



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

“ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO  
TÉRMICO DE LA HIDROXIAPATITA  
MEDIANTE LAS TÉCNICAS INFRARROJA Y  
ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F Í S I C A

P R E S E N T A:

ANGÉLICA TAPIA PAZOS

DIRECTOR DE TESIS

DR. RAMIRO GARCÍA GARCÍA



FACULTAD DE CIENCIAS  
UNAM

2007



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

## HOJA DE DATOS DEL JURADO

### **1. Datos del alumno**

Tapia  
Pazos  
Angélica  
2158 7050  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Física  
090523177

### **2. Datos del tutor**

Dr  
Ramiro  
García  
García

### **3. Datos del sinodal 1**

Dra  
Martha  
Rosete  
Aguilar

### **4. Datos del sinodal 2**

Dr  
Jesús Angel  
Arenas  
Alatorre

### **5. Datos del sinodal 3**

M. en C.  
Luis Manuel  
León  
Rossano

### **6. Datos del sinodal 4**

M. en C.  
Jaqueline Rafaela Dolores  
Cañetas  
Ortega

### **7. Datos del trabajo escrito**

Estudio del comportamiento térmico de la hidroxiapatita mediante las técnicas infrarroja y análisis térmico diferencial  
84p  
2007

FACULTAD DE CIENCIAS



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

División de Estudios Profesionales

**ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ**  
**Jefe de la División de Estudios Profesionales**  
**Facultad de Ciencias**  
**P r e s e n t e .**

Por este medio hacemos de su conocimiento que hemos revisado el trabajo escrito titulado:

**“Estudio del comportamiento térmico de la hidroxiapatita mediante las técnicas de espectroscopía infrarroja y análisis térmico diferencial”**

realizado por **Tapia Pazos Angélica**, con número de cuenta **090523177**, quien opta por titularse en la opción de **Tesis** en la licenciatura en **Física**. Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Propietario Dr. Ramiro García García

Propietario Tutor(a) Dra. Martha Rosete Aguilar

Propietario Dr. Jesús Angel Arenas Alatorre

Suplente M. en C. Luis Manuel León Rossano

Suplente M. en C. Jaqueline Rafaela Dolores Cañetas Ortega

Atentamente  
“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”  
Ciudad Universitaria, D.F., a 14 de mayo del 2007.  
**LA COORDINADORA DEL COMITÉ DE TITULACIÓN  
DE LA LICENCIATURA EN FÍSICA**

**M. EN C. ALICIA ZARZOSA PÉREZ**

Señor sinodal: antes de firmar este documento, solicite al estudiante que le muestre la versión digital de su trabajo y verifique que la misma incluya todas las observaciones y correcciones que usted hizo sobre el mismo.

# Agradecimientos

Al Dr. Ramiro García García, mi director de tesis, mentor y amigo; al Fís. Eduardo Morales Gamboa; al proyecto DGAPA IN-117906 por el apoyo económico; al M. en C. José Ocotlán Flores, técnico académico del Centro de Instrumentos de la UNAM; al M. en C. Jaime García Robledo, al M. en C. Antonio Gómez Cortés, técnico académico del Laboratorio de Catálisis del IFUNAM, al Dr. Lauro Bucio Galindo, investigador titular del Laboratorio de Metalurgia del Departamento de Estado Sólido del IFUNAM y a Angel Osornio Basurto del Laboratorio de Metalurgia del IFUNAM

# Contenido

<b>Resumen</b>	<b>6</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>8</b>
<b>2 Descripción de la hidroxiapatita</b>	<b>11</b>
<b>3 Generalidades de la cristalografía para la hidroxiapatita</b>	<b>16</b>
3.1 Parámetros de red . . . . .	16
3.2 Biocompatibilidad de un Material . . . . .	22
3.3 Elaboración Sintética de la Hidroxiapatita . . . . .	22
3.4 Difracción cristalográfica . . . . .	23
3.5 Estructuras Cristalinas . . . . .	24
3.6 El Cristal de Hidroxiapatita . . . . .	28
<b>4 Aspectos fundamentales de los métodos de análisis térmico y espectroscopía infrarroja</b>	<b>32</b>
4.1 Análisis térmico diferencial (DTA) . . . . .	34

4.1.1	Datos termodinámicos a partir del DTA . . . . .	36
4.2	Calorimetría por barrido diferencial (DSC) . . . . .	39
4.2.1	Datos termodinámicos a partir del DSC . . . . .	42
4.3	Análisis termogravimétrico (TGA) . . . . .	43
4.4	Desorción a temperatura programada (TPD) . . . . .	45
4.5	Espectroscopía infrarroja (IR) . . . . .	48
<b>5</b>	<b>Tratamiento de muestras de HAP</b>	<b>60</b>
5.1	Preparación de muestras . . . . .	60
5.2	Preparación de muestras para IR . . . . .	61
5.3	Parámetros de tratamiento de las muestras sintéticas y del esmalte natural en los métodos de termoanálisis y de IR . . . . .	63
5.3.1	Análisis térmico diferencial o análisis térmico de compensación de potencia (DTA) . . . . .	63
5.3.2	Calorimetría por barrido diferencial o de flujo de energía (DSC) .	64
5.3.3	Análisis Termogravimétrico (TGA) . . . . .	64
5.3.4	Desorción a temperatura programada (TPD) . . . . .	65
5.3.5	Espectroscopía Infrarroja (IR) . . . . .	65
<b>6</b>	<b>Resultados y análisis</b>	<b>66</b>
6.1	Estudio de la conducta térmica de la hidroxiapatita natural y sintética .	66
6.1.1	Análisis Térmico Diferencial (DTA) . . . . .	66
6.1.2	Calorimetría por Barrido Diferencial (DSC) . . . . .	68
6.1.3	Análisis Termogravimétrico (TGA) . . . . .	70

6.1.4	Desorción a Temperatura Programada(TPD) . . . . .	72
6.1.5	Espectroscopía Infrarroja (IR) . . . . .	74
<b>7</b>	<b>Conclusiones y Comentarios</b>	<b>78</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>80</b>



# Resumen

El presente trabajo aborda el estudio de la hidroxiapatita (HAP) derivada del esmalte dental humano, así como la obtenida sintéticamente, en tres diferentes categorías respecto a la relación Ca/P que van de 1.57, 1.67 y 1.77. La hidroxiapatita es el principal componente de dientes y huesos y de ahí radica su importancia en el campo de los biomateriales. Debido a su contenido de minerales y a su disposición cristalina, el esmalte dental es el tejido calcificado más duro del cuerpo humano, dado que la hidroxiapatita representa un 70% del contenido mineral del hueso y un 90% del esmalte dental humano.

El esmalte está compuesto principalmente de material inorgánico (96%) y sólo una pequeña cantidad de sustancia orgánica y agua (4%). El principal componente inorgánico es la hidroxiapatita. El material orgánico consiste principalmente de proteínas.

La unidad estructural del esmalte es el prisma, la cual crece a partir de la unión amelodentinaria hacia la superficie del diente. La longitud de la mayor parte de los prismas es mayor que el espesor del esmalte, debido a su dirección oblicua y curso ondulatorio. Su diámetro varía entre  $4\mu\text{m}$ . y  $8\mu\text{m}$ . El prisma está compuesto por granos cristalinos de hidroxiapatita, con diámetros que oscilan entre 20nm y 200nm. El espacio entre los cristales de hidroxiapatita está lleno de material orgánico, principalmente protéico.

La cerámica de HAP, descrita por la fórmula  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , que es químicamente similar al mineral encontrado en tejidos duros del cuerpo tales como el hueso y dientes. La concentración de calcio/fósforo que se encuentra en el esmalte dental es de 1.67 y se puede determinar a partir de la fórmula  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  de la manera siguiente: Ca/P

$$= 10/6 = 1.67$$

Se realizó un análisis térmico sistemático de la hidroxiapatita natural (i.e. derivada del esmalte dental humano) y la obtenida sintéticamente mediante las técnicas de: *Análisis Térmico Diferencial* (DTA); *Calorimetría Diferencial de Barrido* (DSC); *Desorción a Temperatura Programada* (TPD); *Estudios Termogravimétricos* (TGA) y *Espectroscopía Infrarroja* (IR). Dicho análisis se realizó en un rango de temperaturas de 20°C a 600°C.

