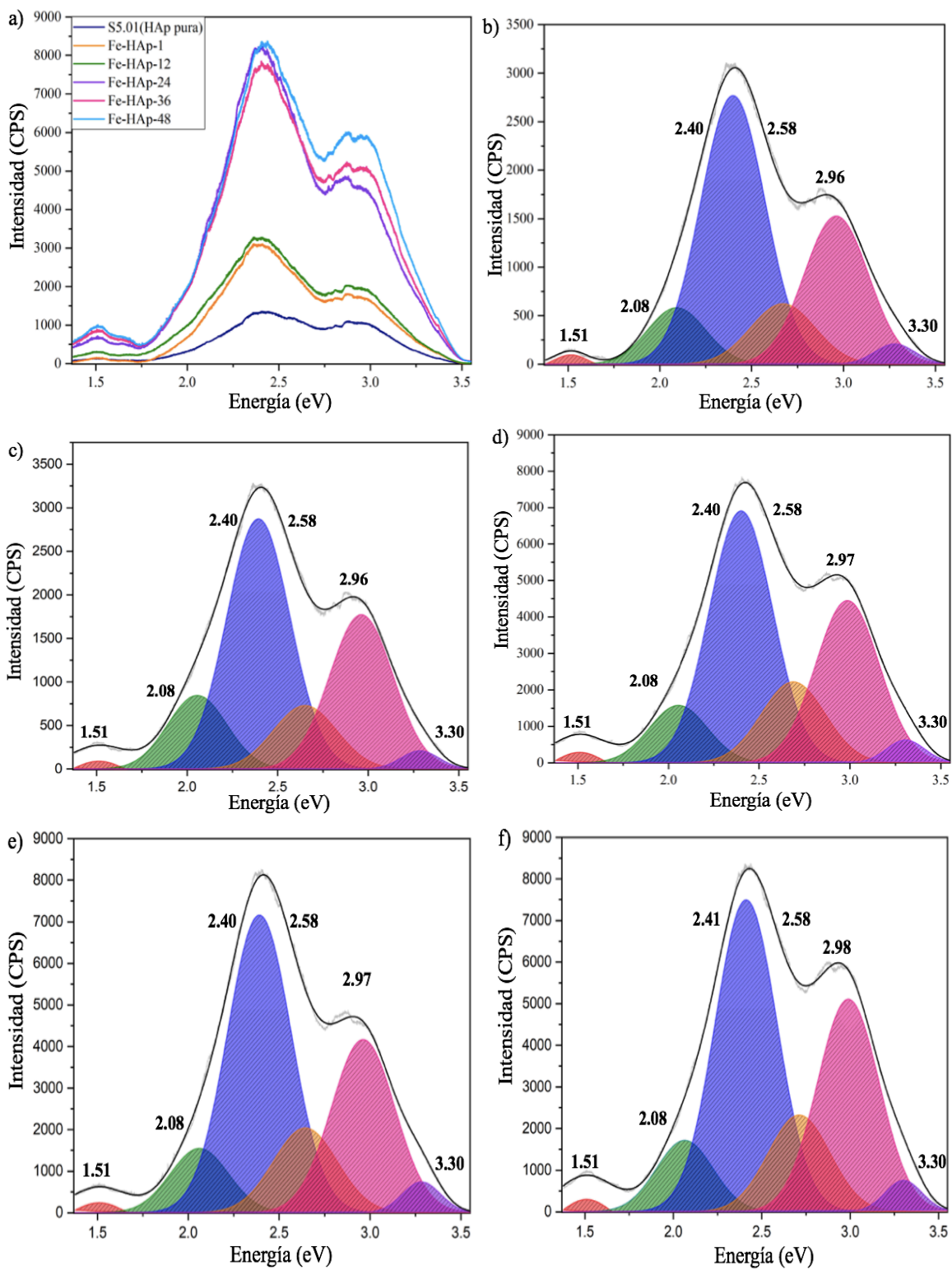


**Figura 40.** (a) Espectros CL de las muestras Fe-HAp. Deconvolución de los espectros CL de las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Fe por agitación magnética durante (b) 1, (c) 12, (d) 24, (e) 36 y (f) 48 h.

A partir de la muestra *Fe-HAp-12* [Figura 40(c)] destaca la componente de emisión centrada en 2.92 eV, atribuida a defectos tipo  $V_{OH}$  (Bystrov A. *et al.*, 2015); así como la disminución de la emisión centrada en 2.17 eV, la cual se atribuye a  $V_{Ca}$  en los grupos fosfato de la HAp (Machado, T. *et al.*, 2018). En el espectro de CL de la muestra *Fe-HAp-48* [Figura 40(f)] se observa un incremento considerable en la intensidad de la emisión pancromática, revelando 1700 cps para la componente principal centrada en 2.92 eV, además de un decremento de la emisión centrada en 2.18 eV, respecto a las muestras con tiempos de intercambio de 1, 12 y 24 h [Figuras 40(b)-(d)].

Debido a lo anterior y de acuerdo con el análisis de composición, se sugiere que la presencia de Fe en la red cristalina de las HAp promueve el incremento de la CL atribuida a defectos tipo  $V_{OH}$  y  $V_O$  asignados a las componentes 2.92 y 2.55 eV, respectivamente; además de la disminución de defectos tipo  $V_{Ca}$ , asignados a la componente de 2.18 eV. Esta generación de vacantes de grupos hidroxilo y O posiblemente son generados por efectos de compensación de carga durante la sustitución de iones trivalentes de  $Fe^{3+}$  por iones divalentes de  $Ca^{2+}$ . Por lo tanto, se propone que el intercambio de  $Fe^{3+}$  en sitios Ca (II) puede generar vacancias tipo  $V_{OH}$  y  $V_O$  en las nanocintas de HAp, lo cual concuerda con lo reportado por Jiang M. *et al.*, 2002. Así mismo, se infiere que, debido al incremento de la concentración de Fe, se ha realizado un mayor número de intercambios de  $Fe^{3+}$  en sitios  $Ca^{2+}$  para mayores tiempos de intercambio iónico, ocasionando una disminución en la emisión atribuida a vacancias tipo  $V_{Ca}$  para las muestras *Fe-HAp-36* y *Fe-HAp-48*.

Por otro lado, en los espectros de PL obtenidos para las muestras *Fe-HAp* (Figura 41) es notorio el incremento en las intensidades relativas respecto al tiempo de intercambio iónico, al igual que lo observado mediante los espectros de CL. Además, las deconvoluciones realizadas para cada uno de los distintos tiempos de intercambio iónico de Fe muestran las mismas componentes observadas para las nanocintas de HAp. Por lo que el intercambio de  $Fe^{3+}$  en sitios Ca (II) no genera la formación de otra componente de emisión de PL. Anteriormente se ha mencionado que la componente de 2.95 eV ha sido atribuida a  $V_{OH}$  en la HAp, mientras que las componentes centradas en 2.17, 2.41 y 2.58 eV se han asociado por Machado, T. *et al.*, 2018 a defectos ubicados en el bulto tales como  $V_{Ca}$ , defectos intersticiales y distorsiones en los grupos fosfato. Adicionalmente, la componente centrada en 3.68 eV se atribuye también a defectos tipo  $V_{OH}$  por (Bystrov A. *et al.*, 2015).



*Figura 41. (a) Espectros PL de las muestras Fe-HAp. Deconvolución de los espectros PL de las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Fe por agitación magnética durante (b) 1, (c) 12, (d) 24, (e) 36 y (f) 48 h.*

En este caso, la componente centrada en 2.58 eV aparece tanto en los espectros de CL como en los de PL y en éstos últimos presenta un incremento en intensidad respecto al tiempo de intercambio iónico. Mediante la relación atómica Ca/P obtenida por XPS se confirmó la formación de  $V_{Ca}$  en las nanocintas de HAp debido al incremento de la concentración de impurezas de Fe, por lo que es posible atribuir la emisión de 2.58 eV de PL a las  $V_{Ca}$  en la superficie de las nanocintas de HAp.

### V.2.5.-Propiedades magnéticas

Como ya se mencionó anteriormente, la HAp pura es diamagnética y algunos autores han reportado la obtención de hidroxiapatita magnética mediante sustituciones catiónicas. Dichos autores han evaluado el efecto del intercambio iónico de Fe en las propiedades magnéticas de la HAp llevado a cabo mediciones magnéticas a distintos campos aplicados. Yan L. *et al.*, 2009) reportaron que para muestras de Fe–HAp la magnetización se incrementa linealmente con el campo externo aplicado. Las muestras con un 10, 15 y 20 % Fe presentan un comportamiento paramagnético y una susceptibilidad magnética de  $4.4 \times 10^{-6}$ ,  $7.5 \times 10^{-6}$  y  $1.0 \times 10^{-5}$   $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{Oe}^{-1}$ , respectivamente.

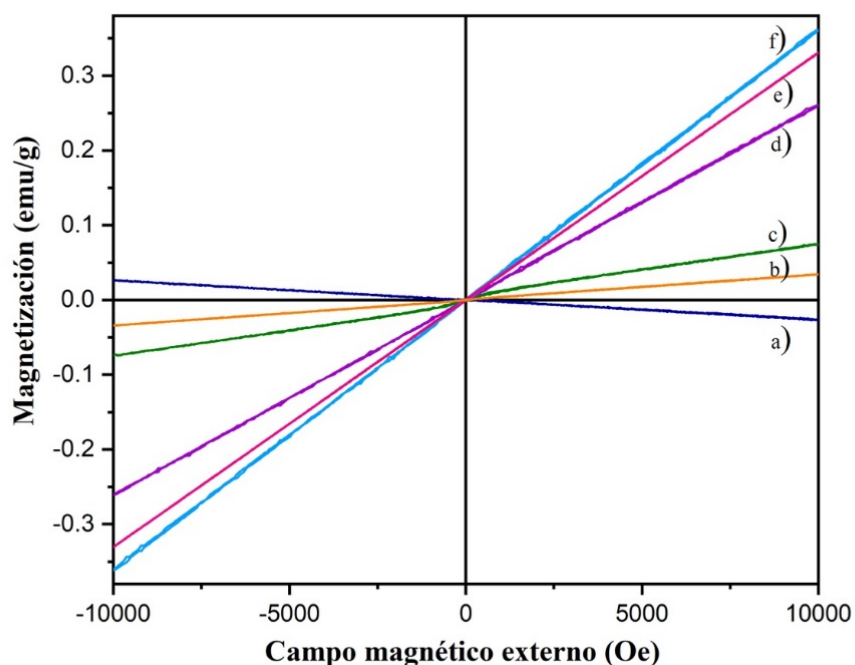
Asimismo, Sheikh L. *et al.*, 2018 estudiaron el efecto de la incorporación de Fe en nanopartículas de HAp. Las curvas M vs H obtenidas para estas muestras corresponden a lazos de histéresis muy delgados, con una magnetización de saturación ( $M_s$ ) y baja coercitividad ( $H_c$ ) característicos de un comportamiento superparamagnético. Ambos autores afirman que con el incremento de la concentración de Fe incrementa la magnetización en la HAp. Kolhatkar A.G. *et al.*, 2013 reportaron que el magnetismo en cualquier nanomaterial depende ampliamente del tamaño, forma y concentración de impurezas (Kolhatkar A.G. *et al.*, 2013). Sin embargo, el origen del magnetismo en la HAp dopada con impurezas magnéticas no ha sido bien entendido ni reportado.

Las curvas M vs H de las muestras de Fe–HAp (Figura 42) de este trabajo revelan el incremento lineal de la magnetización respecto al campo aplicado al llevar a cabo la medición; mostrando valores mayores de magnetización con el incremento del tiempo de intercambio iónico. Por ende, la magnetización de las muestras depende de la concentración de Fe. La línea (a) corresponde a la curva de magnetización de la HAp pura sintetizada en este trabajo, la cual fue utilizada para llevar a cabo el intercambio iónico. Como se ha mencionado en el [Capítulo IV](#), las nanocintas de HAp pura presentan un comportamiento



diamagnético con una magnetización de  $M = -0.026$  emu/g para un campo aplicado de 10,000 Oe, es decir, una susceptibilidad magnética de  $\chi = -2.6 \times 10^{-6}$  emu/g·Oe. En contraste, las líneas b)–f) en la [Figura 42](#) corresponden a las curvas M vs H de las muestras de Fe–HAp, las cuales claramente exhiben un comportamiento paramagnético, es decir, poseen una magnetización a lo largo de la dirección del campo magnético aplicado, con una susceptibilidad magnética que aumenta con la concentración del Fe presente en la HAp.

Adicionalmente, en la [Tabla 13](#) se describen los valores de magnetización y susceptibilidad magnética de las muestras de Fe–HAp respecto al porcentaje atómico de Fe obtenido por EDS. La muestra Fe–HAp–1 presenta una baja magnetización (0.033 emu/g), sin embargo, es de gran interés que a pesar del bajo porcentaje atómico de Fe (0.76%), adquirido por EDS, este basta para obtener un comportamiento paramagnético en las nanocintas de HAp.



*Figura 42. Gráfica M vs H de las muestras de Fe-HAp. (a) Nanocintas de HAp pura que exhiben un comportamiento diamagnético. Muestras de nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Fe mediante agitación magnética durante tiempos de (b) 1, (c) 12, (d) 24, (e) 36 y (f) 48 h, mostrando un comportamiento paramagnético.*

Así mismo, en estos resultados se aprecia que, a partir de un tiempo de intercambio iónico de 24 h, con un porcentaje atómico de Fe mayor a 4%, la magnetización de las nanocintas de HAp aumenta considerablemente [curvas d)–f) en [Figura 42](#)].

Tabla 13. Magnetización y susceptibilidad magnética de las muestras de Fe-HAp.

Muestra	Tiempo de reacción (h)	Porcentaje atómico de Fe (%)	Magnetización, M (emu/g) a 10000 Oe	Susceptibilidad magnética, $\chi$ (emu/g•Oe)
Fe-HAp-1	1 h	0.76	0.033	$3.3 \times 10^{-6}$
Fe-HAp-12	12 h	2.19	0.07	$7 \times 10^{-6}$
Fe-HAp-24	24 h	4.16	0.26	$2.6 \times 10^{-5}$
Fe-HAp-36	36 h	7.23	0.33	$3.3 \times 10^{-5}$
Fe-HAp-48	48 h	12.05	0.36	$3.6 \times 10^{-5}$

Así mismo, en estos resultados se aprecia que, a partir de un tiempo de intercambio iónico de 24 h, con un porcentaje atómico de Fe mayor a 4%, la magnetización de las nanocintas de HAp aumenta considerablemente [curvas d)-f) en Figura 42].

Este incremento en la magnetización se mantiene en las nanocintas con intercambio iónico de Fe a un tiempo de reacción de 24 h HAp [Figura 42(e)]. Finalmente, se aprecia una  $M=0.36$  emu/g aplicando un campo magnético de 10,000 Oe a la muestra de nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico durante 48 h [Figura 42(f)]. Adicionalmente, en la Figura 43 se presenta el incremento de la susceptibilidad magnética de las muestras de Fe-HAp respecto al porcentaje atómico de Fe.

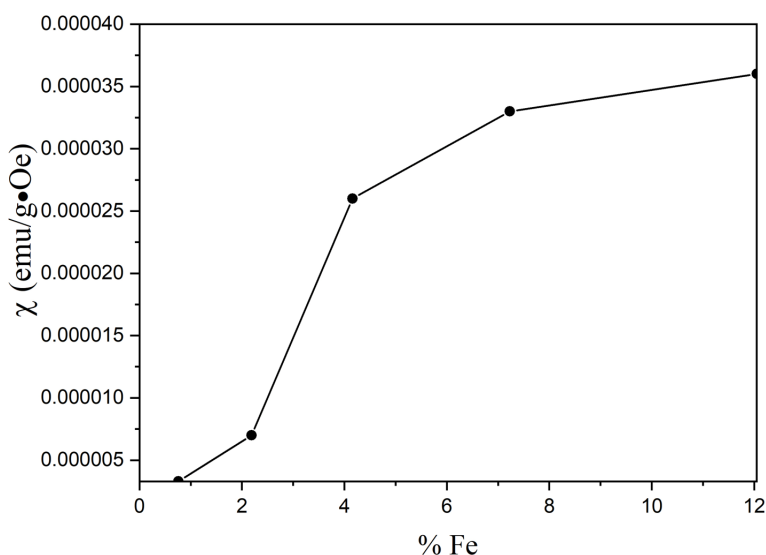


Figura 43. Gráfica que muestra la dependencia de la susceptibilidad magnética respecto al porcentaje atómico de Fe presente en las muestras de Fe-HAp.

# CAPÍTULO VI

## INTERCAMBIO IÓNICO DE CROMO EN NANOCINTAS DE HIDROXIAPATITA

En este capítulo se presentan los resultados referentes a la caracterización estructural, morfológica, de composición, modos de vibración, luminiscencia y propiedades magnéticas de las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Cr (*Cr-HAp*).

Para dichas muestras se llevó a cabo la misma metodología empleada para las muestras de *Fe-HAp*, es decir, para el intercambio iónico se agregaron las nanocintas de HAp en la solución de intercambio de Cr (0.2 M) en una relación de 0.5 g/dL, a distintos tiempos de intercambio iónico (1, 12, 24, 36 y 48 h), bajo agitación magnética constante (330 rev/min) y a temperatura ambiente. En la [Tabla 14](#) se detallan las condiciones experimentales tomadas en cuenta en la preparación de las muestras de *Cr-HAp*.

*Tabla 14. Condiciones experimentales para el intercambio iónico de Cr en nanocintas de HAp durante distintos tiempos.*

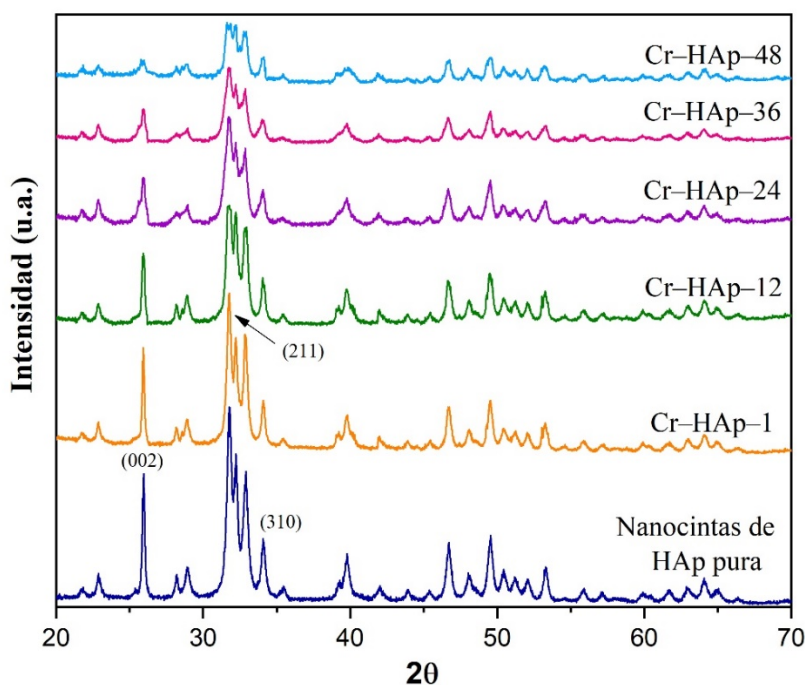
Muestra	Agitación	Temperatura (T)	Tiempo (t)	Color del polvo
Cr-HAp-1	Agitación magnética	Temperatura ambiente	1 h	azul celeste
Cr-HAp-12			12 h	azul
Cr-HAp-24			24 h	azul verde
Cr-HAp-36			36 h	azul verde
Cr-HAp-48			48 h	azul verde

### VI.1- Estructura cristalina

Dentro del estudio de la deformación de la red de la HAp a causa de diversas sustituciones catiónicas, Sallam S.M. *et al.*, 2012 reportaron el efecto del Cr<sup>3+</sup> en la obtención de Ca-D HAp. Los patrones de XRD de estas muestras son similares a los de la hidroxiapatita hexagonal y no se detectan picos extra que puedan ser atribuidos al cromo. Únicamente se

observa una disminución en la intensidad relativa de los picos de difracción en relación con la concentración de Cr.

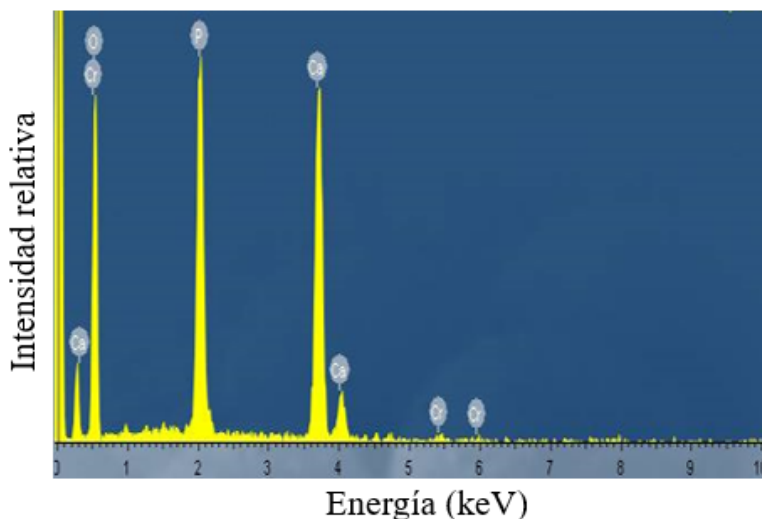
En la [Figura 44](#) se presentan los difractogramas obtenidos por XRD para las muestras de *Cr-HAp* de este trabajo de tesis. Es posible observar que los picos que conforman a los patrones de XRD tienen concordancia con la estructura hexagonal del patrón de referencia de las nanocintas de HAp pura y no se presentan picos ajenos a la estructura de la HAp. Así mismo, se observan señales para ángulos de Bragg mayores a los  $60^\circ$ , por lo que no se declara una fase única de Ca-D HAp, sin embargo, existe un decremento en la intensidad de estas señales respecto al tiempo de intercambio iónico de Cr, lo que sugiere una disminución en la concentración de Ca en las nanocintas conforme aumenta el tiempo de intercambio iónico. Al igual que para las muestras de *Fe-HAp*, se aprecia una considerable disminución de la intensidad relativa de los picos (211), (002) y (310) situados a  $31.8^\circ$ ,  $25.88^\circ$  y  $39.81^\circ$  en  $2\theta$ , respectivamente, conforme se incrementa el tiempo de intercambio iónico de Cr. Por lo que, a mayor tiempo de reacción, se obtiene mayor concentración de Cr en las nanocintas de HAp y por lo tanto, una disminución en la calidad cristalina de las muestras.



[Figura 44](#). Patrones de difracción de las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Cr mediante agitación magnética durante distintos tiempos (1, 12, 24, 36 y 48 h).

## VI.2.- Composición elemental

En la [Figura 45](#) se presenta un espectro de composición elemental típico adquirido por la técnica de Espectroscopía de Energía Dispersiva para las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Cr.



*Figura 45. Espectro de composición elemental típico obtenido por EDS para las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Cr.*

El análisis cuantitativo por EDS de la [Tabla 15](#), realizado para las muestras de *Cr-HAp*, confirma la presencia de Cr en las nanocintas de HAp a causa del intercambio iónico. El porcentaje atómico de Cr expresado en la [Tabla 15](#) aumenta conforme se incrementa el tiempo de intercambio, al igual que la relación Cr/Ca, la cual expresa la fracción de átomos de Cr por cada átomo de Ca en las nanocintas de HAp.

Así mismo, es notoria la disminución de la relación estequiométrica Ca/P respecto al tiempo de intercambio iónico, lo que concuerda con los difractogramas obtenidos por DRX. Debido a lo anterior, es posible confirmar que conforme se incrementa el tiempo de intercambio iónico, se obtiene mayor concentración de cromo en las nanocintas de HAp, promoviendo con ello deficiencia en Ca. Cabe destacar que el porcentaje atómico de Cr en las nanocintas de HAp, respecto al tiempo de intercambio iónico, es menor en comparación a los valores obtenidos para las muestras sometidas a intercambio iónico de Fe ([Tabla 12](#)).

Tabla 15. Análisis cuantitativo por EDS de las muestras sometidas a intercambio iónico de Cr a distintos tiempos de reacción.

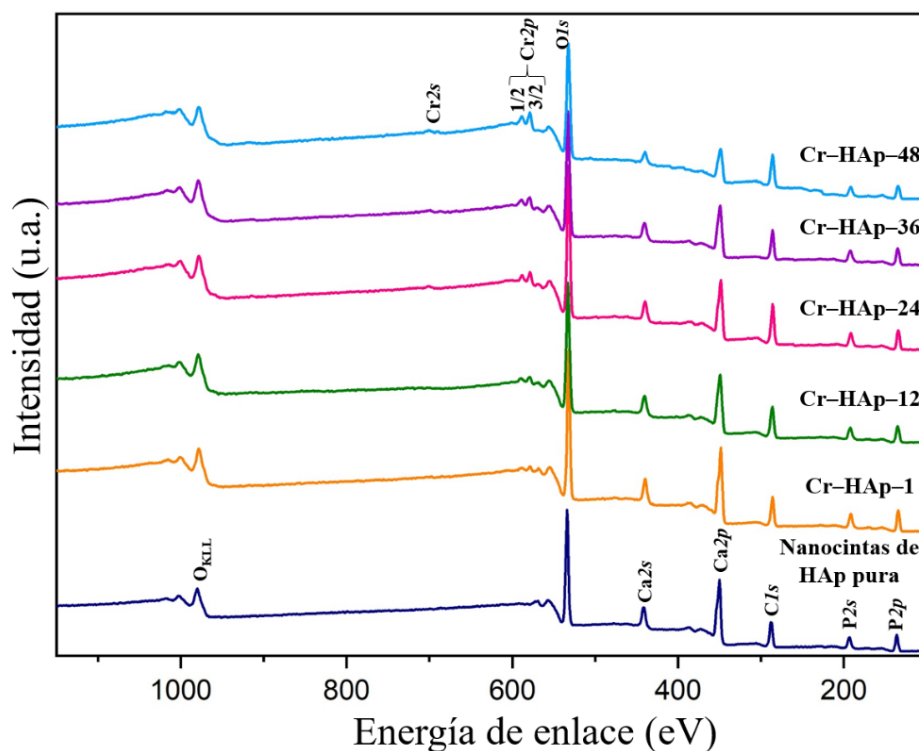
Muestra	Tiempo de reacción (h)	Elemento	Porcentaje atómico (%)	Relación atómica Ca/P	Relación atómica (Ca+Cr)/P	Relación atómica Cr/Ca
Cr-HAp-1	1 h	O P Ca <b>Cr</b>	67.11 13.57 19.14 <b>0.18</b>	1.410	1.423	0.009
Cr-HAp-12	12 h	O P Ca <b>Cr</b>	67.08 13.58 19.01 <b>0.31</b>	1.399	1.422	0.016
Cr-HAp-24	24 h	O P Ca <b>Cr</b>	67.12 13.59 18.20 <b>1.09</b>	1.339	1.419	0.059
Cr-HAp-36	36 h	O P Ca <b>Cr</b>	67.15 13.58 16.38 <b>2.89</b>	1.206	1.418	0.176
Cr-HAp-48	48 h	O P Ca <b>Cr</b>	67.13 13.61 15.88 <b>3.38</b>	1.166	1.415	0.212

Por otro lado, resulta interesante que dado que las soluciones de intercambio iónico de Fe y Cr fueron preparadas con la misma concentración molar (0.2 M), usando la misma cantidad de nanocintas de HAp a intercambiar (0.5 g/dL), y bajo las mismas condiciones de agitación magnética (330 rev/min) en ambos casos, se hayan incorporado diferentes concentraciones de Fe y Cr en la HAp (Tabla 16). Esta considerable variación asociada a un bajo intercambio iónico de Cr aparentemente se debe a que el ion  $\text{Cr}^{3+}$  posee un mayor radio iónico respecto al del  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ , con valores de 0.69, 0.64 y 0.99 Å, respectivamente (Wakamura M. *et al.*, 1997).

*Tabla 16. Comparativa del porcentaje atómico de Fe y Cr obtenido por EDS para las muestras sometidas a intercambio iónico a distintos tiempos.*

Muestra	Tiempo de reacción (h)	Porcentaje atómico (%)
Fe-HAp-1 Cr-HAp-1	1	Fe 0.76 Cr 0.18
Fe-HAp-12 Cr-HAp-12	12	Fe 2.19 Cr 0.31
Fe-HAp-24 Cr-HAp-24	24	Fe 4.16 Cr 1.09
Fe-HAp-36 Cr-HAp-36	36	Fe 7.23 Cr 2.89
Fe-HAp-48 Cr-HAp-48	48	Fe 12.05 Cr 3.38

Con el objetivo de determinar la concentración atómica de Cr en la superficie de las nanocintas de HAp, así como el estado químico de dichas impurezas, se adquirieron espectros generales de XPS para las muestras *Cr-HAp* [Figura 46], en los cuales es evidente el incremento de la señal Cr 2p (B.E. ~578 eV) respecto al tiempo del intercambio iónico.



*Figura 46. Espectros XPS de las nanocintas de HAp y de las muestras sometidas a intercambio iónico de Fe mediante agitación magnética durante distintos tiempos (1, 12, 24, 36 y 48 h).*

A través de los espectros generales de XPS se realizó un análisis cuantitativo de las muestras *Cr-HAp*. En la [Tabla 17](#) se confirma el incremento en la concentración de Cr en la superficie de las nanocintas, así como una disminución de la relación atómica Ca/P respecto al tiempo de intercambio iónico. En contraste con los resultados obtenidos por EDS, estos resultados revelan una mayor concentración de Cr en la superficie de las nanocintas respecto al bulto. Debido a que el intercambio iónico de Cr se realizó en nanocintas de HAp no estequiométrica, esto es, con defectos tipo  $V_{Ca}$  predominantes en la superficie, es probable que dichas vacancias hayan contribuido a un mayor intercambio iónico en la superficie respecto al volumen de las nanocintas.

*Tabla 17. Análisis cuantitativo por XPS de las muestras sometidas a intercambio iónico de Cr a distintos tiempos de reacción.*

Muestra	Tiempo de reacción (h)	Elemento	Porcentaje atómico (%)	Relación atómica Ca/P	Relación atómica (Ca+Cr)/P	Relación atómica Cr/Ca
Cr-HAp-1	1 h	O P Ca <b>Cr</b>	57.76 19.25 22.24 <b>0.72</b>	1.155	1.192	0.032
Cr-HAp-12	12 h	O P Ca <b>Cr</b>	60.05 18.32 20.33 <b>1.30</b>	1.109	1.180	0.071
Cr-HAp-24	24 h	O P Ca <b>Cr</b>	61.36 18.39 18.12 <b>1.09</b>	0.985	1.044	0.060
Cr-HAp-36	36 h	O P Ca <b>Cr</b>	60.00 18.96 18.40 <b>2.64</b>	0.970	1.109	0.143
Cr-HAp-48	48 h	O P Ca <b>Cr</b>	59.99 18.70 16.95 <b>4.36</b>	0.906	1.139	0.257

Por otra parte, los espectros de alta resolución para la señal Cr  $2p$  muestran la contribución *espín-órbita* del Cr, donde se resuelven los subpicos de fotoemisión atribuidos al Cr  $2p_{1/2}$  y Cr  $2p_{3/2}$  con energías de enlace de aproximadamente 588 y 578 eV, respectivamente; con una diferencia energética  $\sim 9.8$  eV [[Figura 47](#)].



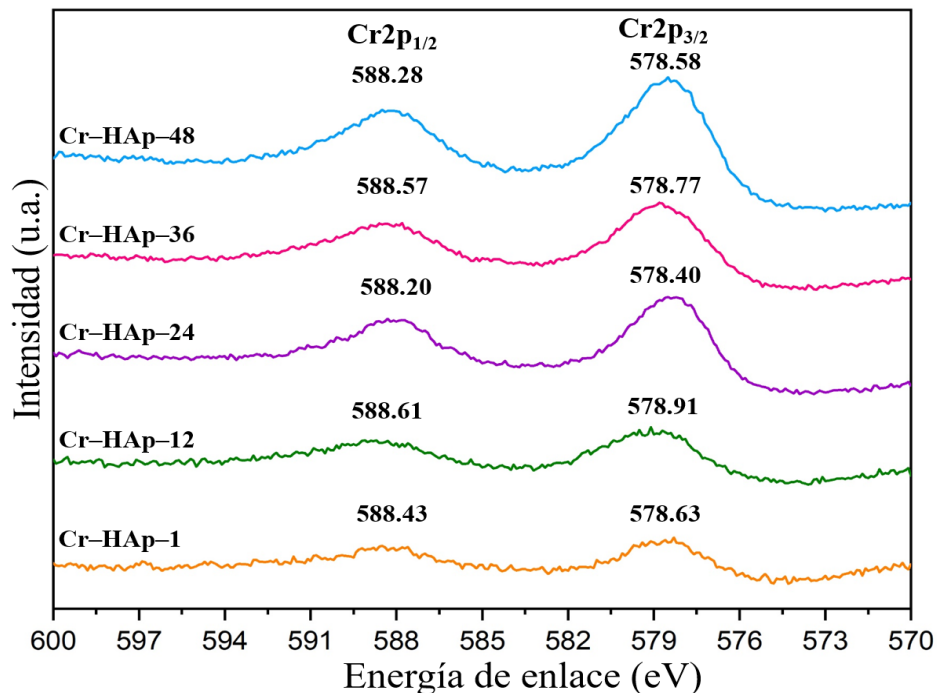
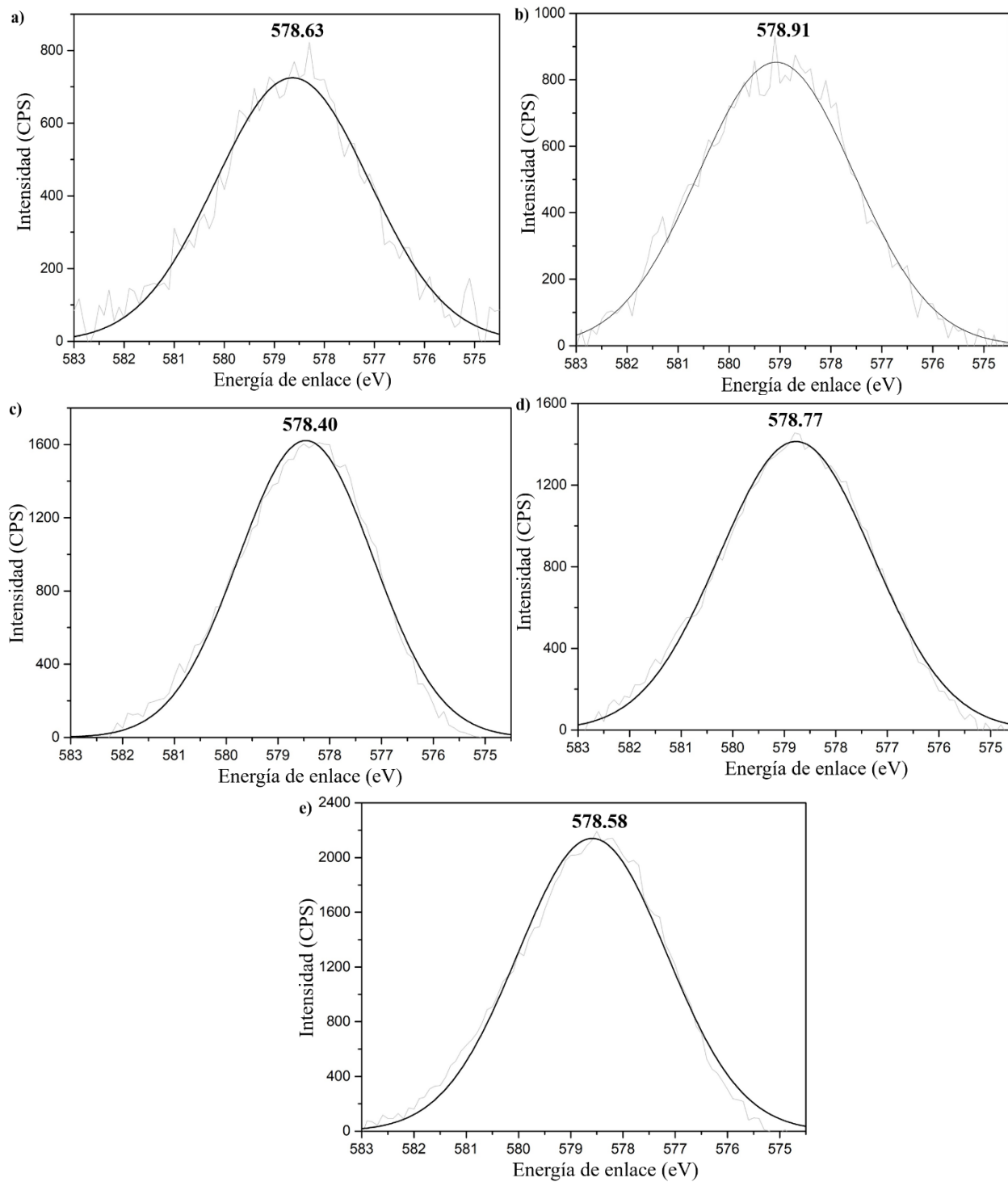


Figura 47. Espectros XPS de alta resolución para el Cr 2p presente en las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Cr mediante agitación magnética durante distintos tiempos de reacción (1, 12, 24, 36 y 48 h).

Xiao-qin, L. *et al.*, 2008 reportaron que la diferencia energética entre los subpicos de fotoemisión Cr 2p<sub>1/2</sub> y Cr 2p<sub>3/2</sub> ~9.8 eV, así como un FWHM ~3.0 eV, son características de especies Cr<sup>3+</sup>. Adicionalmente, expresaron que los picos de fotoemisión generados por especies Cr<sup>6+</sup> son más angostos, con FWHM ~2.1 eV, y con energías de enlace mayores (~579 eV para el Cr 2p<sub>3/2</sub>) y una diferencia energética de ~9.3 eV entre el Cr 2p<sub>1/2</sub> y Cr 2p<sub>3/2</sub>.

En este trabajo de tesis se declara una sola componente para la señal Cr 2p<sub>3/2</sub> con una energía de enlace del orden de 578 eV y una FWHM ~3.0 eV en la deconvolución de los espectros XPS de alta resolución. La Figura 48, muestra esta única componente además de un claro incremento en la intensidad de fotoemisión con el tiempo de intercambio iónico de las muestras analizadas; la cual está relacionada con el porcentaje atómico de Cr presente en las nanocintas de HAp para los diferentes tiempos de intercambio iónico. La diferencia en las energías de enlace de las señales Cr 2p<sub>1/2</sub> y Cr 2p<sub>3/2</sub> y el FWHM obtenidos para las muestras de Cr-HAp son característicos de especies Cr<sup>3+</sup>.



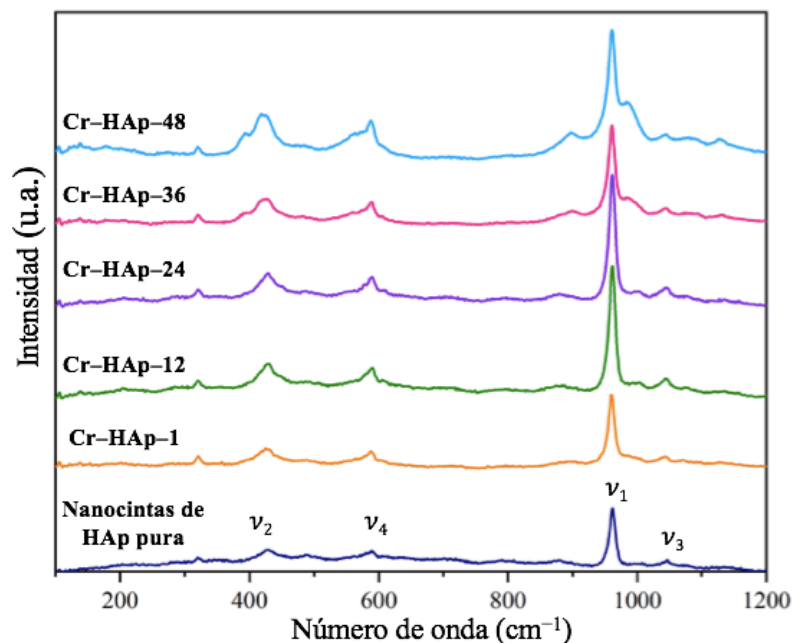
*Figura 48. Espectros XPS de alta resolución del Cr 2p<sub>3/2</sub> presente en las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Cr mediante agitación magnética durante (a) 1, (b) 12, (c) 24, (d) 36 y (e) 48 h.*

Por ende, de acuerdo con el análisis composicional, es posible inferir que la diferencia del porcentaje atómico de Cr respecto al Fe presente en las nanocintas de HAp, está altamente relacionada con el radio iónico del  $\text{Fe}^{3+}$  y del  $\text{Cr}^{3+}$ . Es decir, al ser el  $\text{Fe}^{3+}$  un catión más pequeño se facilita el intercambio iónico en sitios  $\text{Ca}^{2+}$ ; por lo que, se detectó una mayor concentración de Fe en comparación al Cr, tanto en la superficie como en el bulto a través de XPS y EDS, respectivamente. Adicionalmente, la energía de enlace del orden de 578 eV para la señal  $\text{Cr}2p_{3/2}$  (Figura 48), ha sido atribuida a enlaces  $\text{CrPO}_4$  (NISTdatabase, 2019), de tal forma que se confirma el intercambio iónico de Cr en sitios Ca (II) de la HAp, unidos a grupos fosfato. Al igual que lo sucedido en el intercambio iónico de  $\text{Fe}^{3+}$ , el intercambio trivalente de  $\text{Cr}^{3+}$  en  $\text{Ca}^{2+}$  podría generar defectos estructurales en la red de la HAp y, por consiguiente, pérdida de la estequiometría, que se ve reflejada en la disminución de la relación atómica Ca/P a mayores tiempos de intercambio iónico (Jiang, M. *et al*, 2002).