Las diferentes pruebas térmicas se realizaron en colaboración con los laboratorios de metalurgia y de catálisis del Instituto de Física, así como con equipos del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Para la preparación de muestras dado que la mayor parte del diente está muy mineralizado, los dientes se prepararon para su estudio mediante el método de cortes por desgaste, donde se utiliza con mayor frecuencia en dientes extraídos o exfoliados. El método por desgaste permite obtener el tejido mineralizado (que es el de interés) y destruye los tejidos blandos, obteniendo de esta manera exclusivamente el tejido mineralizado. El siguiente paso fue pulverizar el material en un mortero, lo cual se llevó a cabo en el laboratorio de Microscopía Electrónica del IFUNAM; se hicieron pastillas mezclando Bromuro de Potasio (KBr) y polvo de esmalte natural así como sintético a una relación  $\text{KBr}/\text{muestra} = 0.070/0.0007$  logrando con esta mezcla una pastilla útil para las técnicas que lo requieran, se colocó la mezcla en una pastilladora y se usó una prensa neumática a una presión de 3000 lb/plg<sup>2</sup>.

Los datos obtenidos de los experimentos anteriores y lo que derivó de la interpretación de éstos fueron útiles para asociar las propiedades termodinámicas con la estructura que posee la hidroxiapatita así como sus propiedades físicas de este biomaterial.

Todo esto se centra en la estructura de la hidroxiapatita en términos del radical  $\text{OH}^-$  perteneciente a su estructura.

# Capítulo 1

## Introducción

La importancia del estudio de la hidroxiapatita radica en que es componente natural del esmalte dental y de la estructura ósea. En muchos estudios básicos y clínicos ha llamado la atención la posibilidad de usar implantes cerámicos de hidroxiapatita como alternativa para la autogeneración de hueso en los injertos. Además, la hidroxiapatita sintética tiene muy pocos contaminantes por lo que puede usarse para implantes en estructuras uniformes los cuales son preferibles a aquellos hechos con productos naturales como por ejemplo el coral. La hidroxiapatita sintética tiene sus ventajas debido a su composición uniforme, alta biocompatibilidad y el control completo de su microestructura [17].

En 1926 Gross y Mehmel [7] determinaron que el principal componente mineral presente en el esmalte dental, dentina y huesos es la hidroxiapatita representada mediante la fórmula [HA]:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ; encontraron que las principales diferencias entre las hidroxiapatitas biológicas y sintéticas son las relaciones de concentración calcio/fósforo (Ca/P), las dimensiones de la celda unitaria y las frecuencias de absorción en el espectro infrarrojo. En el cuerpo humano se encuentran en promedio 780 gramos de fósforo, de los cuales casi el 85% está presente en los huesos como hidroxiapatita. La composición aproximada de los huesos humanos de adultos, después de eliminar el agua se indica en la tabla 1.1. De acuerdo a lo reportado por Gross y Mehmel [7], las muestras de huesos

TABLA 1.1: Composición aproximada de los huesos humanos adultos

Sustancia	Porcentaje
Hidroxiapatita	60%
Colágeno	30%
Lípidos, proteínas, polisacáridos, etc.	10%

tienen una relación Ca/P de 1.50, mientras que la estequiometría de la hidroxiapatita pura es de 1.67, esta diferencia se atribuye principalmente a que el fósforo se encuentra unido a otros cationes.

En la parte mineral del hueso algunos de los fosfatos que lo constituyen pueden ser sustituidos por carbonatos y fosfatos hidrogenados. La hidroxiapatita de la dentina contiene pequeñas cantidades de carbonato y de flúor ( $F^-$ ), magnesio ( $Mg^{++}$ ), sodio ( $Na^+$ ), etc. El hecho de que los iones hidroxilo ( $OH^-$ ) de la hidroxiapatita del esmalte puedan ser sustituidos por iones flúor, mejora la resistencia a las caries y disminuye la solubilidad en medio ácido.

El esmalte dental es más duro y rígido que el interior del diente, está formado por hidroxiapatita y queratina y el contenido orgánico del esmalte es de aproximadamente 1% [10].

Importantes efectos se han observado [21] cuando un haz de electrones se difracta en un cristal de hidroxiapatita los cuales se han reportado recientemente. Simulaciones del proceso demuestran que las reflexiones (0001)  $l = 2n + 1$ , no pueden ocurrir; sin embargo experimentalmente si se observan. Estudios de microscopía electrónica y mediciones de espectroscopía de impedancia demuestran que las muestras de hidroxiapatita, al ser sometidas a un tratamiento térmico hasta  $200^\circ C$ , pasan de dieléctrico a conductor. Estudios de espectroscopía de impedancia en el esmalte dental humano sometido a tratamiento térmico desde temperatura ambiente hasta  $500^\circ C$  demuestran que la resistencia eléctrica decrece desde  $10^{15}\Omega$  a  $10^5\Omega$  [21]. El comportamiento dieléctrico se recupera cuando la muestra se enfría y regresa a conductor si se calienta. Estudios estructurales mediante

difracción de rayos X en el intervalo de temperaturas de 100°C a 800°C no demuestran ningún cambio de fase de la hidroxiapatita a algún otro fosfato calcico o modificación alguna en la celda unitaria dentro de este rango de temperaturas.

En este trabajo se presenta un análisis estructural termodinámico del esmalte dental humano y de la hidroxiapatita sintética con diferentes relaciones de concentración Ca/P, para relacionar con parámetros de los fenómenos termodinámicos. Se presentan analogías en resultados obtenidos por las diferentes técnicas empleadas; *Análisis Térmico Diferencial (DTA)* los datos obtenidos por esta técnica fueron interpretados para indicar la pérdida de agua, la pérdida de proteínas o componentes orgánicos y la pérdida de carbonato durante el calentamiento así como procesos de reversibilidad o irreversibilidad durante el enfriamiento, las desorciones que ocurren en las muestras durante el calentamiento y enfriamiento fueron observadas mediante la técnica de *Desorción a Temperatura Programada (TPD)*, así como los cambios de peso en las diferentes muestras el cual fue registrado por el *Análisis Termogravimétrico (TGA)* durante el calentamiento y enfriamiento, y para la identificación de grupos funcionales así como el cambio de éstos en la hidroxiapatita a diferentes temperaturas fueron observados por *Espectroscopía Infrarroja (FTIR)*. Estas técnicas se realizaron con muestras de hidroxiapatita derivada del esmalte dental humano, así como sintética con diferentes relaciones molares de Ca/P; en polvo y pastillas según la técnica empleada.

## Capítulo 2

# Descripción de la hidroxiapatita

La hidroxiapatita (HAP) es el componente mineral mayoritario en huesos y tejidos duros. Las fases minerales del esmalte dental, dentina y hueso se han identificado como componentes del grupo de las apatitas representadas por la fórmula genérica  $[M_{10}(XO_4)_6Y_2]$  donde  $M$  es un metal,  $X$  es P, As, Si, GE, S, Cr, y  $Y$  es  $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $CO_3^{2-}$ . En el caso particular los compuestos de fosfatos de calcio con estructura de apatita se representa como  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ; el cual es el miembro más importante de la familia mencionada.

El esmalte, la dentina y los huesos como se ha mencionado anteriormente están formados principalmente por hidroxiapatita variando en contenido de agua, de componentes orgánicos, e inorgánica, y en la concentración de elementos menores especialmente carbonato y magnesio, de acuerdo a lo reportado por Gross y Mehmel [7], de tal forma que el hueso tiene una relación de calcio/fósforo de 1.50 mientras que la estequiometría de la hidroxiapatita pura es de 1.67, atribuyendo esta diferencia a la unión del fósforo con otros cationes. Para la fase apatítica no es de gran importancia el tamaño del cristal y su orientación.