## VI.1- Modos de Vibración

En los espectros Raman de las muestras *Cr-HAp* (Figura 49) aparece en  $962\text{ cm}^{-1}$  el modo  $\nu_1$ , en  $430\text{ cm}^{-1}$  se sitúa el modo  $\nu_2$ , en  $1050\text{ cm}^{-1}$  se encuentra el modo  $\nu_3$  y en  $600\text{ cm}^{-1}$  el modo  $\nu_4$ , los cuales coinciden con los cuatro modos internos de vibración reportados para los grupos  $(\text{PO}_4)^{3-}$  de la HAp (Antonakos A. *et al.*, 2007). A diferencia de los resultados obtenidos mediante Raman para las muestras *Fe-HAp* (Figura 38), en los cuales el tiempo de intercambio iónico de Fe tiene gran efecto en la intensidad de las señales. En las muestras *Cr-HAp* no existe un cambio significativo en la intensidad de los modos de vibración respecto al tiempo de intercambio iónico de Cr. Únicamente se observa la formación de un pequeño hombro a  $1000\text{ cm}^{-1}$  a partir de las 36 h de intercambio iónico de Cr, probablemente causado por el intercambio de iones  $\text{Cr}^{3+}$  en sitios Ca (II) y por consiguiente un próximo ensanchamiento de la señal Raman, para el modo vibracional  $\nu_3$ , sensible a las sustituciones iónicas cercanas a los grupos  $(\text{PO}_4)^{3-}$  (Penel *et al.* 1998). Puesto que tanto el análisis elemental de EDS, así como las cuantificaciones atómicas realizadas mediante XPS, revelan una menor concentración de Cr respecto al Fe para cada uno de los distintos tiempos de intercambio (1, 12, 24, 36 y 48 h), se confirma una menor concentración de impurezas para las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Cr y por ende la permanencia de los modos vibracionales característicos de la HAp. En la Figura 49 también permanece la

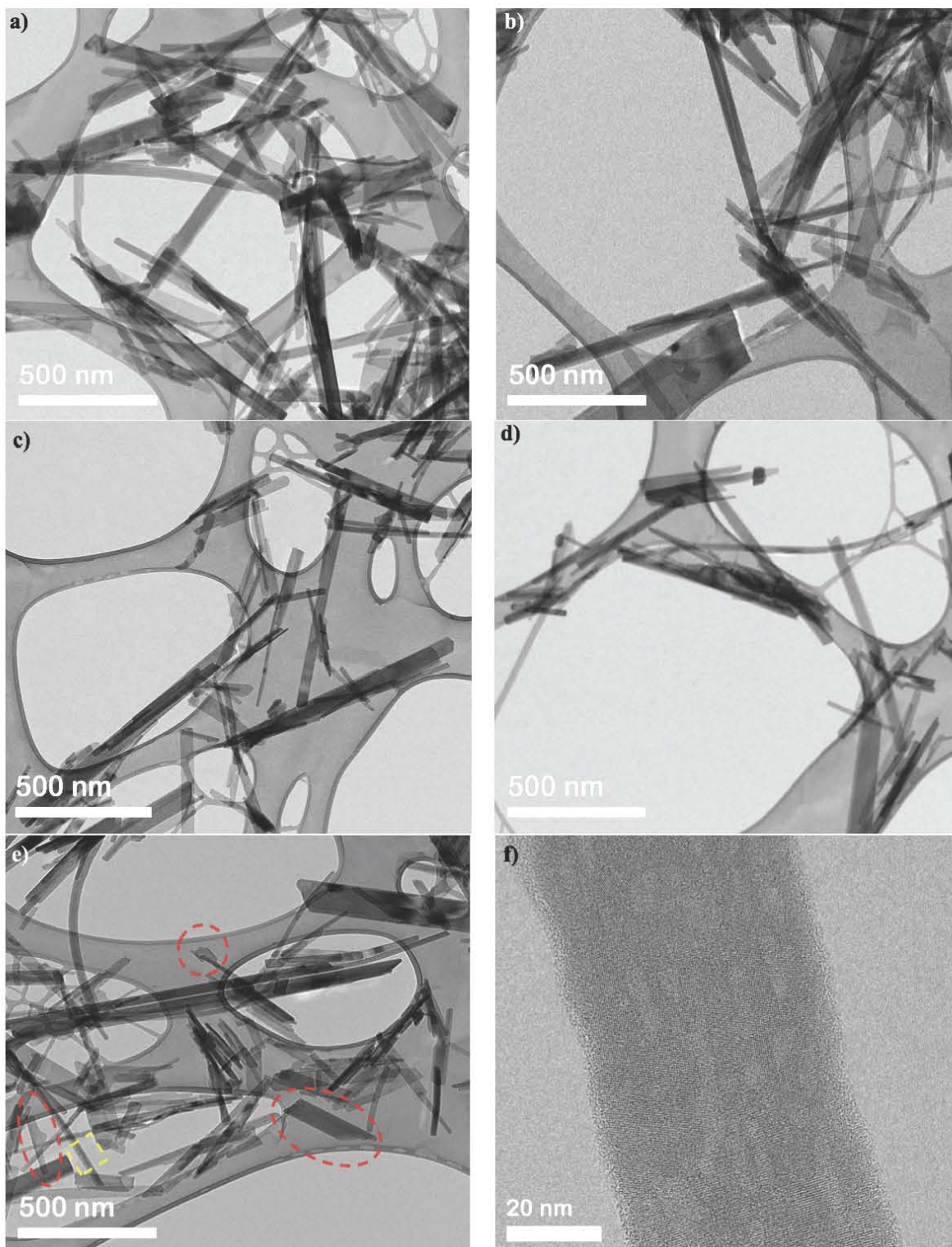
señal a  $330\text{ cm}^{-1}$  atribuida a Ca—OH y relacionado a la traslación de iones de  $\text{Ca}^{2+}$ , pues la pequeña cantidad de Cr en las nanocintas de HAp no ocasiona cambios a bajas frecuencias de vibración.



*Figura 49. Espectros Raman de las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Cr mediante agitación magnética durante distintos tiempos (1, 12, 24, 36 y 48 h).*

### VI.3.- Morfología

Al igual que en las muestras de *Fe-HAp*, en las imágenes de TEM adquiridas para las muestras de Cr-HAp es evidente la fractura de las nanocintas de HAp debido a la agitación magnética aplicada durante el intercambio iónico. Para la muestra de *Cr-HAp-1* se observan nanocintas similares a las muestras de HAp pura [Figura 50(a)]. A medida que incrementa el tiempo de intercambio iónico, se presentan nanocintas cada vez más pequeñas y delgadas [Figura 50(b-d)]. Inclusive, en la imagen TEM de la muestra *Cr-HAp-48*, es posible identificar nanocintas que se han ido rompiendo en forma transversal, dando lugar a nanocintas de menor tamaño formando hojuelas de HAp [Figura 50(e)]. La Figura 50(d) representa una ampliación de la zona marcada con amarillo en la Figura 50(e), donde se aprecian ciertos poros y ranuras en la superficie de las nanocintas de HAp intercambiadas con  $\text{Cr}^{3+}$  durante 48h.



*Figura 50. Imágenes panorámicas TEM de las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Cr por agitación magnética durante (a) 1, (b) 12, (c) 24, (d) 36 y (f) 48 h. (f) Nanocintas de la muestra Cr-HAp-48 vistas a altos aumentos.*

## VI.4.- Luminiscencia

La incorporación de iones de Cr en la red de la HAp resulta de interés debido a la fluorescencia característica del ión  $\text{Cr}^{3+}$ , así como a la baja solubilidad de dichas especies en medios que poseen valores de pH fisiológico, y con ello, su posible aplicación en el desarrollo de biosensores. De Araujo T. *et al.*, 2006 reportaron que para una excitación de 243 nm la HAp dopada con  $\text{Cr}^{3+}$  exhibe un espectro de emisión centrado en 320 nm, conformado por dos componentes. Una en 319 nm y la otra en 345 nm, que han sido asociadas a transiciones  ${}^4\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$  entre los sitios Cr (I) y Cr (II), ocupando los sitios Ca (I) y Ca (II) de la HAp, respectivamente. Sin embargo, estas emisiones no son las más apropiadas para aplicaciones biomédicas, ya que es bien sabido que la mayoría de los fluidos corporales poseen una fuerte emisión cuando son excitados con fuentes UV. Por otra parte, se ha reportado mediante espectros de PL que existe un pico de emisión alrededor de 670 nm (1.85 eV), atribuido a transiciones del tipo  ${}^2\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$ , características de la emisión roja del  $\text{Cr}^{3+}$  (Caiut J. *et al.*, 2019).

Los espectros de CL de las muestras *Cr-HAp* de este trabajo presentan un incremento en la intensidad de emisión, además de un corrimiento hacia el azul, en contraste con el espectro de emisión de las nanocintas de HAp pura [Figura 51(a)]. En la deconvolución de dichos espectros, es posible identificar que prácticamente todas las componentes muestran un incremento en la intensidad CL, conforme aumenta el tiempo de intercambio iónico de Cr [Figura 51(d-f)]. Asimismo, para la muestra *Cr-HAp-I* se observa que se resuelven dos nuevas componentes a las observadas para la HAp pura, centradas en 1.66 y 1.84 eV; las cuales aparecen en todas las muestras con intercambio iónico de Cr (1, 12, 24, 36 y 48 h). Es posible que la emisión en 1.84 eV se deba a la presencia de iones  $\text{Cr}^{3+}$  en las nanocintas de HAp, que estén generando transiciones del tipo  ${}^2\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$ . Por otro lado, no se tiene la certeza de qué componentes presentes en los extremos de los espectros de CL (1.66 y 4.07 eV) pertenezcan a transiciones individuales, debido a que sus energías emisión corresponden con los límites de detección del fotomultiplicador usado como detector CL.

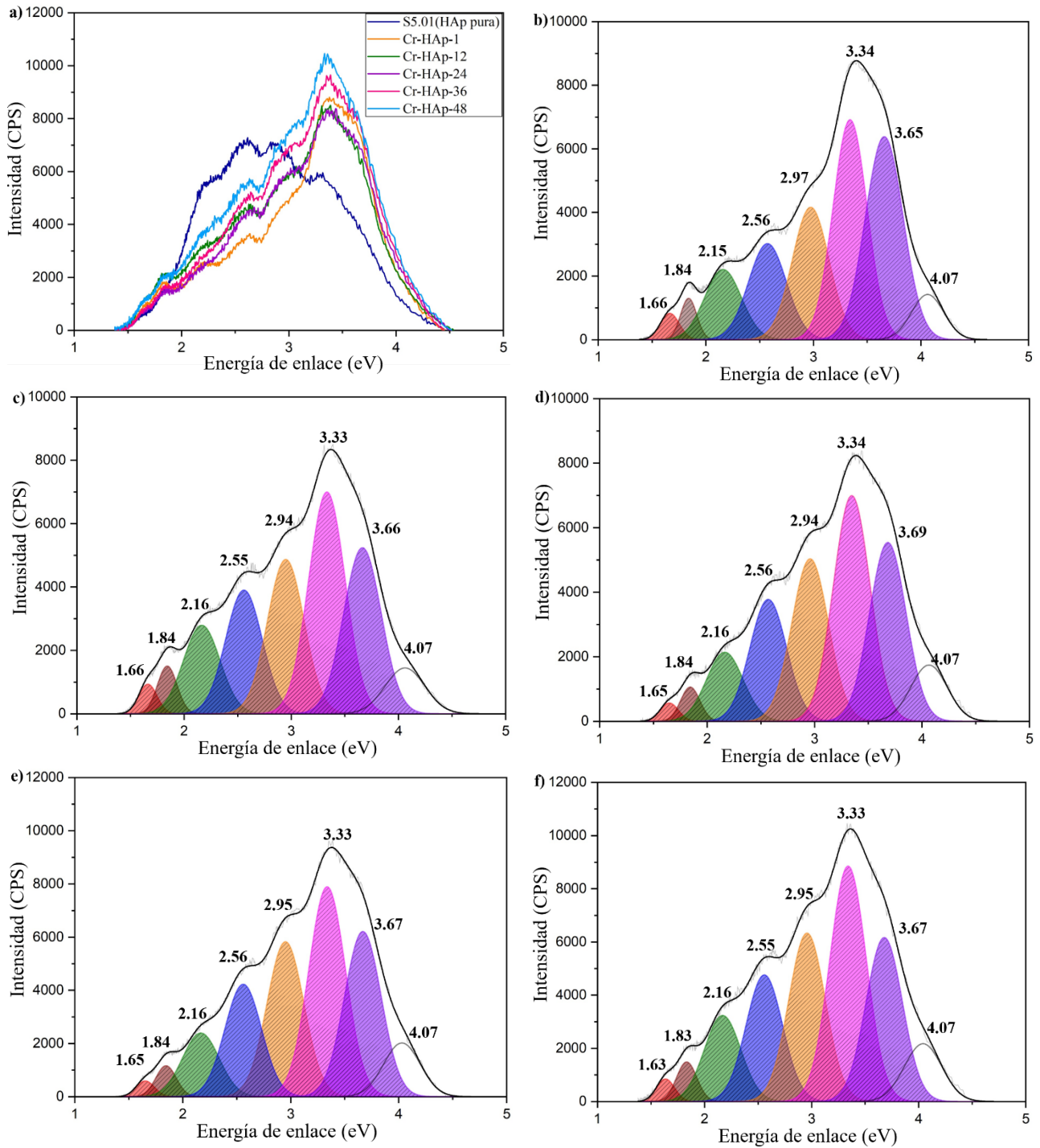


Figura 51. (a) Espectros CL de las muestras Cr-HAp. Deconvolución de los espectros CL de las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Cr por agitación magnética durante (b) 1, (c) 12, (d) 24, (e) 36 y (f) 48 h.

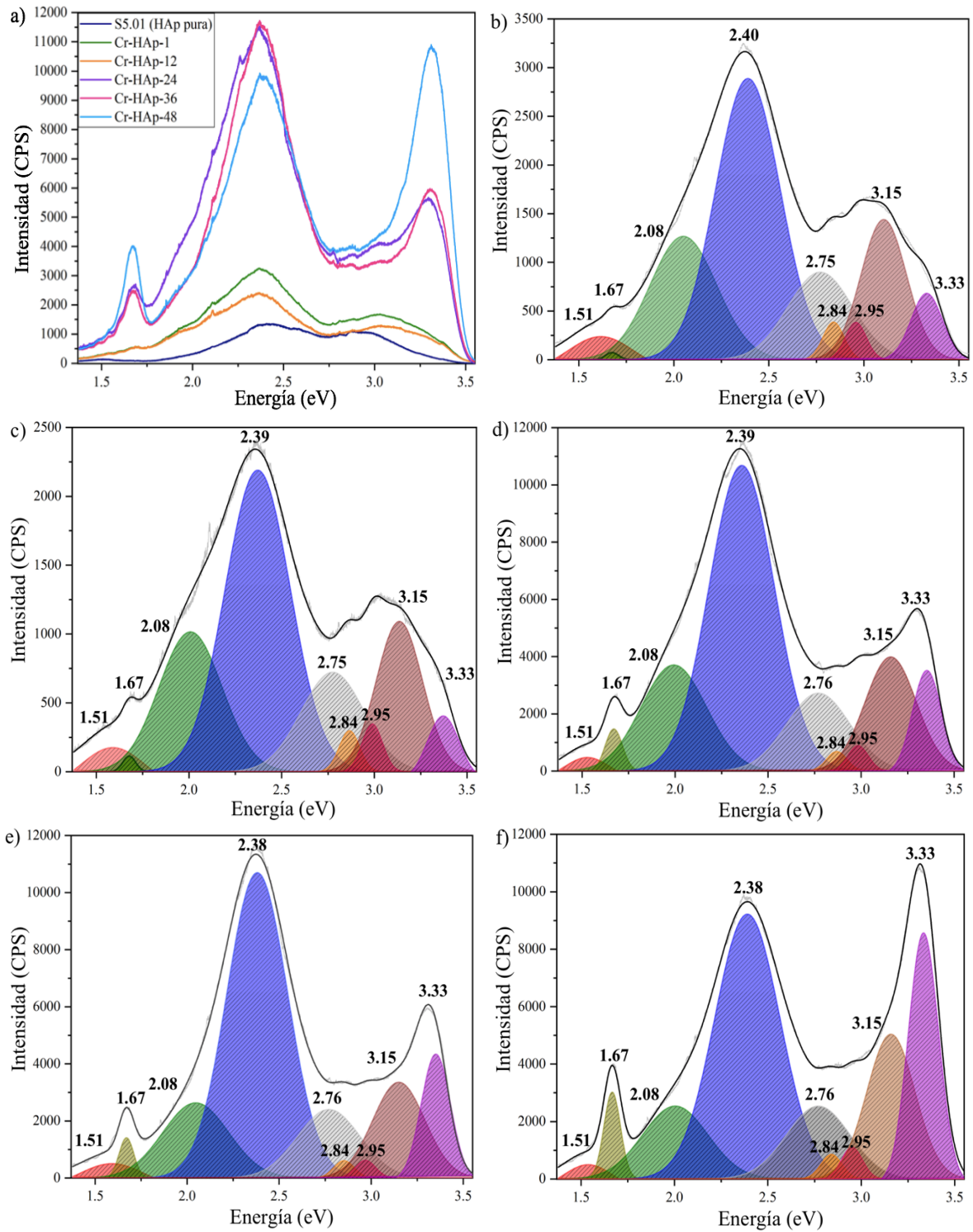
Por otro lado, al igual que en CL, en los espectros PL de las muestras *Cr-HAp* a 300 K [Figura 52(a)] se observa un incremento en las intensidades relativas en relación con el tiempo de intercambio iónico de Cr. Además, a partir de la muestra *Cr-HAp-24* es notorio el aumento de la luminiscencia en dos regiones del espectro situadas en 1.67 y 3.33 eV.

La deconvolución del espectro de PL de la muestra *Cr-HAp-1* [Figura 52(b)] revela la presencia de 9 componentes de emisión situadas en: 1.51, 1.67, 2.08, 2.40, 2.75, 2.84, 2.95, 3.15 y 3.3 eV. De las cuales 4 componentes centradas en 1.67, 2.75, 2.84 y 3.15 eV, y que aparecen en todas las muestras *Cr-HAp* a distintos tiempos de intercambio iónico de Cr [Figura 52(b-f)], son distintas a las observadas anteriormente en los espectros PL de la HAp.

A causa del efecto del Cr en los espectros de luminiscencia de CL y PL de las nanocintas de HAp a temperatura ambiente, se procedió a realizar una medición complementaria de PL a baja temperatura de la muestra *Cr-HAp-48*. Para ello se utilizó el espectrómetro de fotoluminiscencia FLS 1000 Edinburgh Instruments del Departamento de Física de Materiales de la Universidad Complutense de Madrid, España [Ap. III.1]. Como fuente de excitación se empleó una lámpara de arco de xenón, libre de ozono, de 450 W de potencia, que posee un rango de emisión de 230 a >1000 nm de luz blanca [Ap. III.1]. El espectro PL de la muestra *Cr-HAp-48* a 5 K [Ap. III.2] exhibe 8 componentes de emisión bien definidas centradas en 2.58, 2.77, 2.83, 2.94, 3.16, 3.24, 3.31, 3.34 eV.

Debido a lo anterior es posible inferir que las emisiones de 1.67, 2.75, 2.84 y 3.15 eV se deben a la incorporación del  $\text{Cr}^{3+}$  en la red de la HAp.

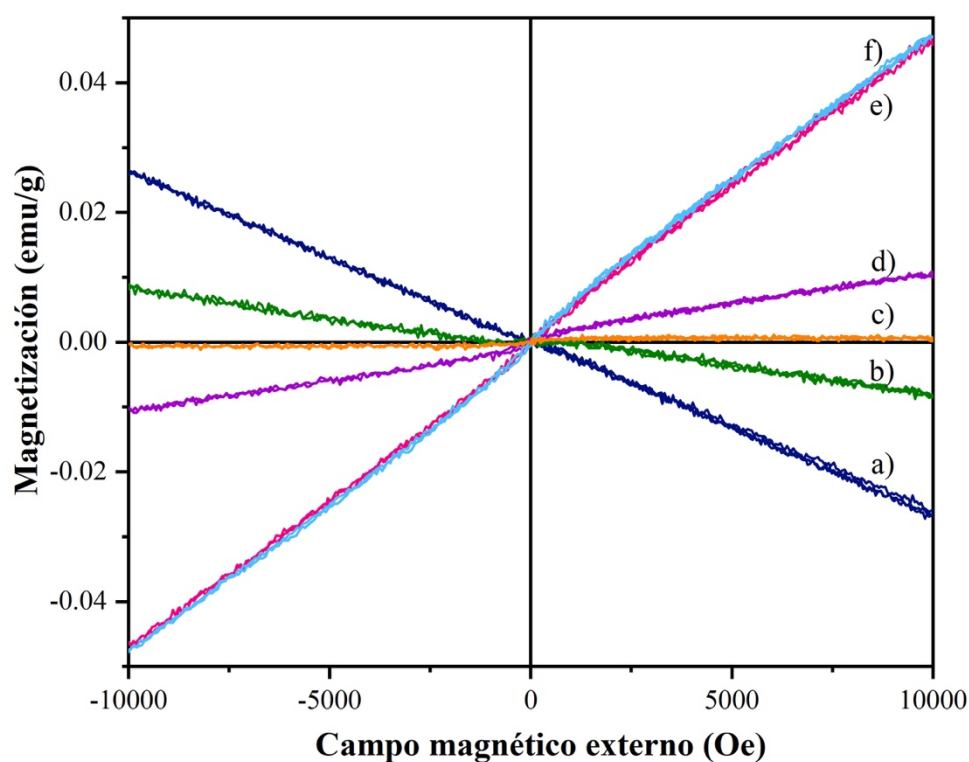




*Figura 52. (a) Espectros PL de las muestras Cr-HAp a 300 K. Deconvolución de los espectros PL de las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Cr por agitación magnética durante (b) 1, (c) 12, (d) 24, (e) 36 y (f) 48 h.*

## VI.5.-Propiedades magnéticas

En la [Figura 53](#) se presentan las curvas  $M$  vs  $H$  obtenidas para las muestras de  $Cr-HAp$ . Nuevamente se confirmó que las nanocintas de HAp pura utilizadas para llevar a cabo el intercambio iónico de Cr presentan un comportamiento diamagnético [[Figura 53\(a\)](#)] con una  $M = -0.026$  emu/g en presencia de un campo magnético externo de 10 000 Oe, como ya se mencionó anteriormente. A diferencia de la muestra  $Fe-HAp-1$  que presentó un comportamiento paramagnético al someter las nanocintas a intercambio iónico durante 1 h, la muestra  $Cr-HAp-1$  mostró un comportamiento diamagnético, por lo que es claro que la baja concentración de 0.18 % atómico de Cr no induce paramagnetismo en la HAp [[Figura 53\(b\)](#)]. Sin embargo, a partir de un intercambio iónico de 12 h y con un porcentaje atómico de Cr mayor a 0.3% comienza a observarse una magnetización positiva característica del paramagnetismo [[Figura 53\(c-f\)](#)].



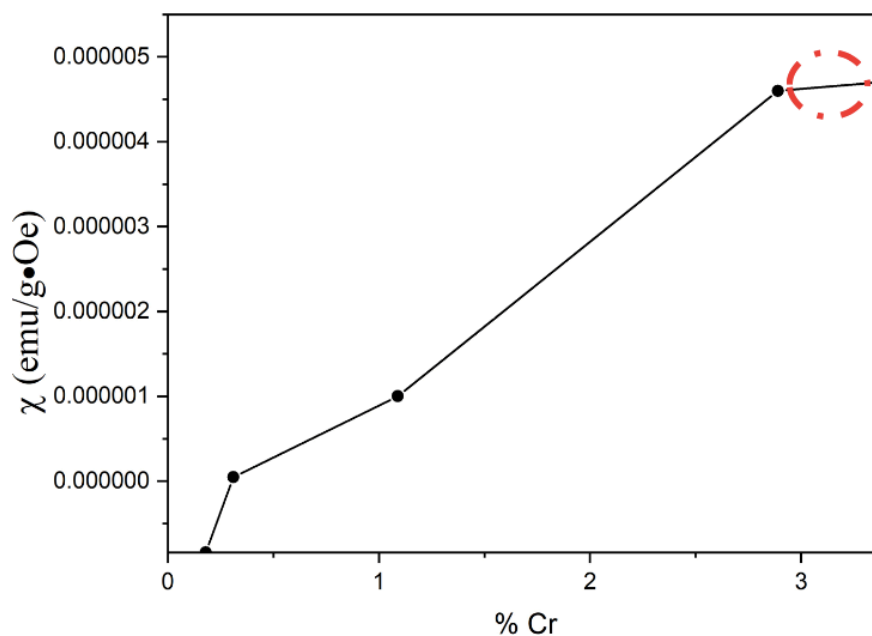
*Figura 53.* Gráfica  $M$  vs  $H$  de las muestras de  $Cr-HAp$ . (a) Nanocintas de HAp pura que exhiben un comportamiento diamagnético. Muestras de nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Cr mediante agitación magnética durante (b) 1, (c) 12, (d) 24, (e) 36 y (f) 48 h, que presentan un comportamiento paramagnético.

En la [Tabla 18](#) se describen los valores de magnetización, así como la susceptibilidad magnética obtenida para las muestras de *Cr-HAp*, donde es evidente el incremento de la respuesta magnética respecto al incremento del tiempo del intercambio iónico y con ello el porcentaje atómico de Cr presente en las nanocintas de HAp.

*Tabla 18. Valores de magnetización y susceptibilidad magnética de las muestras de Cr-HAp.*

Muestra	Tiempo de reacción (h)	Porcentaje atómico de Cr (%)	Magnetización, M (emu/g) a 10000 Oe	Susceptibilidad magnética, $\chi$ (emu/g·Oe)
Cr-HAp-1	1 h	0.18	-0.0084	$-8.4 \times 10^{-7}$
Cr-HAp-12	12 h	0.31	0.0004	$4.6 \times 10^{-8}$
Cr-HAp-24	24 h	1.09	0.01	$1 \times 10^{-6}$
Cr-HAp-36	36 h	2.89	0.046	$4.6 \times 10^{-6}$
Cr-HAp-48	48 h	3.38	0.047	$4.7 \times 10^{-6}$

Estas mediciones además revelaron valores similares en la magnetización y la susceptibilidad magnética para las muestras *Cr-HAp-36* y *Cr-HAp-48*, para un campo aplicado de 10000 Oe, lo que sugiere una posible saturación en la magnetización como se muestra en la [Figura 54](#).



*Figura 54. Gráfica que muestra la dependencia de la susceptibilidad magnética respecto al porcentaje atómico de Cr presente en las muestras de Cr-HAp.*

# CAPÍTULO VII

## CONCLUSIONES

- Se sintetizaron nanocintas de HAp mediante el método hidrotermal. Se emplearon parámetros de molaridad, tiempo y temperatura de 0.1 M, 48 h y 100 °C, respectivamente.
- Mediante un análisis cuantitativo de la composición por EDS, se determinó que las nanocintas de HAp sintetizadas presentan deficiencia en calcio, mostrando una  $\text{Ca/P} \approx 1.48$ , inferior a la esperada para la HAp estequiométrica ( $\text{Ca/P} \approx 1.67$ ).
- A través de DRX se determinó que las nanocintas de HAp poseen predominantemente la fase hexagonal de la HAp.
- Las imágenes de SEM y TEM confirman la síntesis homogénea de nanocintas de HAp por el método hidrotermal, con anchuras entre 8 y 100 nm y longitudes entre 10 y 100  $\mu\text{m}$ .
- A través de los espectros de CL en el rango visible se observaron las emisiones centradas en 1.77, 2.17, 2.55, 2.95, 3.68 y 4.06 eV, que se atribuyen a los defectos puntuales más probables en la HAp como vacancias de calcio ( $V_{\text{Ca}}$ ), de oxígeno ( $V_{\text{O}}$ ), y de iones hidroxilo ( $V_{\text{OH}}$ ).
- Las curvas de M vs H mostraron que las nanocintas de HAp presentan un comportamiento diamagnético con una magnetización de  $M = -0.026 \text{ emu/g}$  para un campo aplicado de 10,000 Oe, correspondiente a una susceptibilidad magnética de  $\chi = -2.6 \times 10^{-6} \text{ emu/g}\cdot\text{Oe}$ .
- Se llevaron a cabo experimentos de intercambio iónico de Fe en las nanocintas de HAp sintetizadas, variando el método de agitación, y el tiempo de intercambio iónico. Los resultados del análisis de composición y caracterización estructural revelaron el que la agitación magnética es el método óptimo para realizar el intercambio iónico de Fe y Cr durante 1, 12, 24, 36 y 48 h.
- Mediante el análisis de los patrones de DRX de las muestras de Fe-HAp y Cr-HAp se determinó el efecto del tiempo de intercambio iónico en la estructura cristalina de

las nanocintas. Para ambas impurezas se conserva la estructura hexagonal de la HAp, observando una disminución en la intensidad de los picos de difracción en relación con el aumento del tiempo de reacción, así como una deformación en la red de las nanocintas de HAp sometidas a intercambio iónico de Fe durante 48 h.

- Los estudios de composición elemental elaborados por EDS para las muestras de Fe–HAp y Cr–HAp, confirman que el incremento en el tiempo de intercambio iónico propicia el reemplazo de iones de calcio de la red cristalina de las nanocintas de HAp.
- Los resultados de XPS revelan una mayor concentración de impurezas en la superficie con respecto al bulto, aparentemente debido a que éstas ocupan sitios tipo  $V_{Ca}$ , los cuales predominan en la superficie de las nanocintas de HAp. En los espectros XPS adquiridos para las impurezas de Fe y Cr presentes en las nanocintas de HAp, correspondientes a las señales Fe  $2p$  y Cr  $2p$ , se observa la estructura de dobletes, debido al desdoblamiento de los dos valores del momento angular por efectos de espín–órbita. La diferencia energética entre el subpico de fotoemisión del Fe  $2p_{1/2}$  y el Fe  $2p_{3/2}$  fue del orden de 13.5 eV, así como una energía de enlace de aproximadamente 712 eV para la señal Fe  $2p_{3/2}$ , lo cual corresponde a la presencia de iones  $Fe^{3+}$ , aparentemente unido a grupos fosfato en la HAp. Estos resultados sugieren que el intercambio iónico de Fe se lleva a cabo en los sitios Ca (II) de la HAp. De igual manera, tanto la diferencia para la energía de enlace de las señales Cr  $2p_{1/2}$  y el Cr  $2p_{3/2}$  (9.8 eV) como la energía de enlace de aproximadamente 718 eV para la señal Cr  $2p_{3/2}$ , indican la presencia de iones de  $Cr^{3+}$  unidas a los grupos fosfato de la HAp.
- Mediante la adquisición de espectros CL y PL, se observó un incremento en la emisión asociada a defectos puntuales tipo vacancias de calcio ( $V_{Ca}$ ), oxígeno ( $V_O$ ), y de iones hidroxilo ( $V_{OH}$ ), al llevarse a cabo los intercambios con iones de  $Fe^{3+}$  y  $Cr^{3+}$  en los sitios Ca (II) de la HAp. Esto demuestra que la incorporación de estos iones modifica la estructura de defectos de la HAp, posiblemente debido a efectos de compensación de carga eléctrica durante la sustitución de iones  $Ca^{2+}$ . Así mismo, para las muestras Cr–HAp se detectó una componente CL centrada en 1.84 eV, atribuida a la emisión roja del  $Cr^{3+}$ .

- Los estudios de magnetización demostraron que la incorporación de iones de  $\text{Fe}^{3+}$  o  $\text{Cr}^{3+}$  induce propiedades paramagnéticas en la HAp, observando un incremento en la magnetización respecto a la concentración de tales impurezas. Estas propiedades demuestran que tanto las nanocintas magnéticas de Fe–HAp y Cr–HAp pueden ser usadas en una amplia gama de aplicaciones, tales como administración de fármacos, separación celular, resonancia magnética y tratamiento de hipertermia.

## **TRABAJO FUTURO**

- Llevar a cabo mediciones de PL a baja temperatura en todas las muestras, así como la adquisición de espectros de CL en el rango infrarrojo para monitorear el incremento o disminución de las componentes de emisión y complementar el estudio de la luminiscencia de las nanocintas de HAp dopadas con impurezas magnéticas.
- Realizar mediciones para determinar la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de la HAp y comparar estos resultados con valores teóricos reportados en la literatura.
- Proponer un diagrama de energía para las transiciones electrónicas de acuerdo con las emisiones observadas en las nanocintas de HAp, así como en las muestras sometidas a intercambio iónico de Fe y Cr, ubicando energéticamente las emisiones atribuidas a defectos tipo vacancias, complejos, etc.
- Realizar ensayos in vitro en células de hueso y liberación de iones en el caso de las muestras Fe–HAp y Cr–HAp para evaluar la citotoxicidad y viabilidad de las nanocintas dopadas con impurezas magnéticas para su posible aplicación en terapias biomédicas.

## REFERENCIAS

- Amini**, A., Laurencin C. and Nukavarapu, S. (2012). Bone tissue engineering: recent advances and challenges. *Crit. Rev. Biomed. Eng.* 40(5) 363-408.
- Antonakos**, A., Liarokapis, E., and Leventouri, T. (2007). Micro-Raman and FTIR studies of synthetic and natural apatites. *Biomaterials*, 28, 3043–3054.
- Antonakos**, A., Liarokapis, E., Kyriacou, A., and Leventouri, T. (2017). Raman and IR studies of the effect of Fe substitution in hydroxyapatites and deuterated hydroxyapatite. *American Mineralogist*, 102, 85–91.
- Badraoui**, B., Bigi, A., Debbabi, M., Gazzano, M., Roveri, N. and Thouvenot, R. (2002). Physicochemical Properties and Structural Refinement of Strontium-Lead Hydroxyapatites, *Eur. J. Inorg. Chem.* 7, 1864–1870.
- Balamurugan**, K., Vasant, C., Rajaram R., and Ramasami T., (1999). Hydroxopentammine-chromium (III) promoted phosphorylation of bovine serum albumin: It's potential implications in understanding biotoxicity of chromium. *Biochim. Biophys. Acta* 1427, 357–366.
- Battistoni**, C., Casaletto, M. P., Ingo, G. M., Kaciulis, S. Mattogno, G. and L. Pandolfi, L. (2000). Surface characterization of biocompatible hydroxyapatite. *Surf. Interface Anal.* 29, 773–781.
- Bigi**, A., Boanini, E., Capuccini, C. and Gazzano, M. (2007). Strontium-substituted hydroxyapatite nanocrystals, *Inorg. Chim. Acta* 360, 1009–1116.
- Boanini**, E., Gazzano, M. and Bigi, A. (2010). Ionic substitutions in calcium phosphates synthesized at low temperature. *Acta Biomater.* 6, 1882–1894.
- Boggs**, S., Krinsley, D. (2006). *Application of Cathodoluminescence Imaging to the study of sedimentary rocks.* Cambridge University Press, New York. 135–189.
- Bystrova**, A., Dekhtyar, Y., Popov, A., Coutinho, J. and Bystrov, V. (2015). Modified hydroxyapatite structure and properties: Modeling and synchrotron data analysis of modified hydroxyapatite structure. *Ferroelectrics.* 475, 135–147. doi: 10.1080/00150193.2015.995580.
- Caiut**, J., Floch, N., Messaddeq, Y., Lima, O., Rocha, L., Ciuffi, K., Nassar, E. (2019). Cr<sup>3+</sup> Doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Obtained by Non-Hydrolytic Sol-Gel Methodology *J. Braz. Chem. Soc.* 30 (4), 744–751.
- Cuscó**, R., Guitián, F., de Aza, S., Artús, L. (1998). Differentiation between hydroxyapatite and  $\beta$ -tricalcium phosphate by means of  $\mu$ -raman spectroscopy. *Journal of the European Ceramic Society.* 18, 13011305. doi: 10.1016/S0955-2219(98)00057-0
- Casaletto**, M.P., Kaciulis, S., Mattogno G., Mezzi, A., Ambrosio, L. and Branda, F. (2002). XPS characterization of biocompatible hydroxyapatite-polymer coatings. *Surf. Interface Anal.* 34, 45–49.
- DARC.** Durham Archaeomaterials Research Centre: Services and Facilities. [http://www.darclab.com/?page\\_id=13](http://www.darclab.com/?page_id=13). Consultado en febrero de 2019.

- De Araujo**, T.S., Macedo, Z.S., De Oliveira P. and Valerio, M. (2007). Production and characterization of pure and Cr<sup>3+</sup>doped hydroxyapatite for biomedical applications as fluorescent probes. *J Mater Sci.* 42, 2236–2243.
- Egerton**, R.F. (2005). *Physical Principles of Electron Microscopy: An introduction to TEM, SEM, and AEM.* Springer, New York. 156–187.
- El-Feki**, H., Savariault, J. M., and BenSalah, A. (1999). Structure refinements by the Rietveld method of partially substituted hydroxyapatite. *J. Alloys Compd.* 287, 114–20.
- Fleming**, J. E., Cornell, C. N., and Muschler, G. F. (2000). Bone cells and matrices in orthopedic tissue engineering. *Orthop. Clin. North. Am.* 31, 357–374.
- Gupta**, A. K., Gupta, M. (2005). Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*, 26, 3995–4021.
- GVR**. <https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-tissue-engineering-market>. Consultado en febrero de 2019.
- Gyeong-Man**, K. (2010). Fabrication of bio–nanocomposite nanofibers mimicking the mineralized hard tissues via electrospinning process. Kumar, A. (Ed.), *Nanofibers.* Intech, Rijeka. 69–88.
- Huerta V.** (2018). Recristalización de nanocintas de hidroxiapatita inducida por campos eléctricos. Tesis CICESE. 44–52.
- Hu**, Y.Y., Rawal, A., and Schmidt-Rohr, K. (2010). Strongly bound citrate stabilizes the apatite nanocrystals in bone. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 107, 22425–9.
- Hyung-Young**, S., Jae-Young, J., Sung-Wook, K. and Woo-Kul L. (2006). XPS Analysis on chemical properties of calcium phosphate thin films and osteoblastic HOS cell responses. *J. Ind. Eng. Chem.* 12, 476-483.
- Jiang**, M., Terra J., Rossi, A., Morales, M., Baggio-Saitovitch E. and Ellis, D. Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> substitution in hydroxyapatite (2002). Theory and experiment. *Phys. Rev. B.* 66, 107–224.
- Kramer**, E., Staruch, M., Morey-Oppenheim, A., Jain, M., Budnick, J., Suib, S., and Wei, M. (2012). Synthesis and Characterization of Iron substituted Hydroxyapatite via a Simple Ionc Exchange Procedure. *J. Mater. Sci.* 48, 665–673.
- Kolhatkar**, A. G., Jamison, A. C., Litvinov, D., Willson, R. C. and Lee, T. R. (2013). Tuning the Magnetic Properties of Nanoparticles, *Int. J. Mol. Sci.*, 2013, **14**, 15977–16009.
- Liu**, C., Wang, W., Shen, W., Chen, T., Hu, L., Chen, Z. (1997). Evaluation of the biocompatibility of a nonceramic hydroxyapatite. *Journal of Endodontics.* 23, 490-493.
- Lu**, H.B., Campbell, C.T., Graham, D.J., Ratner, B.D. (2000). Surface characterization of hydroxyapatite and related calcium phosphates by XPS and TOF - SIMS. *Analytical Chemistry.* 72(13), 2886–2894. doi: 10.1021/ac990812h).
- Machado**, T., Sczancoski, J., Beltrán - Mir, H., Li, M., Andrés, J., Cordoncillo, E., Leite, E., Longo, E. (2018). Structural properties and self - activated photoluminescence emissions in hydroxyapatite with distinct particle shapes. *Ceramics.* 44, 236–245. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.09.164].



- Marshall**, D.J., Giles, J.H., Marino, A. (1988). Combined instrumentation for EDS elemental analysis and cathodoluminescence studies of geological materials. En: Hagni, R.D. (Ed.), The Metallurgical Society Inc., Warrendale. 136–245.
- Mostaf**, N., Brown, P. (2007). Computer simulation of stoichiometric hydroxyapatite: structure and substitutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 68, 431–437. doi: 10.1016/j.jpcs.2006.12.011.
- Motamedian**, S.R., Hosseinpour, S., Ahsaie, M.G., and Khojasteh A. (2005). Smart scaffolds in bone tissue engineering: a systematic review of literature. *World J. Stem. Cells*. 7(3), 657–668.
- Moulder**, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E., Bomben, K.D., Chastain, J. (1992). *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie. 246–286.
- Moussy**, F. (2010). Biomaterials for the developing world. *J. Biomed. Mater. Res.* 94, 1001–1003.
- Ngo**, P. (1999). *Energy Dispersive Spectroscopy*. En: Wagner, L.C. (Ed.), *Failure Analysis of Integrated Circuits*. Springer, Boston. 205–215.
- NISTdatabase**. [https://srdata.nist.gov/xps/main\\_search\\_menu.aspx](https://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx). Consultado en septiembre de 2019.
- OMS**. <https://www.who.int/ageing/about/facts/es/>. Consultado en febrero de 2019.
- Pankurst**, Q. A., Conolly, J., Jones, S. and Dobson, J. (2003). Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36, R167–R181
- Park**, J. and Lakes, R. (1992). *Biomaterials: an introduction*. Plenum Press, New York.
- RAE**. <https://dle.rae.es/?id=5Z085Ec>. Consultado en febrero de 2019.
- Raposo**, F., Sobrinho, L., and y Ferreira, H. (2002). A minimal mathematical model of calcium homeostasis. *Journal of Clinical Endocrinology and Metabolism*. 87(9), 4330–4340.
- Rezwan**, K., Chen, Q., Blaker, J., Boccaccini, A. (2006). Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering. *Biomaterials*. 27, 3413–3431. doi: 10.1016/j.biomaterials.
- Rico**, H., Gomez-Raso, N., Revilla, M., Hernandez, E., Seco, C., and Crespo, E. (2000). Effects on bone loss of manganese alone or with copper supplement in ovariectomized rats A morphometric and densitometric study, *Eur. J. Obstet. Gynecol. Reprod. Biol.* 90, 97–101.
- Riman**, R. E., Suchanek, W. L., Byrappa, K., Chen, C. W., Shuk, P. and Oakes, C. S. (2002). Comparison of Hydrothermal and Sol-Gel Synthesis of Nano-Particulate Hydroxyapatite by Characterisation at the Bulk and Particle Level. *Solid State Ionics*. 151, 393–402.
- Sadat-Shojai**, M., Khorasani, M., Dinpanah-Khoshdargi, E. and Jamshidi, A. (2013). Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. *Acta Biomaterialia* 9, 7591-7621.
- Sadat-Shojai**, M, Khorasani M. and Jamshidi, A. (2012). Hydrothermal processing of hydroxyapatite nanoparticles – a Taguchi experimental design approach. *J. Cryst. Growth*, 361,73–84.