Sin embargo, es importante hacer notar que el término apatita es una definición de estructura y no de composición, por tal motivo desde el punto de vista cristalográfico

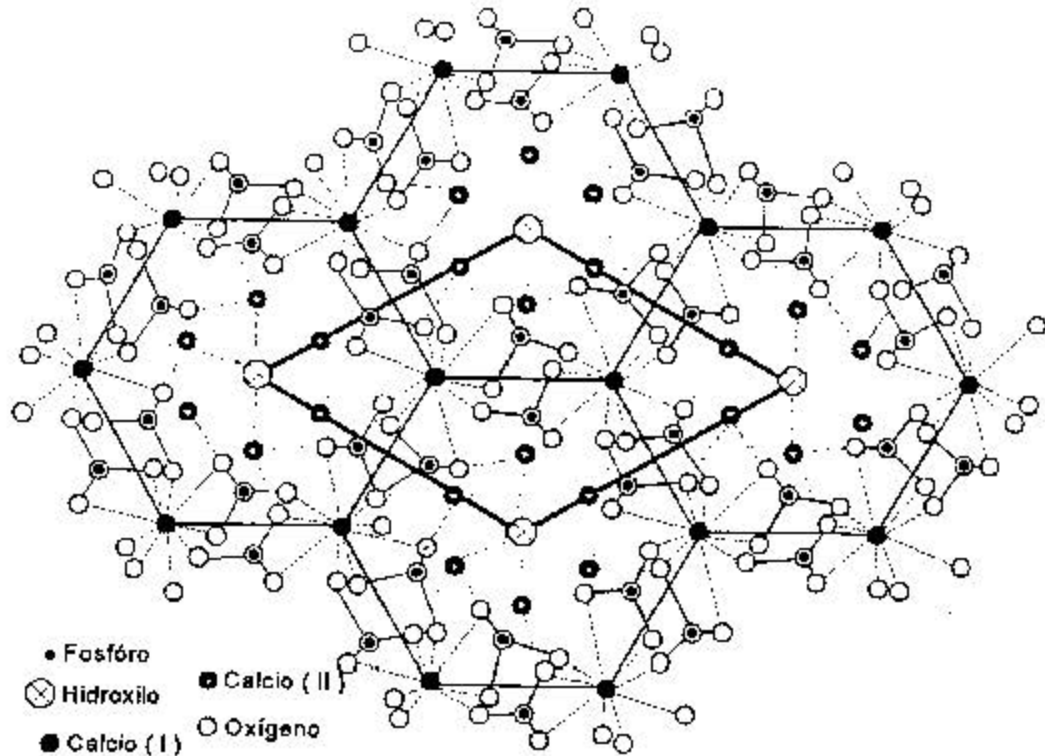


FIGURA 2-1: Proyección de la celda elemental de la hidroxiapatita sobre el plano  $x - y$

la hidroxiapatita, tanto la natural como la sintética, posee una estructura cristalina hexagonal [17] (Fig. 2-1), con dimensiones de celda unitaria  $a = b = 9.42\text{\AA}$  y  $c = 6.88\text{\AA}$ .

La estructura cristalina de la hidroxiapatita está constituida de columnas de calcio ( $\text{Ca}^{++}$ ) y átomos que pertenecen a los aniones fosfato ( $\text{PO}_4^{-3}$ ), los cuales forman las paredes de canales paralelos al eje hexagonal. Los grupos hidroxilo se localizan en el centro del hexágono formado por los calcios (Fig. 2-2). Las posiciones de acuerdo a los átomos dentro de la celda unitaria de hidroxiapatita se muestran en la tabla 2.1.

Las posiciones que pueden ocupar los elementos de impureza caracterizan la región

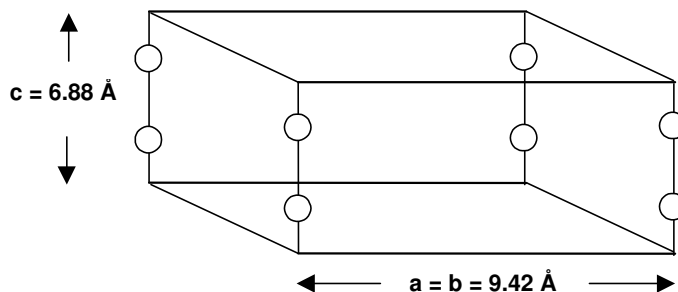


FIGURA 2-2: Posición de los grupos hidróxilo en la celda unitaria de hidroxiapatita alrededor de los sitios del radical ( $\text{OH}^-$ ), especialmente la que forman los iones ( $\text{Ca}^{++}$ ) y ( $\text{PO}_4^{-3}$ ). La no estequiometría y la asociación con algunos elementos traza de las apatitas biológicas es de enorme relevancia para la investigación de biomateriales, especialmente para los que son utilizados en aplicaciones biomédicas como es el caso de HA.

TABLA 2.1: Posiciones de los átomos dentro de la celda unitaria de la hidroxiapatita.

Átomo	No. de átomos por celda unitaria	$x$	$y$	$z$
Ca(I)	4	0.333	0.667	0.666
Ca(II)	6	0.246	0.993	0.328
P	6	0.400	0.369	0.192
O(I)	6	0.329	0.484	0.295
O(II)	6	0.589	0.466	0.496
O(III)	12	0.348	0.259	0.632
OH	2	0.000	0.000	0.875

A causa de la diferencia en composición y su heterogeneidad, las apatitas biológicas deben de ser referidas como “hidroxiapatitas impuras”. Las apatitas biológicas son microcristalinas (comparadas con las apatitas minerales), de composición variable y por tanto heterogéneas dentro de cada categoría de los tejidos calcificados y aún dentro de cada tejido varían por lo que su caracterización cristal-química es muy compleja [18].

Por lo anterior la relación Ca/P muestra un rango de 1.54 a 1.73 comparada con el 1.67



de la hidroxiapatita pura; debido a la presencia de impurezas estructurales o de superficie como:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7^{-4}$ , etc. Uno de los aspectos en que todas las apatitas biológicas tienen en común es que todas contienen carbonato en cantidades variables sustituyendo al fosfato en la estructura de la apatita. Difieren en el tamaño de los cristales, forma y propiedades físico-químicas como su susceptibilidad a la disolución ácida y estabilidad térmica.

Basándose en estudios de sistemas sintéticos, algunas de estas impurezas están asociadas presumiblemente a las apatitas biológicas como se muestra en la tabla 2.2. Conside-

TABLA 2.2: Posibles grupos de sustitución en las apatitas biológicas

$\text{Ca}_{10}$	$(\text{PO}_4)_6$	$(\text{OH})_2$
Sr, Na	$\text{CO}_3$	Cl,F
K, Mg	$\text{HPO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$
Z = Pb, Ba, Zn, Fe	$\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{CO}_3$

rando a las apatitas biológicas como una hidroxiapatita de calcio, otras impurezas pueden sustituir al  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , o al  $\text{OH}^-$  en tanto que otras sólo pueden estar unidas en la superficie. Basándose en observaciones *invitro*, algunas de estas impurezas afectan su cristalinidad, morfología y parámetros de red [18].

Es importante mencionar que las impurezas de cationes de mayor masa que el  $\text{Ca}^{2+}$ , como el  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  se pueden incorporar a la estructura de la apatita con mayor facilidad que los cationes cuyo radio iónico es similar o menor que el del  $\text{Ca}^{2+}$ , como el  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ .

La única excepción es el  $\text{K}^+$  cuyo tamaño pertenece a la primera categoría su radio iónico es mayor que el del  $\text{Ca}^{2+}$ , pero su incorporación es similar a los iones de la categoría de un radio menor. La sustitución de estos cationes mayores al calcio causan la expansión esperada en los parámetros de red [18].

Algunas desventajas que presenta la HAP es su baja resistencia al impacto, falta de reproducibilidad de propiedades, dificultad de procesamiento y fabricación. Su resistencia

mecánica [41] es de 14 MPa y su resistencia a la flexión es del orden de 110 MPa en pruebas de densificación en barras de 4.8cm de largo con sección transversal rectangular de 5.7mm aplicando la prueba en cuatro puntos. La HAP es químicamente estable a temperatura y pH del cuerpo humano, 37°C, y pH entre 4.2 y 7, respectivamente [27], la solubilidad de la HAP se incrementa al disminuir el pH [8]. La deshidratación de la HAP cuando se somete a tratamiento térmico en ausencia de agua puede llevar a la conservación de esta fase a fosfato tricálcico. Estequiométricamente la HAP calentada en una atmósfera seca es estable hasta aproximadamente 850°C. Cuando es sometida a tratamiento térmico en una atmósfera húmeda la HA puede permanecer estable por arriba de los 1000°C con una presión atmosférica de agua suficiente para producir esta estabilidad estructural [34]

# Capítulo 3

## Generalidades de la cristalografía para la hidroxiapatita

### 3.1 Parámetros de red

Una red  $L$  en  $\mathfrak{R}^3$  se genera por tres vectores  $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ . Si  $\mathbf{p}$  es un punto de la red, entonces  $\mathbf{p}$  puede escribirse de manera única como  $\mathbf{p} = x\mathbf{a}_1 + y\mathbf{a}_2 + z\mathbf{a}_3$ , donde  $x, y, z$  son enteros. Como es usual en álgebra lineal, decimos que el conjunto  $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$  es una base de la red  $L$  y que  $(x, y, z)$  son las coordenadas del punto  $\mathbf{p}$  con respecto a la base  $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ .

Existen 14 formas en  $\mathfrak{R}^3$  [21] de acomodar los puntos en las redes cristalinas, de tal modo que todos los puntos de dichas redes tengan exactamente el mismo medio circundante, a estos arreglos reticulares se les denomina Redes de Bravais. Una red de Bravais es necesariamente periódica y describe todas las formas geométricas que un cristal puede presentar. Se dice que una forma es geométrica respecto a una transformación si ésta se ve exactamente igual antes y después de aplicar la transformación, es decir, si la figura es invariante bajo la transformación. Las transformaciones que no causan cambios en la figura se llaman operaciones de simetría o isometrías. La colección de todas las opera-

ciones de simetría que dejan invariante una figura, forman un grupo y se habla entonces del grupo de simetría del objeto o figura. Existen dos clases de grupos: puntuales y espaciales. Los puntuales mantienen un punto de la figura invariante, los espaciales incluyen traslaciones y líneas de deslizamiento.

La traslación es aquella operación en que todos los puntos de un objeto, o estructura, son desplazados en igual magnitud y en la misma dirección. Las traslaciones pueden ser ejecutadas sobre planos o en dirección normal a los planos, pero también se pueden definir con respecto de los ejes de simetría. Si la operación de traslación se realiza en la dirección de un eje de rotación, de multiplicidad  $n$ , por una cantidad  $t$  y el periodo es  $T$ , entonces:  $nt$  es proporcional a  $T$ . Esta sería en realidad una operación en la que se haría la traslación y enseguida la rotación correspondiente, el resultado es un movimiento helicoidal o de tornillo, por esta razón se le conoce como eje de tornillo o helicoidal, aunque formalmente se trata de una rototraslación. El factor de proporcionalidad entre  $nt$  y  $T$  debe ser un número entero que preserve la periodicidad del cristal. Si  $p$  es un número entero entonces:  $nt = pT$  o  $t = pT/n$ , lo cual significa que las restricciones posibles para los valores de  $t$  son impuestos por  $n$ , y  $0 \leq p < n$ . Un eje de tornillo se denota por  $n_p$ , la tabla 3.1 muestra todos los posibles ejes de tornillos con su respectiva

TABLA 3.1: Símbolos de todos los ejes de tornillos [10]

Símbolo	Orden	Traslación	Símbolo	Orden	Traslación
$2_1$	2	1/2	$6_1$	6	1/6
$3_1$	3	1/3	$6_2$	6	1/3
$3_2$	3	1/3	$6_3$	6	1/2
$4_1$	4	1/4	$6_4$	6	1/3
$4_2$	4	1/2	$6_5$	6	1/6
$4_3$	4	1/4			

notación Hermann-Mauguin [21] y en la figura 3-1 se muestra la representación gráfica y sus respectivos símbolos de ejes de tornillo para un sistema hexagonal.

La condición de periodicidad restringe los posibles ejes de rotación que la celda unitaria

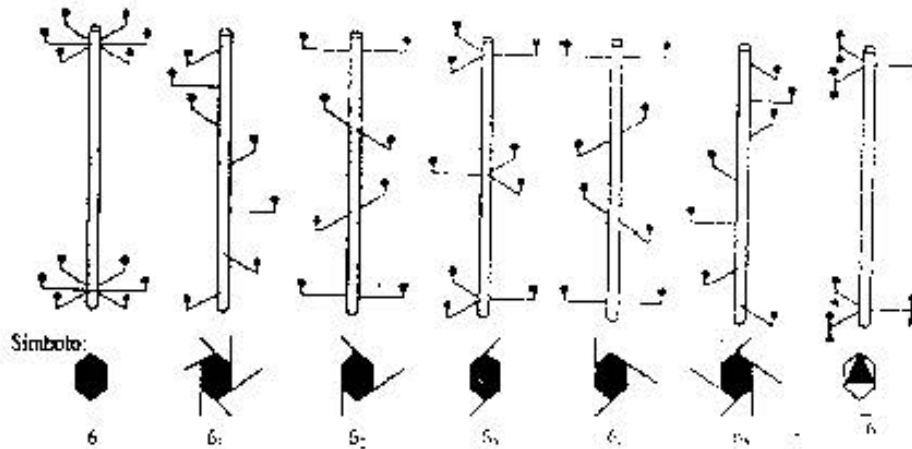


FIGURA 3-1: Representación gráfica y símbolos de ejes de tornillos para el sistema hexagonal [10]

de una red de Bravais pueda poseer y estos son 2, 3, 4 y 6.

Para estudiar el grupo puntual de alguna red de Bravais es suficiente con analizar la simetría puntual de su celda unitaria. La combinación de un grupo puntual con la simetría de una red da lugar al grupo espacial. En el caso de dos dimensiones, es un mosaico, donde el grupo puntual de la decoración debe mostrar una de las diez posibles simetrías, que combinando con la simetría de la red, observamos que sólo existen 17 grupos espaciales en el plano: 13 se obtienen por simple localización de los elementos de simetría de los 10 grupos puntuales en las redes de Bravais y los otros 4 a partir de operaciones compuestas entre reflexión y rotación.

En tres dimensiones existen 32 grupos puntuales que una estructura cristalina puede tener. A cada grupo puntual cristalográfico tridimensional que pueda expresarse en términos de uno de los 6 conjuntos de ejes cristalográficos se le llama un sistema cristalino. Los grupos espaciales en  $\mathcal{R}^3$  se generan decorando las redes de Bravais; en cada una de las redes de un sistema cristalino colocamos objetos con la simetría de cada uno de los 32 grupos puntuales de este sistema, encontrando que en lugar de líneas de reflexión y

deslizamiento se consideran planos de reflexión y de deslizamiento, esto produce los 230 grupos espaciales.

La apatita correspondiente de los fosfatos puede presentarse tanto como una celda unitaria hexagonal, como monoclinica además de la octagonal. La principal diferencia entre los dos sistemas hexagonal y monoclinico es la ausencia del desorden estadístico en los sitios  $\text{OH}^-$ . El fosfato de calcio se presenta con una celda unitaria monoclinica. Mientras que la estructura hexagonal la presenta la hidroxiapatita, descrita por la fórmula  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  que se encuentra en el esmalte dental motivo de este estudio.

En 1926 los investigadores Gross y Mehmel [7] determinaron que el principal componente inorgánico mineral presente en el esmalte dental, dentina y en los huesos es la hidroxiapatita, también encontraron que las principales diferencias entre la hidroxiapatita biológica y la sintética son: la relación de concentración calcio/fósforo (Ca/P), las dimensiones de la celda unitaria y las frecuencias de absorción en el espectro infrarrojo [4].

En el cuerpo humano se encuentran en promedio 780 gr. de fósforo, de los cuales casi el 85% está presente en los huesos como hidroxiapatita [4]. La hidroxiapatita de la dentina contiene cantidades pequeñas de carbonatos y de flúor ( $\text{F}^-$ ), magnesio ( $\text{Mg}^{++}$ ) y sodio ( $\text{Na}^+$ ). El hecho de que los iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) de la hidroxiapatita del esmalte sean sustituidos por iones flúor mejora la resistencia a las caries y disminuye la solubilidad en medio ácido [10].

La hidroxiapatita es el miembro más importante de la familia de las apatitas, presentadas por la fórmula  $\text{M}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$ . Donde M es metal, X es P, As, Si, Ge, S, ó Cr; Y es  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CO}_3^-$ . Al igual que las demás apatitas, tanto naturales como sintéticas, posee una estructura cristalina hexagonal, con dimensiones de celda unitaria  $a=b=9.432\text{\AA}$ , y  $c=6.881\text{\AA}$ [7], con ángulos  $\alpha = \beta = 90^\circ$  y  $\gamma = 120^\circ$  valores determinados por Posner, Perloff y Dioro [16] Fig. 3-2.