- Sallam, S., Khairi, M., Sallam, M., Abo-Salem, A., Mohamed, F.** (2012). The influence of chromium ions on the growth of the calcium hydroxyapatite crystal. *J. of Biophysical Chemistry*. 3, 283–286.
- SCOPUS.** <https://www.scopus.com/term/analyzer>. Consultado en febrero del 2019.
- Sheikh, L., Sinha, S., Singhababu, Y.N., Verma, V., Tripathy, S., and Nayar, S.** (2018). Traversing the profile of biomimetically nanoengineered iron substituted hydroxyapatite: synthesis, characterization, property evaluation, and drug release modeling. *RSC advances* 8 (35), 19389–19401 DOI: 10.1039/c8ra01539b.
- Smith, K., Avis, N. and Assman, S.** (1999). Distinguishing between quality of life and health status in quality of life research: A meta-analysis. *Quality of life research*. 8, 447–459.
- Suárez-González, D., Barnhart, K., Saito, E., Vanderby, R., Hollister, S. and Murphy, W.** (2010). Controlled nucleation of hydroxyapatite on alginate scaffolds for stem cell-based bone tissue engineering. *J. Biomed. Mater. Res.* 95, 222–234.
- Pedone, A., Corno, M., Civalleri, B., Malavasi, G., Menziani, M.C., Segre, U., and Ugliero, P.** (2007). An ab initio parametrization interatomic force field for hydroxyapatite. *Journal of Materials Chemistry*, 17, 2061–2068.
- USCB.** [www.census.gov/popest/index.htm](http://www.census.gov/popest/index.htm). Consultado en febrero de 2019.
- Wang, G., An, L., Li, W., Xu, Y., Zeng, D. and Cheng, Y.** (2016). Controlled additive-free hydrothermal synthesis and characterization of uniform hydroxyapatite nanobelts. *Ceramics International*. 42, 3104–3112. doi: 10.1016/j.ceramint.2015.10.099.
- Wang, D., Zhu, R., Yu, R., Yao, J., Ke., J.** (2008). Morphology control of hydroxyapatite through hydrothermal process. *Journal of Alloys and Compounds*. 457, 555–559. doi: 10.1016/j.jallcom.2007.03.081.
- Wang, Y.J., Wei, K., Lai, C., Ning, C.Y., Wu, G., Zhao, N.R., Chen, X.F., and Ye, J. D.** (2005). Nanostructure properties of hydroxyapatite nanobelts prepared by oil-in-water emulsion, *Adv. Biomater.* 187–190.
- Wakamura, M., Kandori, K. and Ishikawa, T.** (1997). Influence of chromium (III) on the formation of calcium hydroxyapatite. *Polyedron*, 16(12) 2047–2053.
- Weiner, S. and Wagner, H.** (1998). The material bone: structure-mechanical function relations. *Annual Review of Materials Science*. 28, 271–298.
- Wu, H. C., Wang, T. W., Sun, J. S. and Wang, W. H. and Lin F. H.** (2007). A novel biomagnetic nanoparticle based on hydroxyapatite, *Nanotechnology*, 18. doi:10.1088/0957-4484/18/16/165601.
- Xiao-qin, Li., Jiasheng, C. and Wei-xian, Zhang.** (2008). Stoichiometry of Cr (VI) Immobilization Using Nanoscale Zerovalent Iron (nZVI): A Study with High-Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy (HR-XPS). *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 2131–2139.
- Yacobi, B.G., Holt, D.B.** (1986). Cathodoluminescence scanning electron microscopy of semiconductors. *Journal of Applied Physics*. 59(4), R1–R24. doi: 10.1063/1.3364.
- Yamini, D., Venkatasubbu, G.D., Kumar, J., Ramakrishnan, V.** (2014). Raman scattering studies on PEG functionalized hydroxyapatite nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 117, 299–303. doi: 10.1016/j.saa.2013.07.064

- Yan**, L., Nam, Chai-Teck., and Ooi, Chui-Ping. (2009). Iron (III) and manganese (II) substituted hydroxyapatite nanoparticles: Characterization and cytotoxicity analysis. *J. Phys.Conf.Ser.* 187, 012–024.
- Yoshida**, Y., Van-Meerbeek, B., Nakayama, Y., Snauwaert, J., Hellemans, L., Lambrechts, P., Vanherle, G. and Wakasa, K. (2000). Evidence of chemical bonding at biomaterial - hard tissue interfaces. *Journal of Dental Research.* 79(2), 709–714. doi: 10.1177/00220345000790020301).
- Zavala**, L.A., Fernandez, P., Novitskaya, E., Díaz, J.N., Herrera, M., and Graeve, O. A. (2017). Interconfigurational Transitions of  $\text{Yb}^{2+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  Ions in Hydroxyapatite: A Cathodoluminescence Study, *Acta Materialia*, 135, 35–43.
- Zhang**, C., Yang, J., Qwan, Z., Yang, P., Li, C., Hou, Z., Lin, J. (2009). Hydroxyapatite nano- and microcrystals with multiform morphologies: Controllable synthesis and luminescence properties. *Crystal Growth & Design.* 9(6), 2725–2733. doi: 10.1021/cg801353n.
- Zilm**, M.E., Chen, L., and Wei, M. (2016). Hydroxyapatite substituted by transition metals: experiment and theory, *Chem.Phys.* 18, 16457.
- Zilm**, M.E., Staruch, M., Jain, M. and Wei, M. (2014). An intrinsically magnetic biomaterial with tunable magnetic properties, *J. Mater. Chem. B*, 2, 7176–7185.

# APÉNDICE I

## TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### Ap.I.1.- Difracción de rayos X

La difracción de rayos-X es una técnica que se usa con el propósito de identificar la estructura cristalina de un material. Los rayos-X son un tipo de radiación electromagnética de naturaleza similar a la luz, pero con longitud de onda  $\lambda$  mucho menor (entre 10 y  $10^{-3}$  nm), con energías que van desde 100 eV hasta 100 keV. La difracción es uno de los fenómenos que resultan de la interacción de los rayos-X con un material sólido y ocurre cuando algunos fotones del haz incidente se desvían sin pérdida de energía, constituyendo radiación dispersa con la misma  $\lambda$  que la radiación incidente. Esta radiación es dispersada por los átomos que constituyen el material; en algunas direcciones los rayos dispersados estarán en fase completamente, reforzándose mutuamente para producir un rayo difractado con intensidad suficiente para ser detectado. Para que esto suceda, se debe cumplir la *Ley de Bragg*:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad [3]$$

donde  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar,  $\theta$  el ángulo de difracción,  $n$  es un entero y  $\lambda$  es la longitud de onda del rayo-X incidente. En la [Figura Ap. I. 1\(a\)](#) se representa la Ley de Bragg, relacionando la longitud de onda de la radiación electromagnética, al ángulo de difracción y la distancia interplanar en una muestra cristalina. Un difractómetro de rayos-X consta de 3 elementos principales: Un tubo de rayos-X, un portamuestras y un detector de rayos-X.

De manera general, un difractómetro de rayos-X consta de 3 elementos principales: un tubo de rayos-X, un portamuestras y un detector de rayos-X. La fuente de rayos-X es un tubo de rayos catódicos. Estos rayos se filtran para producir una radiación monocromática y colimados para alinearlos y formar un haz paralelo que se hace incidir en la muestra [[Figura Ap. I. 1\(b\)](#)]. Durante la medición de difracción de rayos-X la muestra y el detector se hacen girar, variando el ángulo de difracción  $\theta$ , con la ayuda de un goniómetro, para registrar los cambios en la intensidad de los rayos difractados. Cuando se satisface la condición de Bragg, la interferencia de los rayos-X difractados por los planos atómicos es constructiva, generándose con ello un incremento en la intensidad de los rayos-X difractados. El detector

de rayos-X registra y procesa la intensidad de esta señal, convirtiéndola en un conteo de pulsos para cada valor de  $\theta$ , lo cual permite generar un gráfico denominado patrón de difracción. Dichos patrones contienen información de los planos cristalinos de una muestra que se identifican típicamente para valores de  $2\theta$  en un intervalo de 5 a 70 grados, presentando picos de difracción con diferentes intensidades. (DARC, 2019).

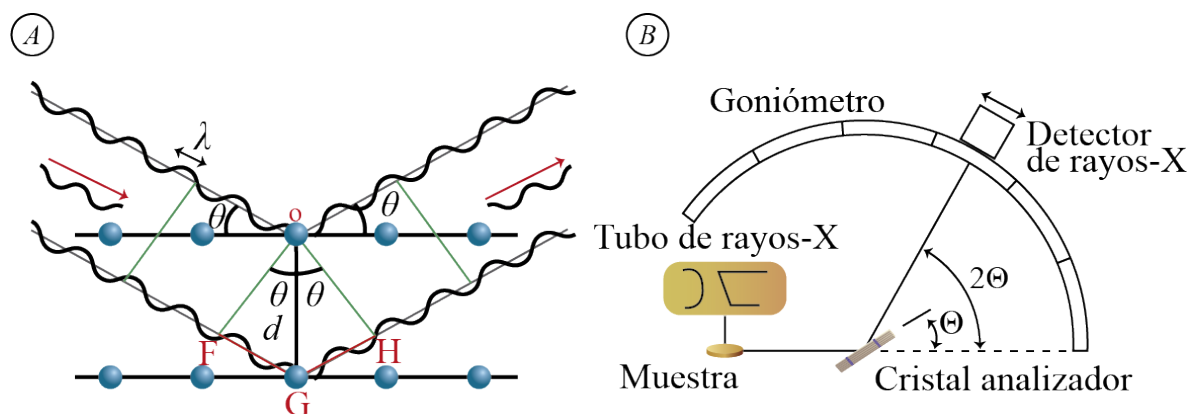


Figura Ap. I. 1. (a) Esquema de difracción de rayos-X por un cristal que satisface la condición de Bragg (Tomado de DARC, 2015). (b) Diagrama de un sistema de difracción convencional.

## Ap.I.2.- Microscopías Electrónicas

El microscopio electrónico (EM) es un instrumento científico que utiliza un haz de electrones de alta energía para observar objetos de baja dimensionalidad. La distancia de enfoque del objetivo en el microscopio electrónico de 180 KV es de 1.1 nm. Este factor mejora la profundidad del campo y es cientos de veces mayor que la conseguida por el microscopio óptico. El microscopio electrónico moderno está basado en los principios generales de la lente electromagnética. La información de la muestra se obtiene a partir de los cambios que sufre la onda de electrones al interactuar con ésta. En la [Figura Ap. I.2](#) se presentan las distintas interacciones que puede tener el haz de electrones de un EM con la muestra a analizar.

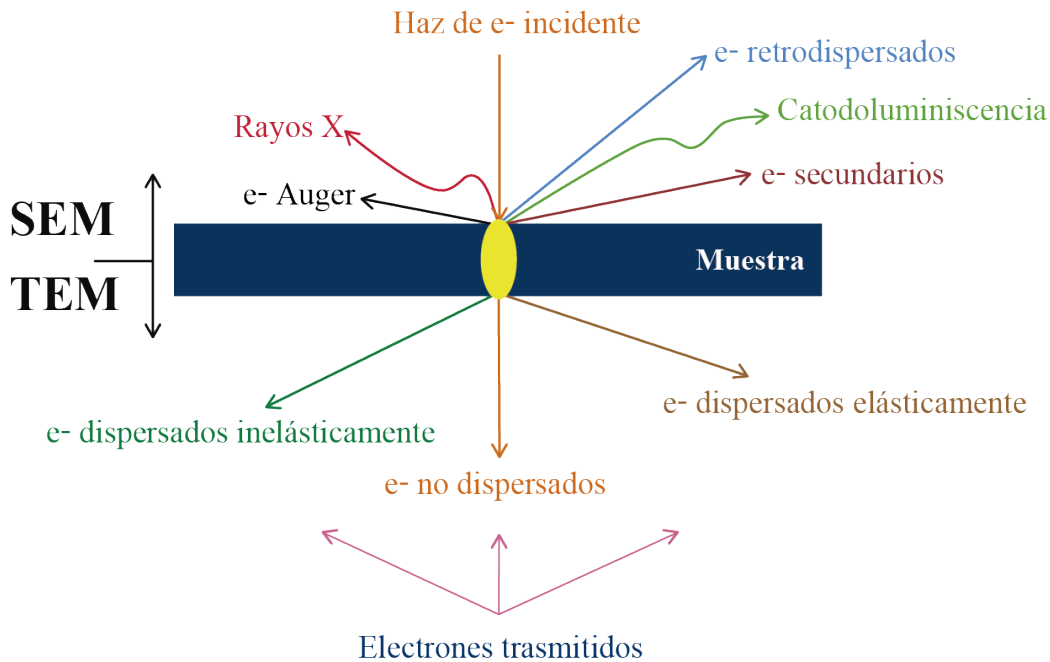


Figura Ap. I. 2. Señales generadas al interactuar el haz de electrones con la muestra.

### Ap.I.3.- Microscopía Electrónica de Barrido

En un microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés, Scanning Electron Microscopy) [Figura Ap.I.3.1(a)] se obtiene una imagen micrométrica de la superficie de una muestra como producto de la interacción de un haz de electrones enfocado en un punto, con un diámetro del orden de unos cuantos nanómetros, y que barre un área determinada. La columna del SEM contiene un cañón de electrones que genera un haz por emisión termoiónica de un cátodo, o filamento, generalmente construido de un alambre de tungsteno. El haz se acelera con un potencial eléctrico entre 2 y 40 kV a través de un ánodo. La columna posee también dos o tres lentes condensadoras y una lente objetiva (lentes magnéticas) que enfocan el haz de electrones en un punto con un diámetro entre 2 y 10 nm. El haz de electrones barre una superficie de la muestra mediante las bobinas deflectoras de barrido de la columna. Los electrones secundarios dispersados en cada punto en donde coincide el haz sobre la superficie de la muestra, son colectados por un detector de electrones secundarios (regularmente tipo centellador), el cual genera una señal eléctrica que es representada en un monitor tipo CRT, o bien es digitalizada para representarse en un monitor de PC. En este trabajo de tesis, la morfología de los polvos de HAp fue evaluada por microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo [Figura Ap.I.3.1(b)]. Para llevar a cabo las mediciones, los polvos fueron fijados en cinta de grafito y se aplicó un potencial de

15 keV en el cañón de electrones. Se utilizó una distancia de trabajo de 15 mm, apertura No. 2 (50  $\mu\text{m}$ ), densidad de corriente de 38  $\text{A}/\mu\text{m}^2$  y una distancia de trabajo de 15 mm.

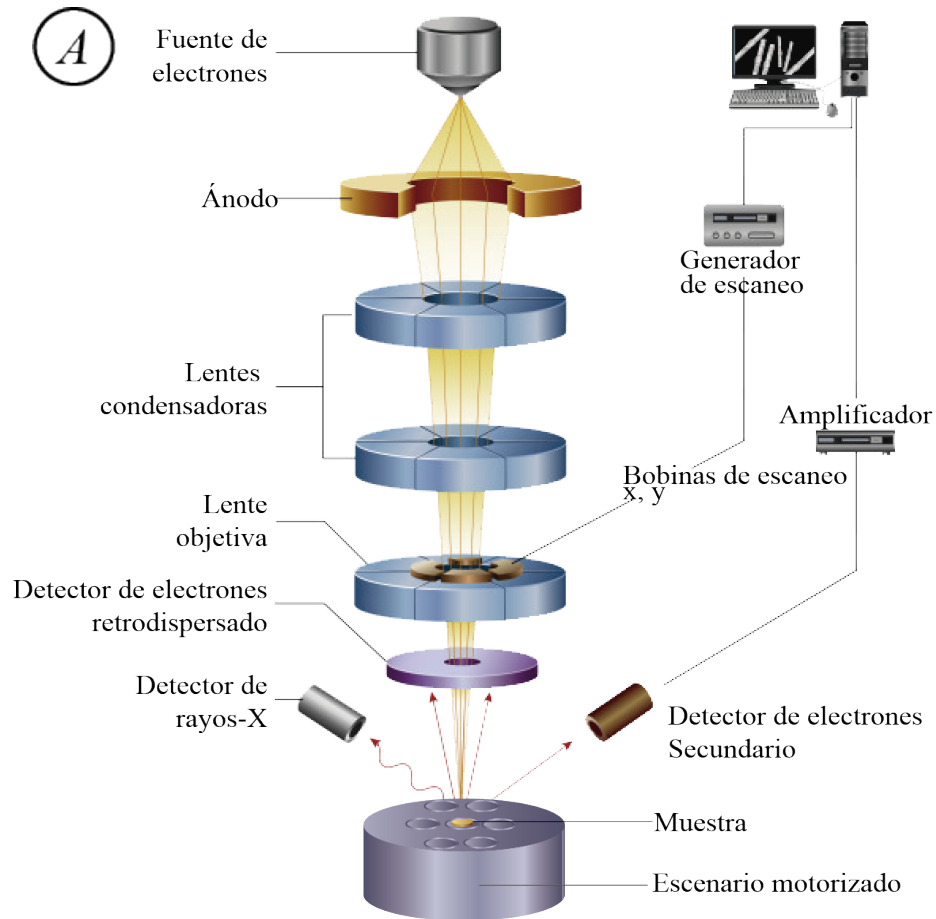


Figura Ap. I.3.1. (A) Esquema de la configuración de un microscopio de barrido convencional. (B) Fotografía del SEM JEOL JIB-4500, utilizado en esta tesis.

La formación de las imágenes en SEM depende de la adquisición de las señales producidas al interactuar el haz de electrones con la muestra. La forma y la profundidad del volumen de la interacción del haz de electrones con un sólido dependen de dos factores: la energía del haz de electrones y el número atómico de los elementos que componen el sólido. La profundidad de penetración está determinada por la energía del haz de electrones.

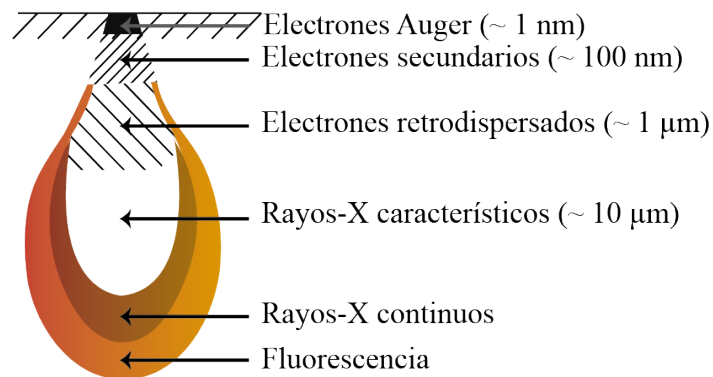


Figura Ap. I. 3.2. Diagrama de las distintas señales al interactuar el haz de electrones con la muestra.

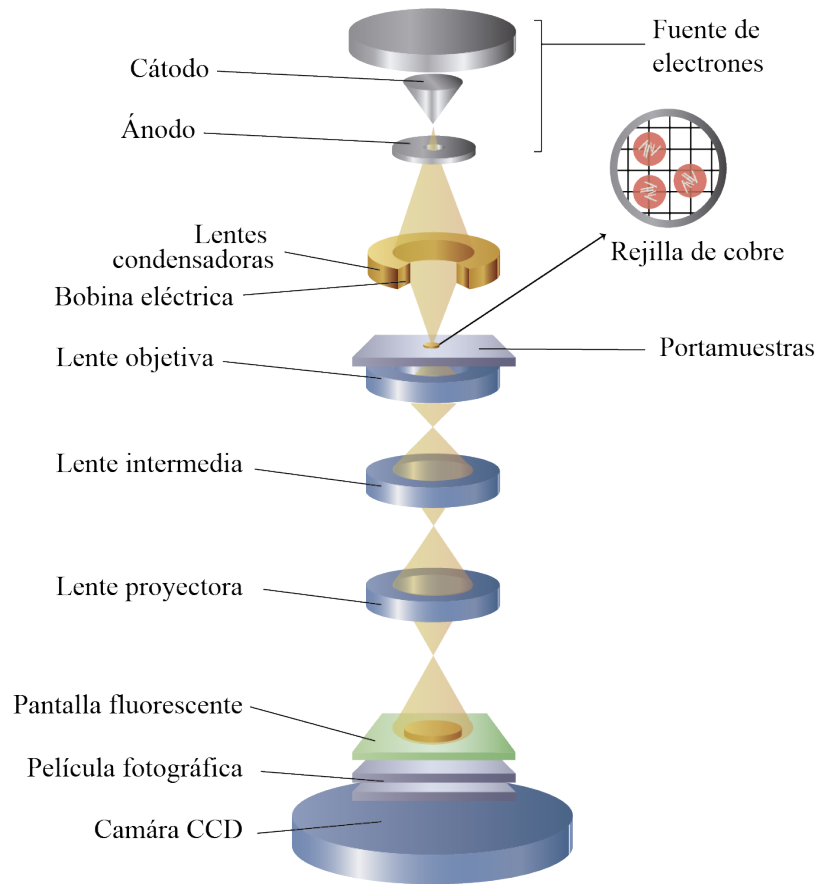
En las interacciones de los electrones con el sólido ocurren colisiones elásticas e inelásticas. Los electrones que colisionan elásticamente con el sólido se conocen como electrones retrodispersados y los que colisionan inelásticamente como electrones secundarios. El número de colisiones inelásticas incrementa conforme la energía del haz de electrones aumenta, ocasionando una menor deflexión del haz y una penetración de los electrones más profunda en el sólido. Cuando el número atómico de los elementos presentes en la muestra es lo suficientemente bajo como para que el número de colisiones inelásticas del haz de electrones sea 3 veces mayor que el de las colisiones elásticas, la deflexión del haz de electrones es muy pequeña, originando un volumen de interacción en forma de pera (Figura Ap. I.3.2). Este volumen de interacción depende sensiblemente del número atómico de los elementos que forman una muestra.

#### Ap.I.4.- Microscopía Electrónica de Transmisión

En un microscopio electrónico de transmisión, un haz de electrones penetra un espécimen delgado formando una imagen con el uso de las lentes apropiadas. El TEM posee alta resolución (de hasta 3 nm regularmente) que permite obtener imágenes de un material con amplificación de hasta 400,000 veces para observarlo a detalle. Además, este instrumento



puede ser utilizado para adquirir patrones de difracción de electrones, que brindan información de las propiedades de un material cristalino. Esta flexibilidad se logra mediante un sistema óptico-electrónico compuesto a base de un cañón de electrones y numerosas lentes magnéticas, las cuales se encuentran apiladas verticalmente para formar una columna de lentes. Asimismo, se pueden obtener patrones de difracción, los cuales se forman en el plano focal posterior a la lente objetiva y se amplifican mediante lentes intermedias y lentes proyectoras para ser visualizados en un monitor.

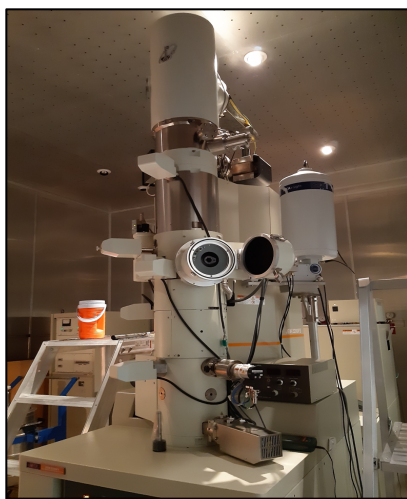


*Figura Ap. I.4.1 Esquema general de las secciones que conforman un microscopio electrónico de transmisión (Adaptación del original de TDMU, 2009).*

Un sistema TEM se divide en tres secciones principales: el cañón de electrones, el portamuestras y la columna del microscopio (Figura Ap. I.4.1). El cañón de electrones genera el haz de electrones ya sea por emisión termiónica o bien por emisión de campo, el cual es acelerado por un voltaje (de 100 a 300 kV) y enfocado utilizando dos o más lentes condensadoras en una rejilla de cobre que contiene al espécimen. El diámetro del haz depende

en gran parte del diseño y operación de cada sistema, y determina la intensidad con la cual se obtendrá una imagen de TEM. El portamuestras tiene como función mantener el espécimen en estado estacionario o en movimiento, así como introducirlo o extraerlo del microscopio. La última sección está conformada por al menos tres lentes, que en conjunto producen una imagen ampliada o un patrón de difracción de la muestra, la cual es proyectada sobre una pantalla fluorescente, o una cámara CCD para ser digitalizada (Egerton R.F. et al., 2005). Usualmente las imágenes de TEM son observadas y grabadas con una abertura objetiva centrada en el eje óptico de la lente objetiva, provocando que la parte del campo de visión que contiene a la muestra se forme a partir de electrones que no han sido dispersados, por lo que esta zona aparece más brillante con respecto a la muestra de estudio.

En este trabajo se obtuvieron imágenes en un microscopio TEM JEOL JEM 2200FS+CS operado a 180 kV en modo TEM; las muestras fueron diluidas en metanol con un grado de pureza del 99.99 % y se dispersaron sobre rejillas de cobre lacey - carbon/Cu (mesh 600).

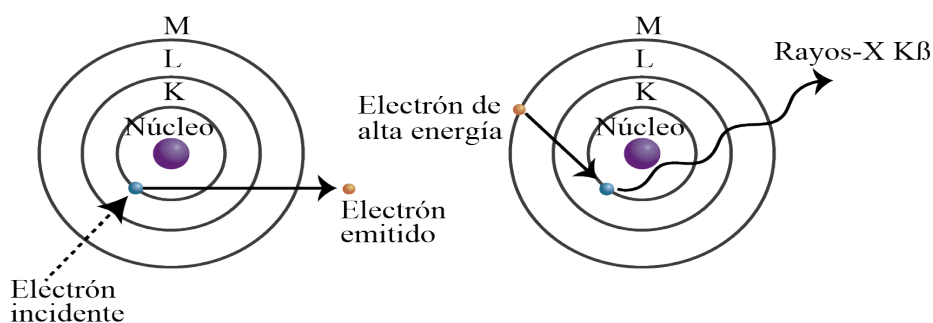


*Figura Ap. I.4.2 Fotografía del microscopio TEM JEOL JEM 2200FS+CS utilizado en este trabajo.*

### **Ap.I.5.- Espectroscopía de Dispersión de Energía en Rayos X**

Los rayos-X son una de las señales que puede ser recolectada al irradiar una muestra con electrones. Es decir, parte de la energía perdida al ser absorbida por la muestra, genera la emisión de rayos-X provenientes de las capas atómicas internas de los elementos que la constituyen. Esto permite obtener información de la composición elemental a través de la técnica de Espectroscopía de Dispersión de Energía en Rayos-X (EDS por sus siglas en inglés, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). El proceso de generación de los rayos-X

característicos inicia con la expulsión de un electrón de una capa atómica interna (de menor energía) generando una vacante, dejando al átomo en estado excitado como se muestra en la [Figura Ap. I.5](#). Para que éste regrese a su estado basal, un electrón de una capa superior llena dicha vacante liberando parte de su energía en la forma de un rayo-X de energía equivalente a la diferencia energética entre las dos capas. (Ngo P., 1999). En la técnica de EDS se usa un detector semiconductor que convierte la energía de los rayos-X incidentes en pulsos de corriente con intensidades proporcionales a su energía. Estos pulsos se amplifican y digitalizan para alimentar un analizador de canales múltiples (MCA, por sus siglas en inglés: multi-channel analyzer) o la memoria de una computadora, que los almacenará para sumarlos y representarlos como un pico en un espectro con una intensidad correspondiente a la concentración de la especie atómica presente en la muestra. En este trabajo, los espectros EDS se llevaron a cabo en un sistema marca Oxford, adaptado al microscopio JEOL JIB-4500, que se operó a un potencial de 15 keV, densidad de corriente de 38 nA/ $\mu\text{m}^2$  y una distancia de trabajo de 18 mm.



*Figura Ap. I.5. Proceso de generación de rayos X característicos en un átomo; formación de la vacante en la capa K, seguido del llenado de ésta por un electrón de mayor energía (capa M) y finalmente, la liberación de energía en forma de un rayo-X K $\beta$ . (Tomado de Ngo, 1999)*

### **Ap.I.6.- Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos**

La técnica de XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) consiste en hacer incidir fotones (o rayos-X) con energías de varios keV, que excitan los electrones de las primeras capas atómicas de la muestra para ser foto-emitidos. Los electrones pasan por un analizador que mide su energía, la cual es característica de cada elemento químico ya que depende de las energías de enlace del electrón con el núcleo del átomo [[Figura Ap. I.6.1\(a\)](#)]

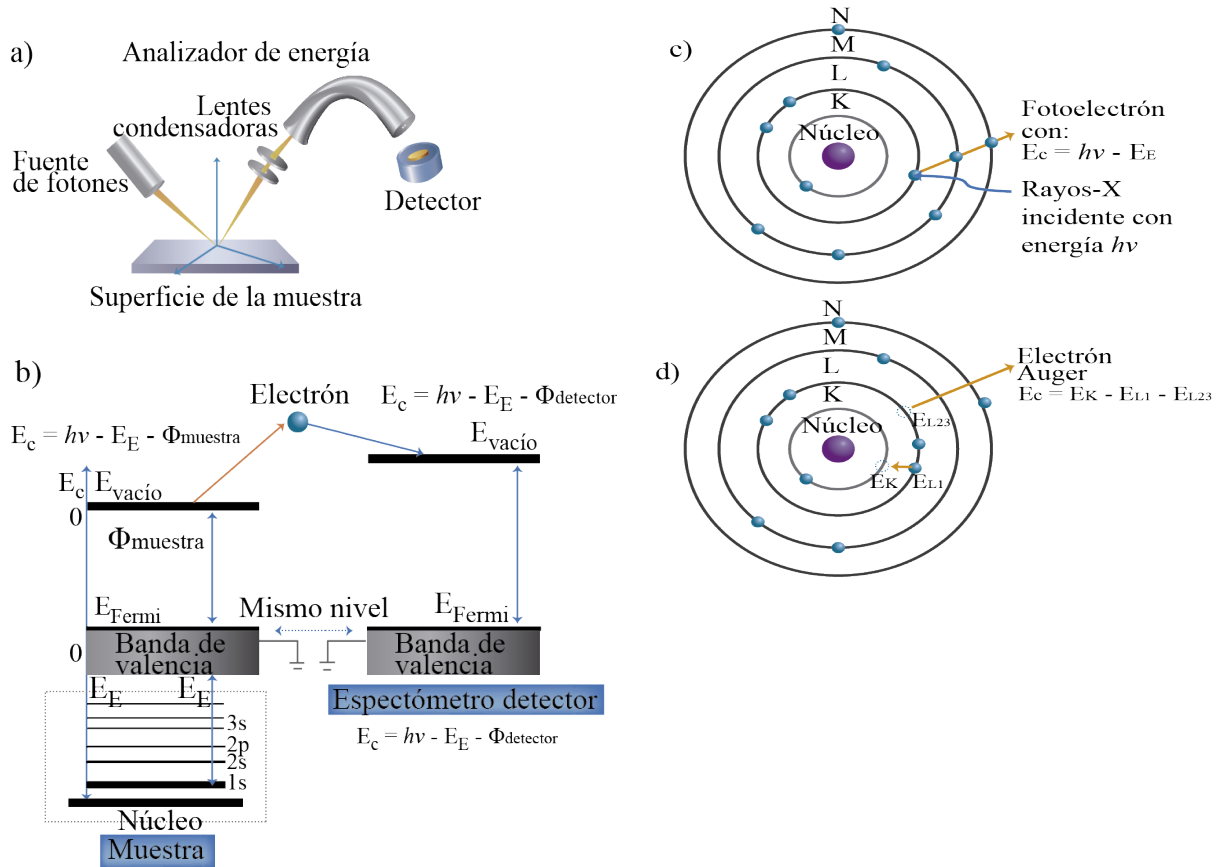


Figura Ap. I.6.1. Representación esquemática del sistema XPS. (a) Configuración del equipo. (b) Energías involucradas en el efecto fotoeléctrico. (c) Generación del fotoelectrón. (d) Generación del electrón Auger.

El principio físico de este sistema está descrito por el efecto fotoeléctrico. Ya que los rayos-X (o fotones) incidentes sobre la superficie de la muestra transfieren energía a los electrones que están enlazados en las orbitas atómicas al núcleo [Figura Ap. I.6.1(b)] Por lo que existen dos procesos de emisión de electrones. Si el electrón emitido es el resultado de la transferencia de energía con el fotón entonces se le denomina fotoelectrón [Figura Ap. I.6.1(c)] y tendrá una energía cinética :

$$(E_c = hv - E_E - \phi) \quad [4]$$

donde :

$hv$  es la energía proveniente del fotón/rayo-X,

$E_E$  es la energía de enlace del electrón excitado y

$\phi$  es la función trabajo que depende del detector del sistema de XPS.

El segundo proceso consiste en que una vez ocurrida la foto emisión se produce un hueco en el orbital de donde salió el fotoelectrón, el cual puede ser ocupado por un electrón proveniente de un orbital más externo emitiendo energía. Dicha energía es absorbida por un electrón para también ser foto-emitido, el cual es denominado electrón Auger. La [Figura Ap. I.6.1\(d\)](#) muestra este proceso con su energía cinética:

$$E_C = E_K - E_{L1} - E_{L23} \quad [5]$$

donde:

$E_K$  es la energía de enlace del electrón que se encontraba en el orbital K,

$E_{L1}$  es la energía de enlace del electrón proveniente del sitio L1 en el orbital L,

$E_{L23}$  y es la energía de enlace del electrón proveniente del sitio L23 en el orbital L.

Como se puede observar la energía cinética del electrón Auger no depende de la energía de los fotones incidentes, ya que es un proceso de recombinación dentro del átomo. Aunque si se quiere describir el espectro en términos de la energía de enlace entonces se debe de considerar la fuente usada, dado que depende de la fuente usada. La técnica de XPS es una técnica de caracterización complementaria que permite la cuantificación química de los elementos de un compuesto con mayor resolución que otras técnicas, tal como la EDS. Dado que la intensidad de los picos del fotoelectrón ( $I_i$ ) en el espectro está relacionada con el porcentaje promedio de concentración de cada elemento ( $N_i$ ), el área transversal ( $\sigma_i$ ) y el camino libre medio ( $\lambda_i$ ) del fotoelectrón multiplicado por un factor de sensibilidad ( $K$ ) del equipo de adquisición [ $I_i = N_i \sigma_i \lambda_i K$ ], por lo que las medidas cuantitativas tendrán un error relativo de  $\pm 10\%$ . Además, permite obtener los estados de valencia de los elementos que forman un compuesto en particular, es decir, mediante la comparación de las energías de enlace de cada elemento se puede conocer la estequiometría correcta de los compuestos.

El sistema de adquisición usado para este trabajo fue un SPECS equipado con un analizador PHOBOS WAL usando un ánodo de aluminio ([Figura Ap. I.6.2](#)). Durante las mediciones se adquirieron espectros a alta resolución, usando 300 escaneos en ciertos intervalos de energías para obtener los valores de las energías de amarre con alta resolución y así poder identificar el estado químico de los elementos de interés (Ca, P, O, Fe y Cr).

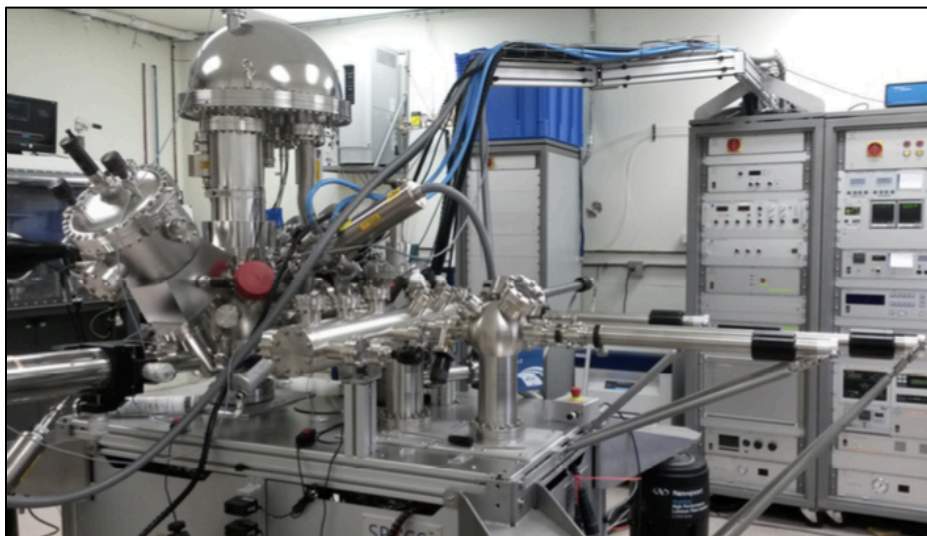


Figura Ap. I.6.2. Espectrómetro SPECS utilizado en este trabajo de tesis.

### Ap.I.7.- Espectroscopía Raman

La Espectroscopía Raman es una técnica fotónica utilizada para obtener información química y estructural de diversas sustancias en unos cuantos segundos. El análisis se basa en la medición de la luz dispersada por un material sobre el cual se hace incidir un haz monocromático. La luz dispersada presenta cambios en la longitud de onda respecto al haz incidente dependiendo de la estructura química de la muestra. Por lo que, también nos permite determinar semi cuantitativamente la cantidad de sustancia en una muestra de casi cualquier material o compuesto para su identificación, detectar vibraciones en moléculas y caracterizar fases puras y mezclas de minerales con un empaquetamiento atómico similar. Al hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia  $\nu$  sobre una muestra los fotones del haz incidente pueden experimentar los siguientes efectos:

1. **Colisiones elásticas** con los átomos de la muestra, prácticamente sin pérdida de energía y conservando la misma frecuencia con la que incidieron generando la llamada **dispersión Rayleigh** aporta ninguna información sobre la composición pues las moléculas regresan al mismo nivel energético.
2. **Colisiones inelásticas** con los átomos de la muestra, presentando transferencia de energía que modifica la frecuencia de los fotones dispersados (*1 fotón de cada  $10^{11}$  que inciden*) y se forma la **dispersión Raman**. Ésta contiene información sobre

composición y estructura debido a que las moléculas son excitadas a un estado vibracional distinto del que tenían antes del choque, en dos formas posibles:

- El fotón incidente transmite energía a la molécula con la que choca, (**dispersión Stokes**), induciendo vibraciones moleculares, y disminuyendo su frecuencia por la pérdida de energía al chocar.
- El fotón absorbe energía al chocar con moléculas excitadas, (**dispersión anti-Stokes** – **Stokes**) aumentando su frecuencia al ganar energía durante el choque.

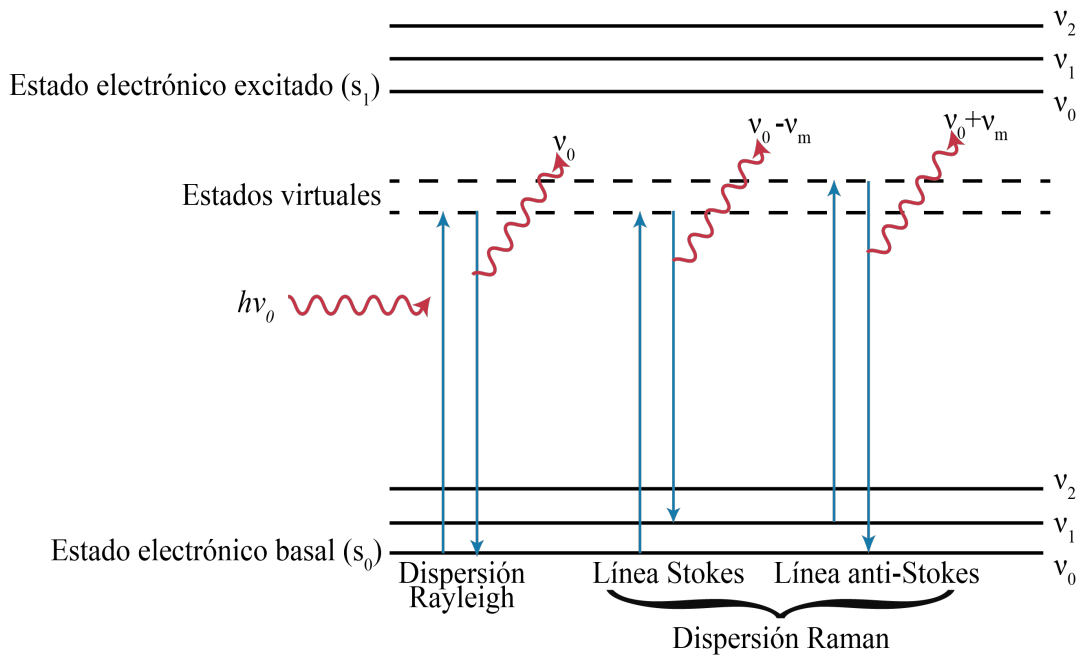


Figura Ap. I.7.1. Diagrama energético del origen de las dispersiones Rayleigh y Raman.

En la Figura [Figura Ap. I.7.1](#) se hace una representación esquemática de los tres tipos de dispersión existentes de acuerdo con los niveles energéticos que se forman cuando incide un haz de luz monocromático sobre un material con centros dispersores, donde  $h\nu$  es la frecuencia de la luz incidente  $\nu_m$  es el desplazamiento Raman.