La estructura cristalina está construida de columnas de calcio  $\text{Ca}^{++}$  y átomos que

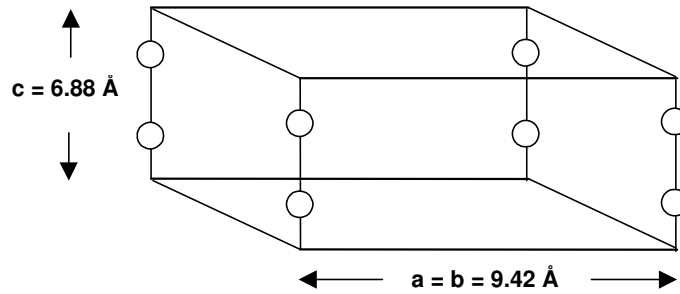


FIGURA 3-2: Celda unitaria del cristal de Hidroxiapatita. Esquema reportado por Colin, R.

pertenecen a los aniones fosfato  $\text{PO}_4^{3-}$ , estos átomos forman las paredes de canales paralelos al eje hexagonal. Los grupos hidroxilo  $\text{OH}^-$  están dentro de estos canales [21]. Los átomos de calcio ocupan dos series de posiciones: Ca(I) en tetragonales y Ca(II) en hexagonales; los grupos OH ocupan posiciones desordenadas arriba y debajo de los triángulos que forman los Ca(II) [3] (Fig. 3-3).

Las posiciones de los átomos dentro de cada celda unitaria se dan en la tabla 3.2 [43].

TABLA 3.2: Posiciones de los átomos en la celda unitaria

Átomo	No. de átomo por celda unitaria	$x$	$y$	$z$
Ca(I)	4	0.333	0.667	0.666
Ca(II)	6	0.246	0.993	0.328
P	6	0.400	0.369	0.192
O(I)	6	0.329	0.484	0.295
O(II)	6	0.589	0.466	0.496
O(III)	12	0.348	0.259	0.632
OH	2	0.000	0.000	0.875

Las propiedades mecánicas de las cerámicas de fosfatos de calcio dependen de su composición y de su micro estructura. En general no se consideran materiales estructurales adecuados debido a su fragilidad. De acuerdo a Peelen [31] pueden ser densos (máximo 5% de poros), microporos, (poros de menos de  $100 \mu\text{m}$ ), macroporos (poros interconec-

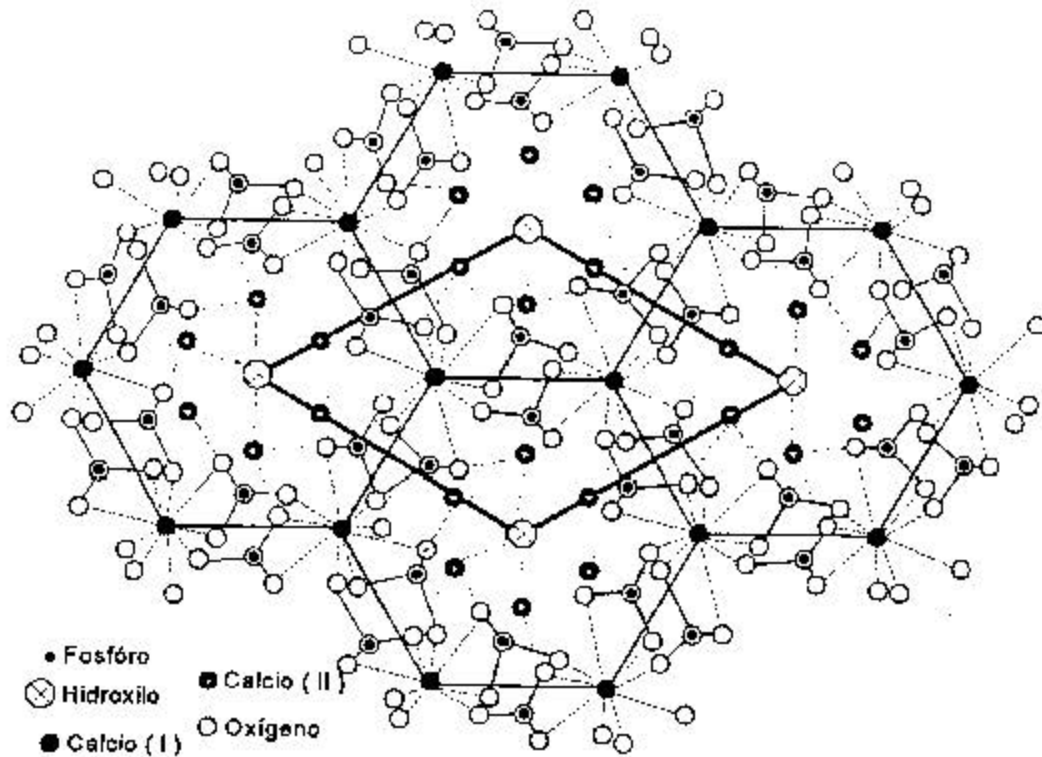


FIGURA 3-3: Estructura atómica de hidroxiapatita sintética cuando se observa a lo largo de la dirección [0001]. En esta presentación los hidroxilos ocupan los centros de los hexágonos formados por los átomos de calcio [10]



tados de 100  $\mu\text{m}$ ) y porosos, que son los que poseen ambos tipos de porosidad [11].

## 3.2 Biocompatibilidad de un Material

La biocompatibilidad de un material se refiere a su acoplamiento estructural funcional sin ningún rechazo ni alteración con los tejidos vivos del cuerpo humano. La biocompatibilidad debe cumplir los siguientes requisitos: no debe inducir ninguna separación; no debe provocar reacciones inflamatorias o de cuerpo extraño; no debe causar respuesta alguna del sistema inmunológico; tanto el producto original como sus productos de descomposición no deben ser tóxicos; ni reabsorbible a tal punto que se destruyan en el medio biológico siendo eliminados naturalmente; las células adyacentes no deben sufrir ninguna clase de alteración genética incluyendo la oncogénesis. Los biomateriales deben ser compatibles con la sangre (hemocompatibles), no deben provocar procesos de coagulación.

De forma general se considera que los materiales con un valor alto de Ca/P ( $>1.5$ ) son estables y los de bajo valor de Ca/P ( $<1.5$ ) son reabsorbibles [10]. La microestructura también juega un papel importante en la degradación del material [14], se considera que un material totalmente denso es más estable y en cambio los porosos son más degradables.

## 3.3 Elaboración Sintética de la Hidroxiapatita

Para elaborar un material cerámico de hidroxiapatita se requiere, de acuerdo al diagrama de fase (Fig. 3-7):

1. Dar un tratamiento a temperaturas de  $1100^{\circ}\text{C} - 1200^{\circ}\text{C}$ . En este tratamiento térmico los polvos de CaO y  $\text{P}_2\text{O}_5$  se transforman en un material compacto y policristalino de hidroxiapatita.

2. Tomar en cuenta que es una estructura tipo apatita, en cuyo centro se encuentran los grupos OH, los cuales se conservan en equilibrio con el agua ambiental.

### 3.4 Difracción cristalográfica

La cristalografía es una herramienta de gran utilidad en el estudio y caracterización de materiales, al incidir un haz de electrones sobre un objeto, cada uno de los átomos que forman el objeto producen la dispersión de la onda asociada, es decir cada uno de los átomos actúa como centro emisor de ondas secundarias. Si se cumplen las condiciones, que exista regularidad en el objeto y que las distancias que separan a los átomos sean comparables a la longitud de onda de la radiación incidente, se producen interferencias entre las ondas salientes. A este fenómeno se le da el nombre de difracción, que nos permite estudiar la distribución de las partículas constituyentes del cristal en una celda unitaria, misma que se repite por traslaciones fundamentales del cristal, lo que nos conduce a obtener información de la estructura del cristal.

Tanto Von Laue como W. L. Bragg [3] determinaron las condiciones necesarias para la difracción aunque por enfoques distintos, estas condiciones sólo dan las direcciones de los haces, no las intensidades. Bragg consideró al cristal formado por planos de átomos espaciados por una distancia  $d$ . El haz incidente de longitud de onda  $\lambda$  llega al cristal con un ángulo  $\theta$  sobre estos planos. La interferencia constructiva ocurre cuando la diferencia entre las trayectorias recorridas por dos rayos reflejados es de  $2x$  y la relación que guarda  $x$  con respecto a  $d$  es  $\sin \theta = x/d$ . Esto implica  $2x = n\lambda$ , por lo que la ecuación de Bragg es  $n\lambda = 2d \sin \theta$ . Donde  $n$  es un número entero y se conoce como el orden de la reflexión correspondiente.

La ley de Bragg es una consecuencia de la periodicidad de la red asociada al cristal, además genera información sobre la red de Bravais pero no sobre su decoración atómica. Para tomar en cuenta la decoración atómica de la red es necesario un análisis más deta-

llado que relacione ésta con las intensidades observadas.