Instrumentalmente, un sistema Raman es conformado principalmente por un láser como fuente de excitación [He—Cd (325 nm) ó He—Ne (633 nm)], un sistema de iluminación de la muestra que permita colectar la luz dispersa, un espectrofotómetro o filtro para la selección de las ondas y un detector compuesto por un arreglo de diodos acoplados a un fotomultiplicador. Cuando la luz es dispersada se colectada mediante una lente y se envía

a un espectrofotómetro para adquirir un espectro Raman, el cual se grafica respecto a la frecuencia del láser empleado en la medición. De esta manera la dispersión elástica Rayleigh queda centrada en  $0 \text{ cm}^{-1}$  y en frecuencias correspondientes a los niveles energéticos de distintas vibraciones de la muestra se encuentran las bandas Raman. La versatilidad de esta técnica reside en que el material a analizar no requiere algún tipo de preparación especial además de tratarse de una técnica no destructiva.

### **Ap.I.8.- Fotoluminiscencia**

Un material, cuando es irradiado con luz de alta energía, es capaz de absorber fotones y por consecuencia se crean excitaciones electrónicas; las cuales se relajan conforme los electrones en el material regresan a su estado de mínima energía, emitiendo luz denominada fotoluminiscencia (PL) al tratarse de una relajación radiativa. Dicha luminiscencia es acumulada y analizada para obtener distinta información sobre el material, por ejemplo, el espectro de PL brinda las energías de transición que son utilizadas para determinar los niveles de energía electrónicos. La intensidad de PL provee una medida sobre el número de eventos de recombinación electrónica, mientras que la variación de ésta debido a parámetros externos, como la temperatura y campos eléctricos externos, sirve para caracterizar más a detalle los estados y bandas electrónicas del material analizado. La instrumentación utilizada para los experimentos de PL consta de una fuente óptica, generalmente un láser al igual que Raman, por lo que estas técnicas suelen encontrarse en un mismo sistema; además, se usa un medidor de potencia óptica o en la mayoría de los casos, un espectrofotómetro. En este trabajo se utilizó un microscopio confocal micro-Raman Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 (Figura Ap. I.8.1) empleando el láser de He-Ne (rojo) de 633 nm para la obtención de espectros Raman de las nanocintas de HAp. Y en el mismo equipo se adquirieron los espectros de Fotoluminiscencia (PL) irradiando las muestras con el láser He-Cd (azul) de 325 nm. Para ambas técnicas las muestras se soportaron en portaobjetos de vidrio y se llevaron a cabo las mediciones a temperatura ambiente, utilizando una rendija de exposición de  $200 \mu\text{m}$ , sin filtro.



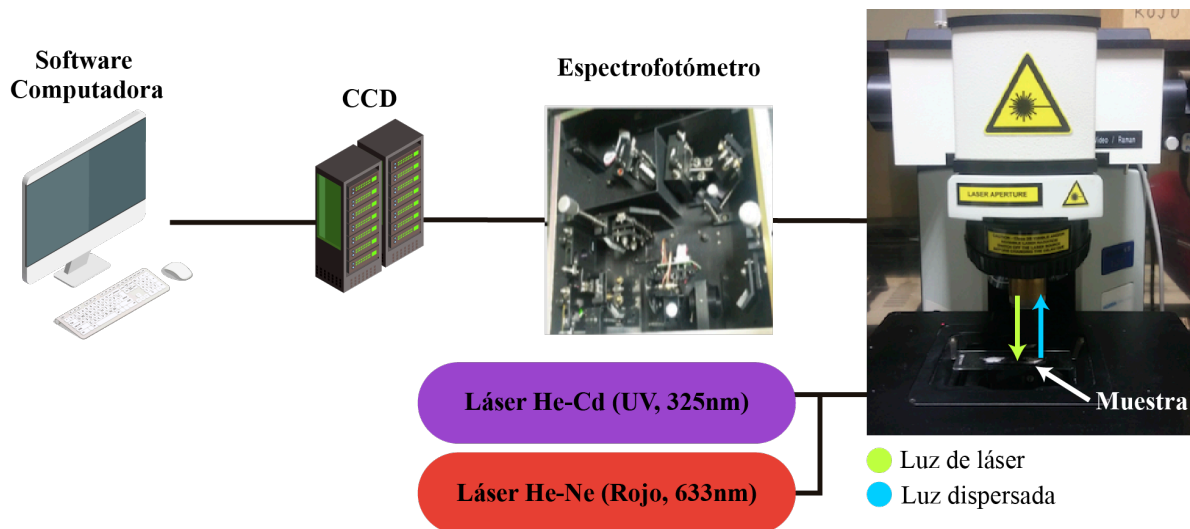


Figura Ap. I.8.1. Configuración del microscopio confocal micro-Raman Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800.

### Ap.I.9.- Catodoluminiscencia

La emisión de luz cuando una muestra es bombardeada por un haz de electrones cuya fuente es un cátodo es conocida como catodoluminiscencia (CL). De manera general la CL es una técnica ampliamente utilizada como un modo de operación adicional en el SEM y permite llevar a cabo mediciones de microscopía y espectroscopía; es posible obtener imágenes o mapas luminiscentes de regiones de interés, así como la adquisición de un espectro correspondiente a un área seleccionada de la muestra.

La señal de CL se forma mediante la detección de fotones de las regiones UV, Vis e IR cercano del espectro. Las señales correspondientes están relacionadas con la generación de pares electrón-hueco (e-h) durante la excitación de un semiconductor con el haz de electrones (Egerton R.F. et al., 2005). El bombardeo de la muestra provoca que los electrones dentro del material sean promovidos de la banda de valencia (de menor energía) a la banda de conducción (de mayor energía). Cuando dichos electrones pierden energía e intentan regresar al estado basal, pueden ocupar momentáneamente niveles de energía ubicados dentro de la banda prohibida. Parte de la energía perdida, cuando los electrones desocupan tales estados para recombinarse con huecos de la banda de valencia, se convierte en fotones (Figura Ap. I.9.1). Estos estados electrónicos son conocidos como trampas de electrones y actúan como centros luminiscentes; responsables de la emisión de Catodoluminiscencia (Yacobi B.G. et al., 1986). Por lo tanto, el espectro de emisión de CL puede ser clasificado

en dos tipos: extrínseco (activado o de CL característica) e intrínseco (fundamental o de emisión de borde).

La emisión intrínseca es originada por las recombinaciones electrón- hueco que se dan a través de la banda prohibida y se puede incrementar por factores como: falta de estequiometría, imperfecciones estructurales o impurezas sustitucionales o intersticiales que distorsionan la red (Boggs S. et al., 2006). Los espectros de emisión que dependen de las impurezas incorporadas al material son conocidos como espectros extrínsecos o activados; ya que las bandas de emisión son “activadas” por las impurezas y la emisión es característica particularmente del átomo activador. Los activadores generalmente son iones de distintas valencias que sustituyen a los cationes en la estructura original, ya sean metales de transición, tierras raras o actínidos.

En la muestra semiconductor se generan portadores de carga que se difunden y posteriormente se recombinan para llevar a cabo la emisión de fotones. En la banda prohibida del semiconductor los centros de recombinación de los niveles energéticos pueden ser tanto radiativos como no-radiativos, dependiendo de la emisión de fotones y se caracterizan por una tasa de recombinación  $R \propto \tau^{-1}$ , donde  $\tau$  es el tiempo de recombinación. Asimismo, se puede llevar a cabo un proceso competitivo cuando ambos centros de recombinación están presentes con un tiempo de vida observable de:

$$\tau = \frac{\tau_{rr}\tau_{rn}}{\tau_{rr} + \tau_{rn}}, \quad [6]$$

donde  $\tau_{rr}$  es el tiempo de recombinación radiativa y  $\tau_{rn}$  el tiempo de recombinación no radiativa. Así pues, la eficiencia de las recombinaciones radiativas  $\eta$ , es una relación entre la tasa de recombinación radiativa la recombinación total  $R$ .

Entonces, la intensidad de CL puede definirse como el número de fotones emitidos por unidad de tiempo y depende de la tasa de recombinaciones por todos los mecanismos posibles  $[\Delta n(r)/\tau]$ , es importante tomar en cuenta que solo una fracción corresponde a recombinaciones radiativas  $[\Delta n(r)\eta/\tau]$ :

$$L_{CL}(r) = \int f \frac{\Delta n(r)}{\tau_{rr}} d^3r, \quad [7]$$

donde  $f$  representa a una función de corrección de los parámetros de detección de CL, tomando en cuenta que no todos los fotones generados en el material son emitidos, debido a pérdidas por absorción óptica o reflexión (Marshall D.J. et al., 1988).

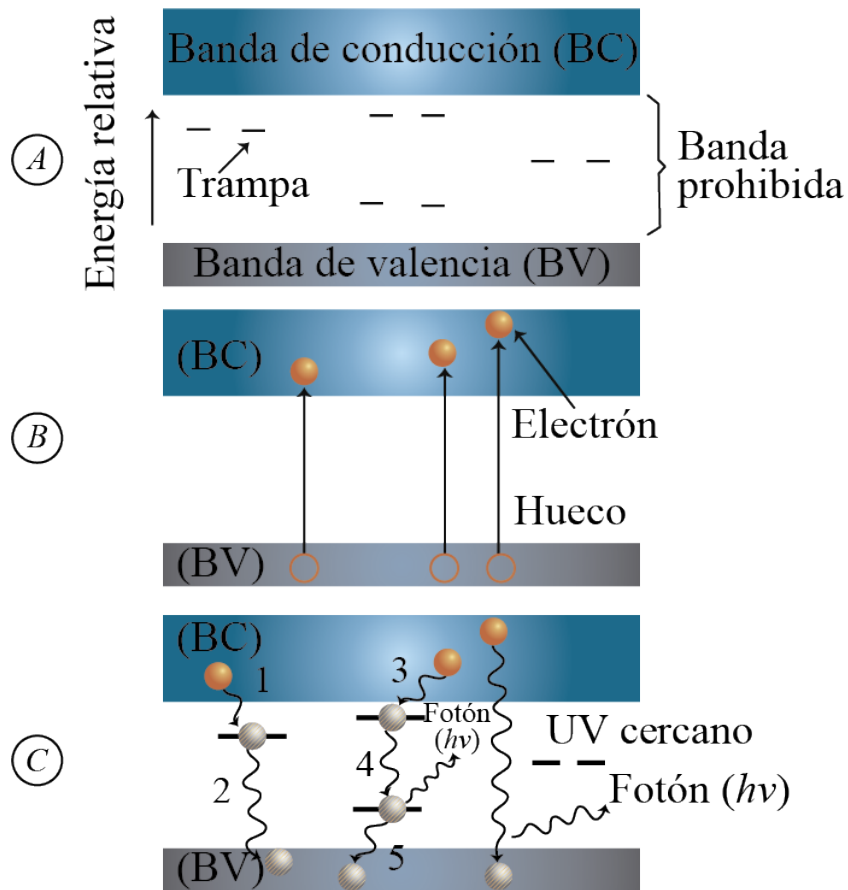


Figura Ap. 1.9.1. Representación esquemática de los procesos que generan la catodoluminiscencia en un material (Tomada de Boggs y Krinsley, 2006)

donde  $f$  representa a una función de corrección de los parámetros de detección de CL, tomando en cuenta que no todos los fotones generados en el material son emitidos, debido a pérdidas por absorción óptica o reflexión (Marshall D.J. et al., 1988).

Actualmente se utilizan espejos parabólicos para la detección de la señal de CL, así como una fibra óptica para su transmisión. Inicialmente, cuando una muestra es irradiada los electrones inciden en la superficie de ésta en el primer foco del espejo parabólico y se refleja la luz emitida al segundo foco del espejo parabólico; posteriormente la emisión es colimada por una lente y transportada mediante la fibra óptica hasta llegar a la apertura del monocromador. A continuación, la luz con un estrecho rango de longitudes de onda llega al fotomultiplicador para atenuar el ruido y amplificar la señal como se observa en la [Figura](#)

Ap. I.9.2. Finalmente, esta señal amplificada es analizada por un sistema electrónico para ser desplegada en un monitor, ya sea como una imagen o un espectro de emisión de CL.

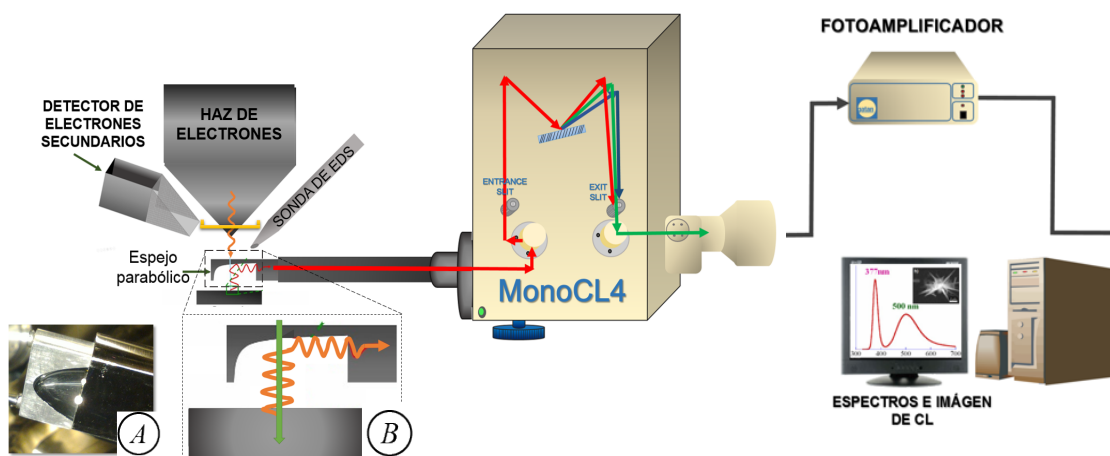


Figura Ap. I.9.2. Diagrama esquemático del sistema de colección de CL adaptado al SEM JEOL JIB-4500.

El sistema Gatan MonoCL4 utiliza un espejo parabólico retráctil de diamante, que posee un orificio de 1 mm en el centro del espejo. En la [Figura Ap. I.9.2\(A\)](#) se muestra una fotografía del espejo colector de luz; el cual se inserta manualmente por medio de la perilla que se encuentra debajo del monocromador a una posición directamente debajo de la pieza polar del SEM de modo que el haz de electrones pasa a través del agujero del espejo. Cuando una muestra de emisión de CL se posiciona en el punto focal del espejo, la luz de la muestra es colimada y enfocada, ya sea directamente sobre los detectores, o bien se acopla en el monocromador a través de ranuras de entrada como se muestra en la [Figura Ap. I.9.2\(B\)](#). Este último se encuentra equipado con un tubo fotomultiplicador alta sensibilidad (HSPMT) cuya sensibilidad de detección efectiva se encuentra en un rango de 200–800 nm (1.55–6.2 eV). En la [Figura Ap. I.9.3](#) es posible observar una caída en la respuesta espectral de CL por encima de los 800 nm en el rango UV–Vis para el fotomultiplicador HSPMT. Para este proyecto, las medidas de Catodoluminiscencia se llevaron a cabo en el SEM JEOL JIB–4500 se adquirieron espectros UV-Vis para el rango de 200–800 nm con el sistema Gatan Mono CL4 acoplado; el cual se encuentra equipado con un tubo fotomultiplicador alta sensibilidad

(HSPMT), cuya sensibilidad de detección efectiva se encuentra en un rango de 200–800 nm.

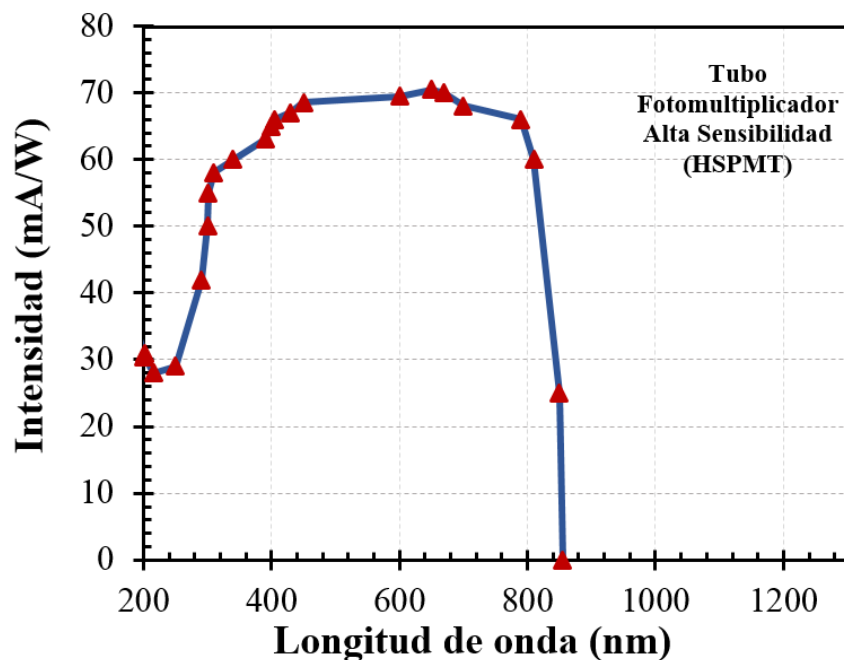
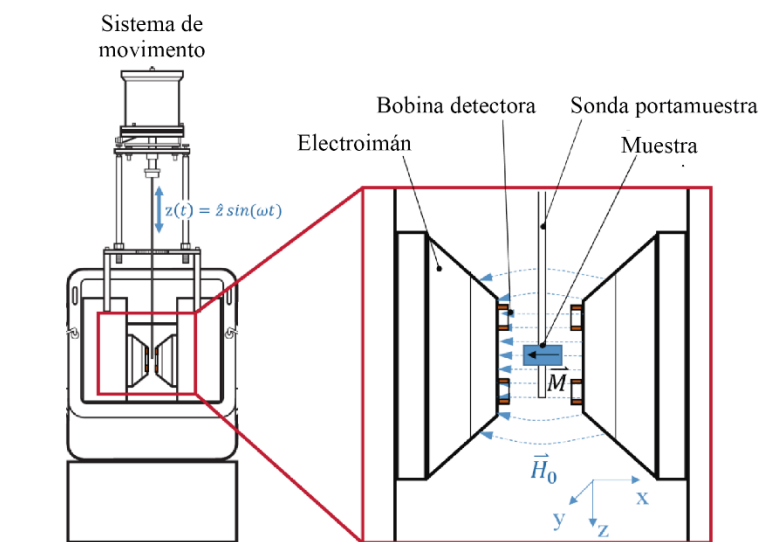


Figura Ap. I.9.3. Respuesta espectral del fotomultiplicador (HSPMT) de CL UV-Vis.

### Ap.I.10.- Magnetometría de Muestra Vibrante

De manera general, las técnicas de caracterización magnética se pueden clasificar en dos tipos: medición de la fuerza sobre un material en un campo magnético y medición de inducción magnética en la vecindad de la muestra. Durante muchos años se han usado las técnicas de fuerza en los laboratorios, siendo la balanza de Faraday la más representativa; dichas técnicas dificultan la observación de la magnetización en un campo verdaderamente uniforme debido a que el gradiente del campo es esencial para la producción de la fuerza. Además dichas técnicas no son fácilmente adaptables a rutinas de medición de magnetización versus campo aplicado. Las características de cualquier material magnético definen sus posibles aplicaciones y están descritas en términos de su curva de magnetización, en función del campo magnético ( $M$  vs.  $H$ ). El instrumento de medición más comúnmente usado para la determinación de curvas  $M$  vs.  $H$  (lazo de histéresis) es el Magnetómetro de Muestra Vibrante o VSM por sus siglas en inglés (Vibrating Sample Magnetometer) que, desde su invención en 1956, se ha convertido en la “técnica más usada” dada su capacidad de medir las propiedades magnéticas básicas de materiales como función del campo magnético DC

externo, la temperatura y el tiempo. Un magnetómetro de muestra vibrante mide el momento magnético de una muestra cuando ésta vibra en presencia de un campo magnético estático, a partir del cual se puede determinar la magnetización y la susceptibilidad magnética. Éste sobresale por su versatilidad, sencillez, permitiendo la obtención de resultados precisos y confiables, además es de bajo costo. Su operación se basa en la Ley de Faraday, la cual establece que en una bobina se genera una fuerza electromagnética cuando hay un cambio de flujo a través de ella. En la configuración de medición VSM una muestra magnética se mueve en la proximidad de dos bobinas detectoras como se muestra en la [Figura Ap. I.10.1](#).



*Figura Ap. I.10.1. Representación esquemática de la configuración de un magnetómetro VSM.*

Cuando el oscilador proporciona una señal sinusoidal que se traduce por el transductor como una vibración vertical la muestra sujeta a una varilla vibra con una frecuencia y amplitud determinadas. Ésta se encuentra centrada en medio de dos piezas polares de un electroimán que genera un campo magnético altamente homogéneo. A su vez, las bobinas detectoras estacionarias están montadas en los polos del electroimán y su centro de simetría coincide con el centro magnético de la muestra de manera estática. Por lo tanto, el cambio de flujo magnético originado por el movimiento vertical de la muestra magnetizada genera un voltaje en las bobinas. Al ser constante no tiene efecto en el voltaje, sino en la magnetización de la muestra.