### 3.5 Estructuras Cristalinas

Con el objeto de estudiar estructuras cristalinas por medio de la interpretación de los patrones de difracción, se ha desarrollado el concepto matemático de espacio recíproco, el cual se conoce en álgebra lineal como espacio dual. Consideremos una red de Bravais  $l$  generada por el conjunto  $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$  entonces es posible representar cualquier vector en la red por  $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ , donde  $n_1, n_2$  y  $n_3$  son enteros.

Se puede construir una red diferente, a partir de la red directa, usando los vectores  $(\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*)$  y los enteros  $h, k, l$ , tal que  $\mathbf{g} = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{a}_3^*$ . El conjunto  $(\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*)$  constituye la base de una red recíproca para el conjunto  $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$  si se cumple que  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$ . Los vectores  $\mathbf{g}$  son los vectores de onda de las ondas de De Broglie de los electrones que se pueden propagar con la periodicidad de la red  $l$ . En tres dimensiones existe una relación sencilla entre los vectores de una red y su recíproca [21]:

$$\mathbf{a}_1^* = 2\pi(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)/V; \quad \mathbf{a}_2^* = 2\pi(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)/V; \quad \mathbf{a}_3^* = 2\pi(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)/V;$$

donde  $V = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$  es el volumen de la celda unitaria. A toda estructura cristalina se le asocian dos redes: la red de Bravais y la red recíproca. Los vectores en la red real o directa tienen dimensiones de longitud, mientras que en la red recíproca su dimensión es 1/longitud.

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

Si  $\mathbf{K}_0$  es el vector de onda del haz de electrones que incide sobre uno de los puntos

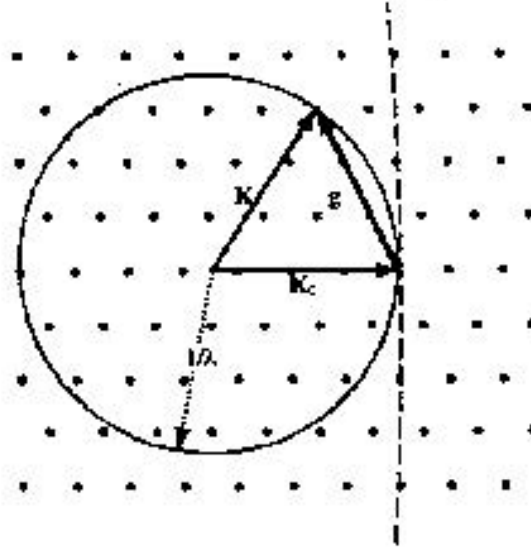


FIGURA 3-4: Construcción de la esfera de Ewald en el espacio recíproco [10]

de la red y  $\mathbf{K}$  el vector del haz dispersado, la condición para que exista interferencia constructiva, conocida como condición de Laue es  $\mathbf{K} - \mathbf{K}_0 = \mathbf{g}$  [3, 45], donde  $\mathbf{g}$  es un vector de la red recíproca. El patrón de difracción es una “sección” del espacio recíproco. La construcción de Ewald explica de una manera elegante y sencilla esta situación (Fig. 3-4).

Si  $\mathbf{K}_0$  y  $\mathbf{K}$ , son respectivamente las direcciones incidente y dispersada, los vectores  $\mathbf{g}$  que satisfacen la condición de Laue, se encuentran sobre la esfera de Ewald de radio  $k = 1/\lambda$ . La regla para saber las direcciones de los haces difractados se reduce, a buscar la intersección de la esfera de Ewald con la red recíproca. En difracción de electrones  $\lambda = 0.005\text{Å}$ , por lo que la curvatura de la esfera de Ewald es muy pequeña, prácticamente plano, y se puede registrar un conjunto grande de reflexiones que pertenecen a un plano de la red recíproca.

Dado un patrón de difracción de electrones, o de rayos X, con ayuda de las tablas de rayos X y de la reglas de selección, se puede inferir sin ambigüedad la red recíproca.

Para describir la estructura del cristal queda por determinar la decoración atómica de la red. Para determinar la densidad electrónica dentro de la celda, con lo cual se tendrán las posiciones de los átomos, es necesario un análisis más profundo para determinar la intensidad dispersada por la decoración atómica. Consideremos un material en cuyo interior la densidad electrónica es  $\rho(\mathbf{r})$ , para un elemento de volumen  $dV$ . Si un haz de rayos X, de longitud de onda  $\lambda$  e intensidad  $I_0$ , incide sobre el material, cada elemento de volumen  $dV$  dispersará una cantidad de radiación que dependerá de la densidad electrónica. Una forma de describir la eficiencia con que un átomo puede dispersar está definida por el factor de dispersión atómica  $f$  el cual está dado por la siguiente expresión

$$f = \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{(2\pi i)\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} dV$$

Si para la reflexión  $(hkl)$  se presenta la relación de amplitud de radiación que dispersa toda la celda unitaria, en función a la que dispersa un electrón se obtiene  $F(hkl)$  [23]:

$$F(hkl) = \sum_i f_i e^{(2\pi i)\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_i} \quad (3.1)$$

en este caso,  $f_i$  es el factor de dispersión para el  $i$ -ésimo átomo de la celda unitaria y  $(2\pi i)\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_i$  se relaciona con la diferencia de fase entre la radiación dispersada en el origen y la dispersada en el  $i$ -ésimo átomo de la celda unitaria. La suma se obtiene tomando en cuenta todos los átomos que pertenecen a la celda unitaria. El vector  $\mathbf{r}_i$  va desde el origen hasta el  $i$ -ésimo átomo de la celda unitaria y  $\mathbf{K}$  es un vector de la red recíproca. Estos pueden expresarse como:

$$\mathbf{r}_i = x_i\mathbf{a} + y_i\mathbf{b} + z_i\mathbf{c} \quad \text{y} \quad \mathbf{K} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

donde  $(x_i, y_i, z_i)$  son las coordenadas de posición fraccionales del  $i$ -ésimo átomo y el conjunto  $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*)$  son los vectores de la red recíproca. Calculando el producto punto

entre  $\mathbf{K}$  y  $\mathbf{r}$  tenemos que:

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} = hx_i + ky_i + lz_i$$

por lo que la ecuación 3.1 se convierte en

$$F(hkl) = \sum_i f_i e^{(2\pi i)(hx_i + ky_i + lz_i)}. \quad (3.2)$$

$F(hkl)$  recibe el nombre de factor de estructura atómica debido a que proporciona información de cómo y en que magnitud ocurre la interferencia de ondas dispersadas por  $n$  átomos que ocupan posiciones  $\mathbf{r}_i$  dentro de una celda cristalina unitaria. La importancia de esta función es evidente si se toma en cuenta que en el experimento de difracción, la intensidad del pico de Bragg en la posición  $\mathbf{K}$  es proporcional a  $\| F(\mathbf{K}) \|^2$ , es decir

$$I(\mathbf{K}) \approx \| F(\mathbf{K}) \|^2 = F(\mathbf{K})F^*(\mathbf{K})$$

De un experimento de difracción obtenemos  $\| F(\mathbf{K}) \|^2$ , pero se necesita  $F(\mathbf{K})$  para calcular  $\rho(\mathbf{r})$  ya que  $\rho(\mathbf{r}) = \sum F(\mathbf{K})e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ . Al obtener  $\| F(\mathbf{K}) \|^2$  se pierde información dado que  $F(\mathbf{K})$  es compleja; esto se conoce como el problema de las fases en cristalografía. Para determinar la estructura atómica es preciso hallar estas fases y hasta la fecha no existe un procedimiento general. Existen varios métodos de recuperación de fases pero ninguno de ellos es el mejor [21].

De la ecuación 3.2 se observa que para cada celda unitaria, existe un conjunto de planos  $(hkl)$  tales que  $\sum_i e^{(2\pi i)(hx_i + ky_i + lz_i)}$  sea cero. Por lo tanto, estos planos no producen haz difractado (ausencias sistemáticas), y se dice que cumple la condición de extinción. En la tabla 3.3 [44] se muestran ejemplos de las condiciones bajo las cuales se cumple la condición de extinción para algunos tipos de cristal.

TABLA 3.3: Ejemplos de reglas de selección para diferentes estructuras cristalinas

Tipo de cristal	Valores ( $hkl$ )	Ecuación 3.2
Cúbica primitiva	todos los $h, k, l$	$f$ (1 átomo por celda)
Cúbica centrada en el cuerpo	$(h + k + l)$ par $(h + k + l)$ impar	$2f$ (2 átomos por celda) 0
Cúbica centrada en las caras	$h, k, l$ todos los pares o todos los nones $h, k, l$ mezcla de pares y nones	$4f$ (4 átomos por celda) 0
Cúbica centrada en las bases	$h, k, l$ para todos los pares o todos los nones	$2f$ (2 átomos por celda)
Hexagonal compacta	$h + 2k = 3n, l$ non $h + 2k = 3n, l$ par $h + 2k = 3n \pm 1, l$ non $h + 2k = 3n \pm 1, l$ p r	0 $2f$ $\sqrt{3}f$ $f$

### 3.6 El Cristal de Hidroxiapatita

La definición del cristal de hidroxiapatita se puede establecer por medio de la difracción de rayos X y de neutrones, encontrando que la estructura pertenece al sistema hexagonal, grupo espacial  $P6_3/m$ , caracterizado por un eje de simetría 6 a lo largo del eje “c”. La celda unitaria contiene 10 Ca, 6  $PO_4$  y dos grupos  $OH^-$ . Los átomos de calcio son descritos como Ca(I) y Ca(II) de acuerdo a la disposición de los átomos que los rodean, 4 Ca(I) ocupan las posiciones en los niveles  $z = 0$  y  $z = 1/2$ ; 6 Ca(II) ocupan los niveles  $z = 1/4$  y  $z = 3/4$  en grupos de tres, formando triángulos centrados en el eje de rotación  $x = y = 0$  girados  $60^\circ$  alrededor del eje  $c$ , uno respecto del otro. La figura 3-5 muestra la estructura de los calcios y los iones  $OH^-$  pasando a través de su centro.

El grupo  $OH^-$  tiene una dirección paralela al eje  $c$ . El enlace  $OH^-$  está localizado a una distancia de  $0.3\text{Å}$  hacia arriba o abajo del triángulo que forman los átomos de Ca en los planos  $z = 1/4$  y  $z = 3/4$ . La distancia entre los átomos de O y Ca(II) es de  $2.38\text{Å}$ [46].

Los iones de  $PO_4$  forman un tetraedro alrededor de los átomos de calcio en las posiciones

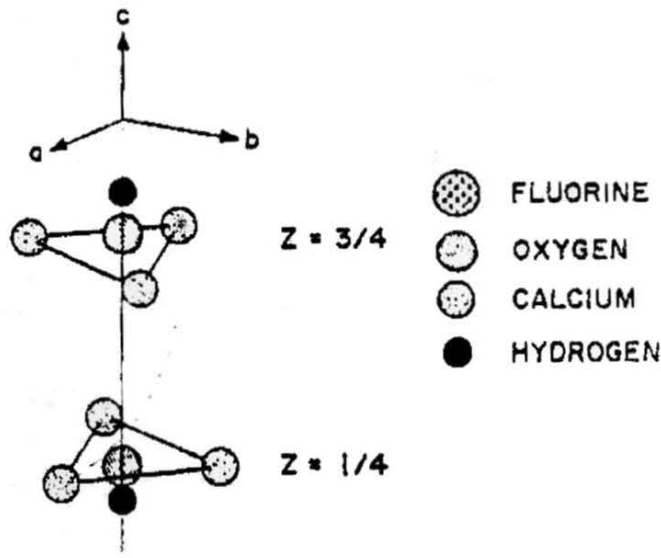


FIGURA 3-5: Disposición de los triángulos que forman los átomos de calcio sobre el eje  $c$  y las dos posibles posiciones del ion  $\text{OH}^-$  [46]

$x = 2/3$ ,  $y = 1/3$ ,  $z = 0, 1/2$ . La figura 3-6 muestra una disposición completa de los átomos de calcio y los iones  $\text{OH}^-$  en el cristal de la hidroxiapatita [16].

Como ya se mencionó anteriormente, la hidroxiapatita es el principal componente del diente humano, cuya composición es 96% material inorgánico y 4% material orgánico y agua, lo cual lo hace el tejido más mineralizado del cuerpo humano. El material inorgánico es principalmente hidroxiapatita [24, 17]. Cuando el esmalte dental se observa en el microscopio electrónico de transmisión, muestra un contraste consistiendo de pequeños cristales de aproximadamente 200 nm de tamaño [12, 9, 22]. También muestran la existencia de regiones amorfas en algunos cristales, posiblemente el remanente de materiales orgánicos.

Durante el calentamiento el esmalte dental, se ha demostrado que tiene una disolución en su superficie cuando es expuesto a una solución ácida simulando los procesos de caries [38, 47, 36, 26]. Los experimentos muestran que hay una correlación entre la reducción en solubilidad térmicamente inducida y/o los cambios de fases en el esmalte.



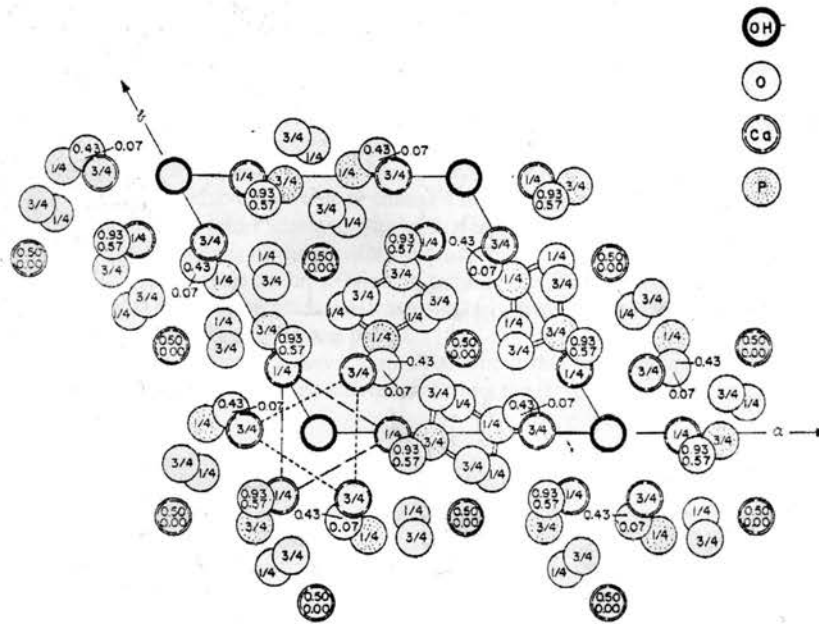


FIGURA 3-6: Estructura de la hidroxiapatita proyectada en el plano  $xy$  [46].

Una característica del calentamiento del esmalte es la presencia de huecos a temperaturas entre  $200^{\circ}\text{C}$  y  $650^{\circ}\text{C}$  [29]. Fowler y Kuroda [29] sugirieron que de  $100^{\circ}\text{C}$  a  $650^{\circ}\text{C}$  las modificaciones estructurales en el esmalte de los dientes decrece su solubilidad en soluciones ácidas; de  $650^{\circ}\text{C}$  a  $1100^{\circ}\text{C}$  esta solubilidad depende de la razón de Ca al P, el cual controló la cantidad modificaciones de fase de las apatitas formadas y fases  $\beta$  y  $\alpha$  del fosfato tricálcico ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) (TCP); arriba de  $1100^{\circ}\text{C}$  la presencia de las fases  $\alpha$ -TCP y  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  en el esmalte incrementa marcadamente la solubilidad. Además, Palamara et al [29] observó el calentamiento del esmalte de  $200^{\circ}\text{C}$  a  $600^{\circ}\text{C}$  resultando un cristal pobre debido a la formación de huecos. También observaron cambios permanentes en las señales de la birrefringencia del esmalte (de negativo a positivo) y la alteración en la morfología del cristal de esmalte. A los  $400^{\circ}\text{C}$  reportaron la formación de una gran remineralización de cristales de whitlockita,  $\beta$ -TCP, incrementando en tamaño y número a  $500^{\circ}\text{C}$ .