El campo magnético oscilante de la muestra en movimiento induce una fuerza electromotriz alterna en las bobinas de detección, cuya magnitud es proporcional al momento magnético de la muestra. La fuerza electromotriz alterna es amplificada, usualmente con un amplificador “lock-in” el cual es sensible solo a la señal de la frecuencia de vibración el cual puede venir de un sensor, óptico, magnético o capacitivo acoplado al sistema de control.

En este trabajo de tesis, la caracterización de las propiedades magnéticas se llevó a cabo en un sistema de medición de propiedades físicas (PPMS) marca Quantum Design utilizando la sonda de VSM (Figura Ap. I.10.2). Dicho equipo consta de un imán superconductor de campo longitudinal marca Oxford Instruments de NbTi/ Nb<sub>3</sub>Sn con capacidad máxima de campo de 90 kOe a una temperatura mínima de 1.8 K. El imán se encuentra montado directamente dentro de un recipiente de gran capacidad que es llenado con Helio líquido y se encuentra sellado con nitrógeno líquido para disminuir el flujo de calor al exterior. Una sonda VSM es acoplada al sistema PPMS para llevar a cabo mediciones de magnetización en función del campo magnético y de la temperatura. El sistema VSM utiliza un motor lineal para hacer vibrar la muestra con una frecuencia de 40 Hz y tiene una resolución de detección menor que  $10^{-6}$  emu.

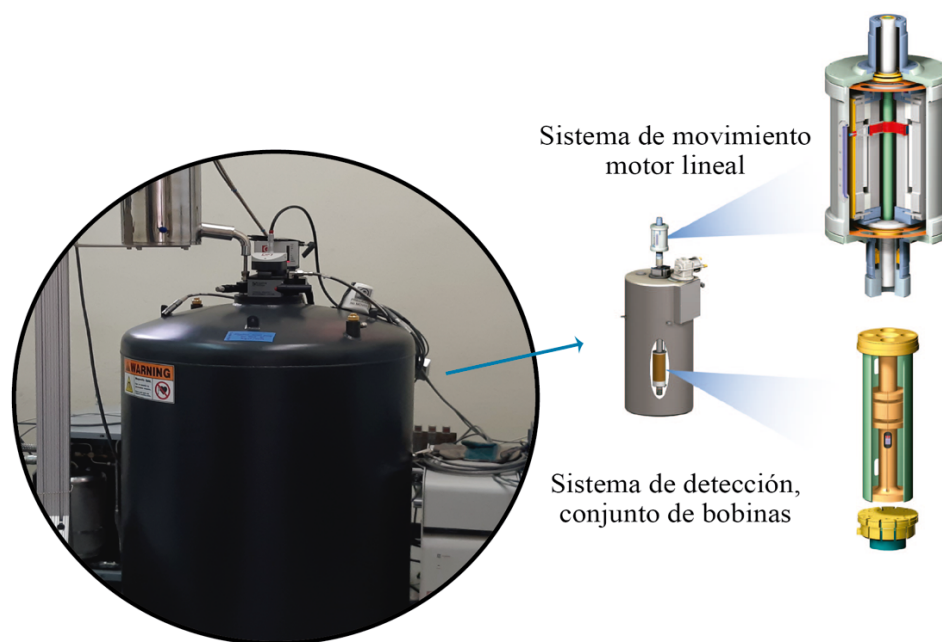


Figura Ap. I.10.2. Magnetómetro Quantum Design PPMS-VSM.

Para llevar a cabo las mediciones, las muestras fueron previamente pesadas en una balanza analítica y depositadas en un portamuestras plástico para polvos de 4 cm [Figura Ap. I.10.3(a)]. Posteriormente se colocaron en la sonda apoyándose de la estación de montaje como se muestra en la Figura Ap. I.10.3(b). Para cada una de las muestras se adquirieron lazos de histéresis magnética (LHM) con un campo magnético externo de -1 a 1 T a temperatura ambiente.

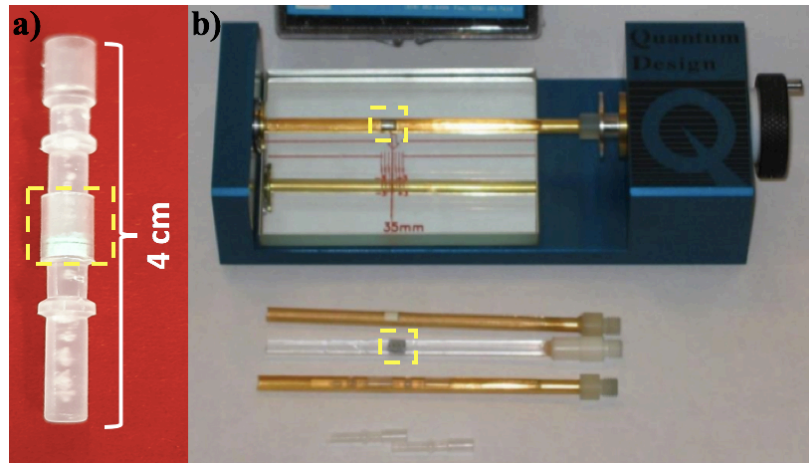


Figura Ap. I.10.3. Montaje de la muestra en el Magnetómetro Quantum Design PPMS-VSM.  
(a) Portamuestras plástico para polvos. (b) Estación de Montaje.



# APÉNDICE II

## FICHAS CRISTALOGRÁFICAS

### Ap. II.1 Hidroxiapatita deficiente en calcio $\text{Ca}_9\text{HPO}_4(\text{PO}_4)_5\text{OH}$

Reference code: 00-046-0905  
PDF index name: Hidroxiapatita deficiente en calcio  
Empirical formula:  $\text{Ca}_9\text{H}_2\text{O}_{25}\text{P}_6$   
Chemical formula:  $\text{Ca}_9\text{HPO}_4(\text{PO}_4)_5\text{OH}$

#### Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal  
Space group: P63/m  
Space group number: 176

a (Å): 9.4410  
b (Å): 9.4410  
c (Å): 6.8810  
Alpha (°): 90.0000  
Beta (°): 90.0000  
Gamma (°): 120.0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 2.97  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 531.15  
Z: 1.00

#### Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic  
Quality: Star (S)

#### Comments

Color: White  
General comments: Calcium-deficient hydroxyapatite.  
Sample preparation: Sample dried overnight at 120 C in air prior to XRD measurements.

#### References

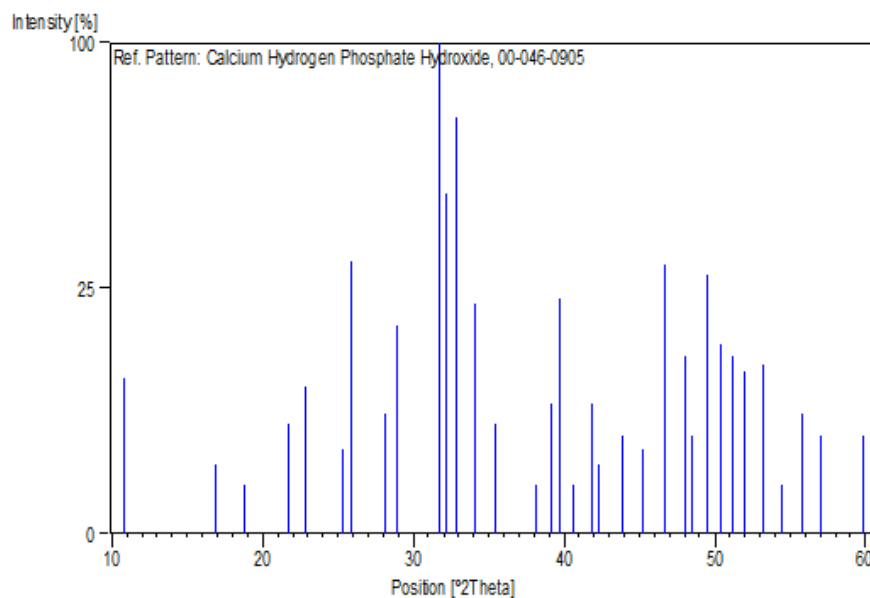
Primary reference: Lemaitre, J., Ecole Polytechnique Federale De Lausanne, Switzerland.,  
*Private Communication*, (1995)  
Unit cell: Mortier, A., Lemaitre, J., Rodrique, L., Rouxhet, P., *J. Solid State Chem.*, **78**, 215, (1989)

#### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	8.18800	10.796	10.0
2	1	0	1	5.26400	16.829	2.0
3	1	1	0	4.72600	18.761	1.0
4	2	0	0	4.08900	21.717	5.0

5	1	1	1	3.89200	22.831	9.0
6	2	0	1	3.51600	25.310	3.0
7	0	0	2	3.44100	25.872	31.0
8	1	0	2	3.17100	28.118	6.0
9	2	1	0	3.09000	28.871	18.0
10	2	1	1	2.81900	31.716	100.0
11	1	1	2	2.78100	32.161	48.0
12	3	0	0	2.72600	32.828	72.0
13	2	0	2	2.63200	34.035	22.0
14	3	0	1	2.53400	35.394	5.0
15	2	2	0	2.35900	38.117	1.0
16	2	1	2	2.29900	39.152	7.0
17	3	1	0	2.26800	39.710	23.0
18	2	2	1	2.22300	40.548	1.0
19	3	1	1	2.15400	41.907	7.0
20	3	0	2	2.13700	42.257	2.0
21	1	1	3	2.06300	43.849	4.0
22	2	0	3	2.00100	45.282	3.0
23	2	2	2	1.94600	46.636	30.0
24	3	1	2	1.89400	47.996	13.0
25	3	2	0	1.87500	48.514	4.0
26	2	1	3	1.84200	49.440	28.0
27	3	2	1	1.80900	50.405	15.0
28	4	1	0	1.78400	51.161	13.0
29	4	0	2	1.75700	52.006	11.0
30	4	1	1	1.72000	53.212	12.0
31	1	0	4	1.68300	54.477	1.0
32	3	2	2	1.64700	55.770	6.0
33	3	1	3	1.61200	57.091	4.0
34	4	2	0	1.54500	59.812	4.0

**Stick pattern**



## Ap. II.2. Hidroxiapatita Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)

Reference code:	00-009-0432
Mineral name:	Hydroxylapatite, syn
PDF index name:	Calcium Phosphate Hydroxide
Empirical formula:	Ca <sub>5</sub> HO <sub>13</sub> P <sub>3</sub>
Chemical formula:	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH)

### Crystallographic parameters

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P63/m
Space group number:	176

a (Å):	9.4180
b (Å):	9.4180
c (Å):	6.8840
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	120.0000

Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):	3.16
Measured density (g/cm <sup>3</sup> ):	3.08
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	528.80
Z:	2.00

### Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic
Mineral	
Common Phase	
Quality:	Indexed (I)

### Comments

Color:	Green, bluish green, yellow-green, grayish green, violet, violet-blue, violet, colorless, light greenish white, gray, brown, pinkish red, pinkish-red, blue
General comments:	I/I <sub>1</sub> are peak values from a pattern which shows slight broadening of prism reflections.
Validated by calculated data 24-33.	
Sample source:	Sample obtained following the procedure indicated by Hodge et al., <i>Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.</i> , <b>10</b> 156 (1938).
Optical data:	B=1.651, Q=1.644, Sign=-
Additional pattern:	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).	

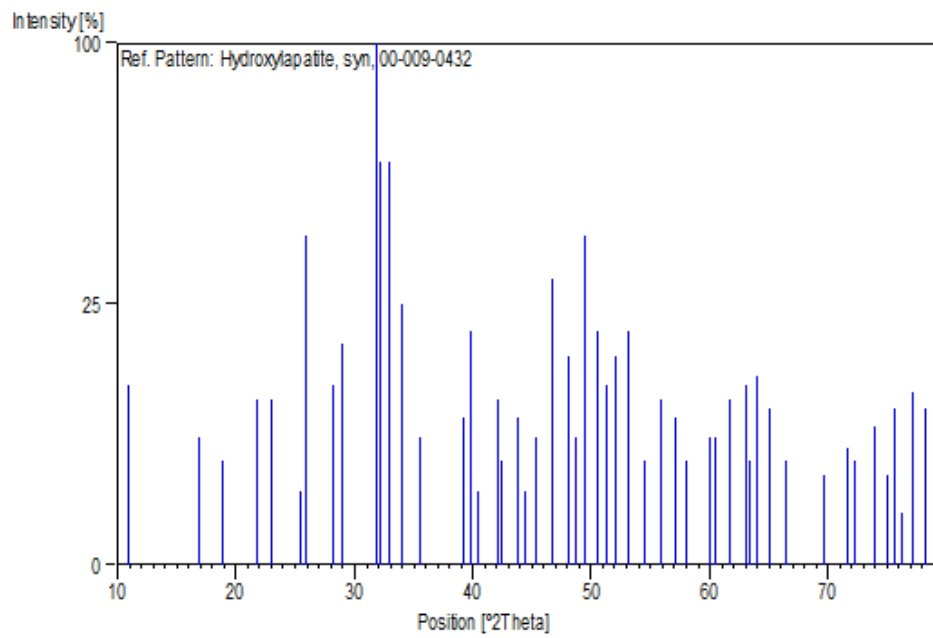
### References

Primary reference:	de Wolff, P., Technisch Physische Dienst, Delft, The Netherlands., <i>ICDD Grant-in-Aid</i>
Optical data:	<i>Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.</i> , <b>II</b> , 879

### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	8.17000	10.820	12.0
2	1	0	1	5.26000	16.842	6.0
3	1	1	0	4.72000	18.785	4.0
4	2	0	0	4.07000	21.820	10.0
5	1	1	1	3.88000	22.902	10.0
6	2	0	1	3.51000	25.354	2.0
7	0	0	2	3.44000	25.879	40.0
8	1	0	2	3.17000	28.127	12.0
9	2	1	0	3.08000	28.967	18.0
10	2	1	1	2.81400	31.774	100.0
11	1	1	2	2.77800	32.197	60.0
12	3	0	0	2.72000	32.902	60.0
13	2	0	2	2.63100	34.049	25.0
14	3	0	1	2.52800	35.481	6.0
15	2	1	2	2.29600	39.205	8.0
16	3	1	0	2.26200	39.819	20.0
17	2	2	1	2.22800	40.453	2.0
18	3	1	1	2.14800	42.030	10.0
19	3	0	2	2.13400	42.319	4.0
20	1	1	3	2.06500	43.805	8.0
21	4	0	0	2.04000	44.370	2.0
22	2	0	3	2.00000	45.306	6.0
23	2	2	2	1.94300	46.713	30.0
24	3	1	2	1.89000	48.104	16.0
25	3	2	0	1.87100	48.624	6.0
26	2	1	3	1.84100	49.469	40.0
27	3	2	1	1.80600	50.494	20.0
28	4	1	0	1.78000	51.285	12.0
29	4	0	2	1.75400	52.102	16.0
30	0	0	4	1.72200	53.145	20.0
31	1	0	4	1.68400	54.442	4.0
32	3	2	2	1.64400	55.881	10.0
33	3	1	3	1.61100	57.129	8.0
34	5	0	1	1.58700	58.075	4.0
35	4	2	0	1.54200	59.940	6.0
36	3	3	1	1.53000	60.459	6.0
37	2	1	4	1.50300	61.662	10.0
38	5	0	2	1.47400	63.013	12.0
39	5	1	0	1.46500	63.445	4.0
40	3	0	4	1.45200	64.080	13.0
41	5	1	1	1.43300	65.033	9.0
42	4	2	2	1.40700	66.388	4.0
43	5	1	2	1.34800	69.701	3.0
44	4	3	1	1.31600	71.653	5.0
45	5	2	0	1.30600	72.288	4.0
46	4	2	3	1.28000	73.997	7.0
47	3	2	4	1.26500	75.025	3.0
48	2	1	5	1.25700	75.586	9.0
49	4	3	2	1.24900	76.156	1.0
50	5	1	3	1.23500	77.177	11.0
51	5	2	2	1.22100	78.230	9.0

**Stick pattern**



# APÉNDICE III

## FOTOLUMINISCENCIA

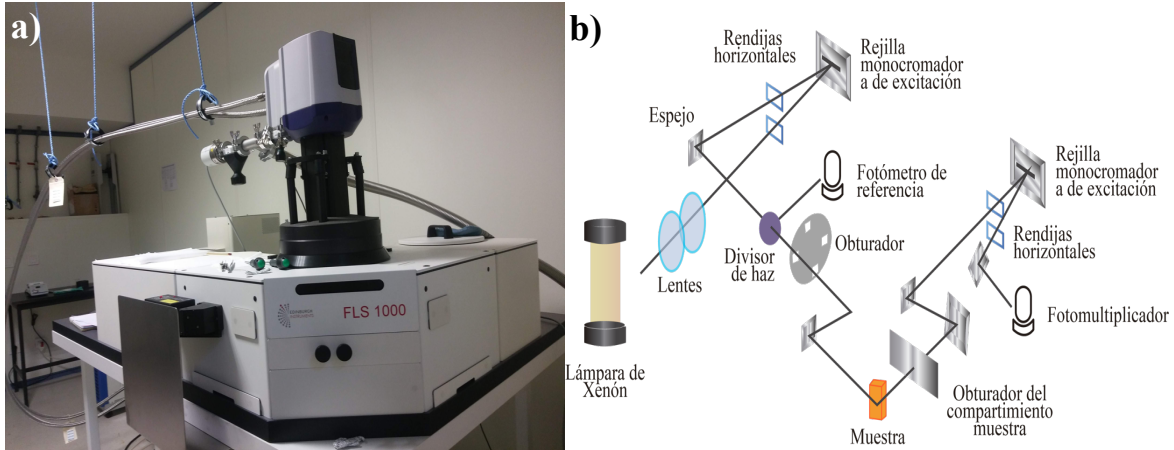


Figura Ap. III.1. (a) Espectrómetro FLS 1000 Edinburgh Instruments. (b) Principio de funcionamiento de fotoluminiscencia.

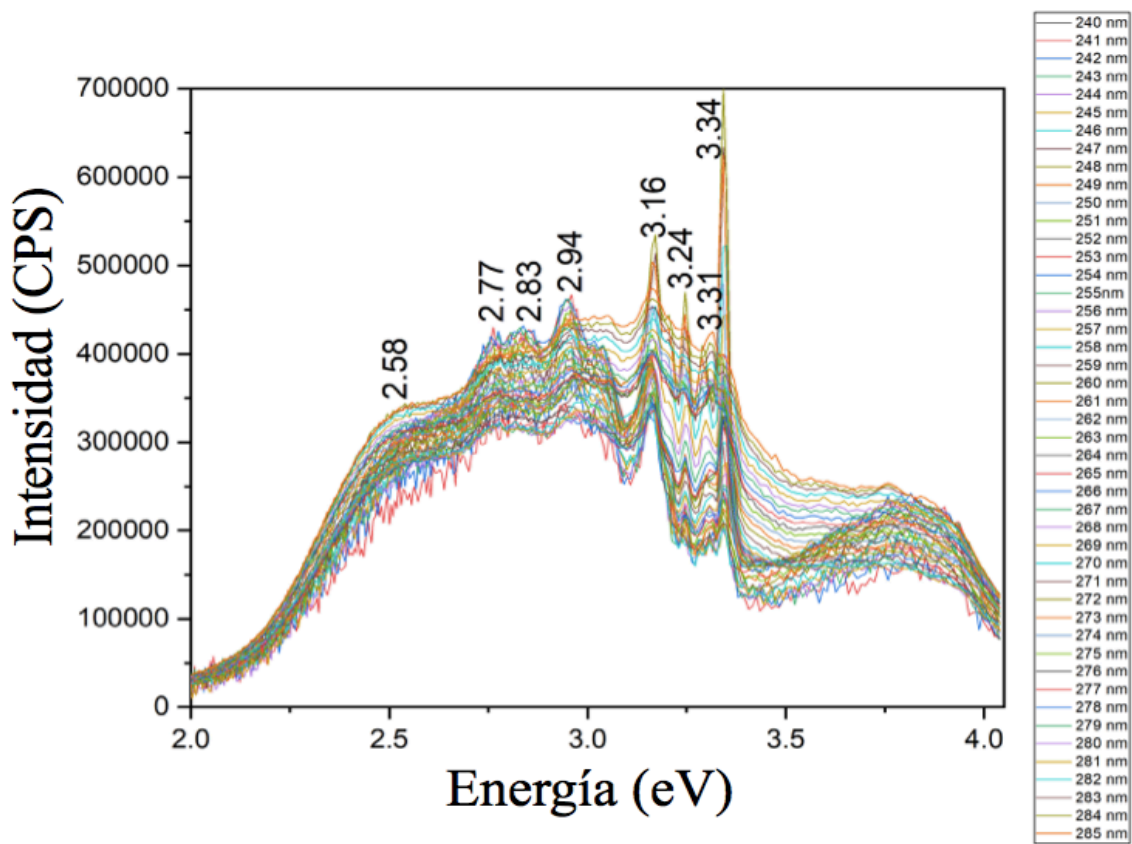


Figura Ap. III.2. Mapa de emisión PL de la muestra Cr-HAp-48 adquirido a 5 K.  $\lambda$  excitación= 240–285nm.