Cuando este calentamiento es *in situ* en un microscopio electrónico de transmisión

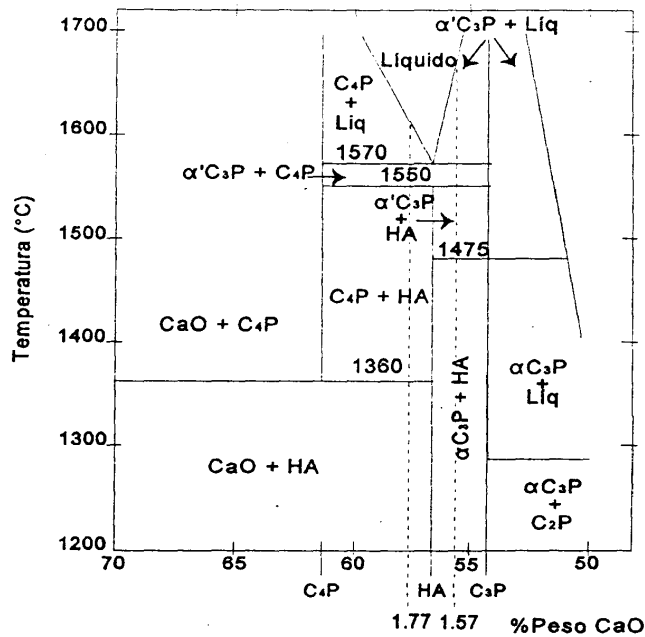


FIGURA 3-7: Diagrama de equilibrio a altas temperaturas [4]

algunas otras características importantes son observadas, como la producción de morfologías fractales o arbustos, sobre la superficie del esmalte del diente humano y cambiando drásticamente a 200°C. La observación de arbustos fractales han sido reportados en materiales aislantes cuando son expuestos a un bombardeo de un haz de electrones durante su observación en el microscopio electrónico de transmisión [5].

En la figura 3-7 se muestra el diagrama de fase de la hidroxiapatita, en donde se muestra que para elaborar el material cerámico de la hidroxiapatita, es necesario tratamientos térmicos arriba de 1200°C. De acuerdo a un trabajo desarrollado por Zhou [48], se sabe que la hidroxiapatita con una relación  $\text{Ca/P} = 1.67$  pierde sus grupos OH después de los 500°C de forma gradual y se convierte en oxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ ), que a su vez se descompone en  $\alpha$ -fosfato tricálcico, fosfato dicálcico y fosfato tetracálcico a los 1400°C.

## Capítulo 4

# Aspectos fundamentales de los métodos de análisis térmico y espectroscopía infrarroja

El análisis térmico es el método mediante el cual se determina el comportamiento de un material a partir de las medidas de las propiedades físicas y químicas en función de la temperatura. Dicho método permite estudiar ciertas propiedades específicas como: entalpia, capacidad calorífica, coeficientes de expansión térmica.

El uso del análisis térmico en la ciencia de materiales comprende el estudio de reacciones, la descomposición térmica, la transición de fase y la determinación del diagrama de fases. En la caracterización de materiales sólidos, todos estos procesos pueden elegirse de manera conveniente en un intervalo de temperatura. Los cambios de materia y/o energía con los alrededores involucrados en tales transformaciones son registrados por transductores (detectores) del termoanálisis.

Varias técnicas termoanalíticas son posibles según la transformación de fase detectada.

La temperatura característica en que ocurre un cambio térmico en una muestra depende

de

1. La naturaleza del sistema en estudio (composición de la muestra, y composición de la atmósfera de los alrededores).
2. De cualquier factor que afecta la cinética de la transformación.

Algunos de los efectos cinéticos se relacionan con el arreglo experimental usado por el análisis térmico (la tasa de flujo del reactor de gases, eficacia de la transferencia de calor y masa entre el sólido y sus alrededores, la rampa de temperatura, el programa de temperatura) otros están relacionados con la propia muestra sólida (tamaño particular, estructura del poro, estado de dispersión en la estructura interna del material, presencia de trazas de impurezas, cristalinidad).

Un termograma es, por tanto, una representación compleja, con información que involucra datos acerca de la naturaleza y la reactividad de las fases presentes en la muestra bajo estudio. Como resultado de las observaciones, el análisis térmico puede ser útil de dos formas diferentes

1. Como una herramienta para análisis cualitativo y cuantitativo.
2. Como una manera de evaluar la influencia de varios factores en la reactividad de una sustancia conocida.

La identificación de las componentes en la muestra se realiza generalmente comparando su termograma con el de un material de referencia, obtenido en las mismas condiciones experimentales; este procedimiento ha sido usado con éxito en muchos estudios de minerales. Será efectivo para todas las muestras consistentes de mezclas de fases que exhiben una variación pequeña en su comportamiento térmico, como función de características secundarias tales como: tamaño de las partículas, cristalinidad, presencia de trazas de impurezas, y similares.

Varias técnicas termoanalíticas son posibles de acuerdo a la manera en que se detectan las transformación de fase. Las más comunes se indican en la tabla 4.1.

TABLA 4.1: Técnicas de Análisis Térmico: símbolos, nombres, y modos usados para la detección

Símbolo	Nombre	Factor característico detectado
DTA	Análisis térmodiferencial o Calorimetría de compensación de potencia	Diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia
DSC	Calorimetría por barrido diferencial o Calorimetría de flujo de energía	Cambios de entalpia en función de la temperatura
TGA	Termogravimetría	Peso de la muestra
TPD	Desorción a temperatura programada	Desorción de la muestra a través de un gas

## 4.1 Análisis térmico diferencial (DTA)

Este método puede dar información acerca de mecanismos de como una sustancia se transforma durante un proceso térmico. Las temperaturas de transformación, así como la termodinámica y cinética de un proceso, mediante está técnica se asocia a la diferencia en temperatura,  $\Delta T$ , entre una muestra reactiva y una referencia inerte no reactiva como una función de temperatura. El DTA por tanto detecta cambios sobre la cantidad de calor que interviene en el proceso.

En la figura 4-1 se muestra un dispositivo del diseño experimental de un analizador térmico diferencial. En el sistema se mide la diferencia en temperatura entre una muestra y una referencia que son expuestas a un mismo régimen de calentamiento en posición simétrica respecto al horno. La muestra de referencia debe ser una sustancia, de la misma masa que la muestra prueba, que además no presente transformación alguna en el intervalo de temperatura de interés. La diferencia de temperatura entre la muestra y la

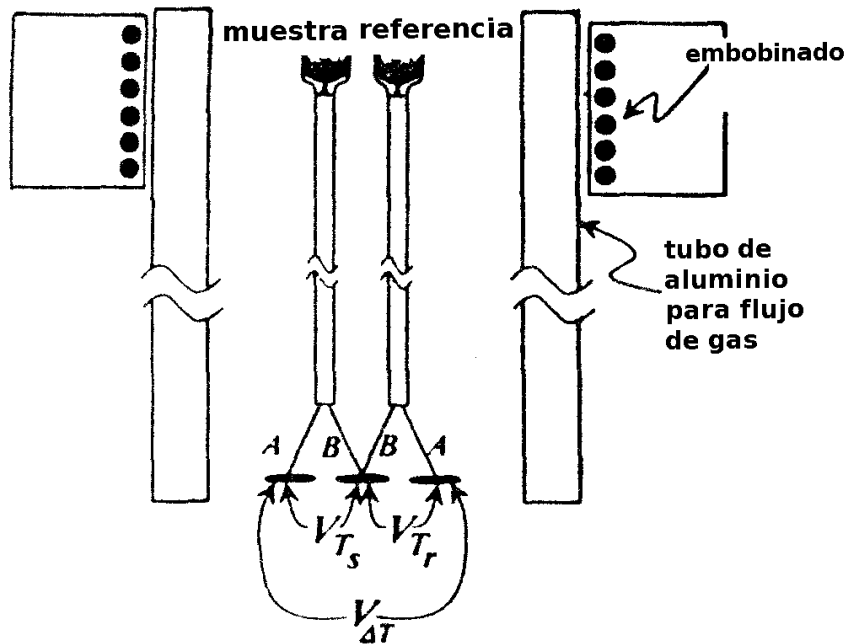


FIGURA 4-1: Esquema de un analizador térmico diferencial [35].

de referencia, se mide mediante un termopar *diferencial* el cual tiene una unión termopar en contacto con la superficie inferior del crisol que contiene la muestra y la otra unión termopar con la del crisol de referencia. La temperatura de la muestra se mide mediante el voltaje en las terminales apropiadas ( $V_{T_s}$ ) y de manera similar para la temperatura de la referencia ( $V_{T_r}$ ); generalmente sólo uno de ellos es registrado. Cuando la muestra y la referencia están a la misma temperatura, el efecto neto de este par de termopares es cero. Cuando un evento térmico ocurre en la muestra, una diferencia de temperatura,  $\Delta T$ , aparece entre la muestra y la referencia que es detectada por el voltaje neto de los termopares. Las mediciones de temperatura de la muestra y la referencia requieren una corrección en la calibración de temperatura de unión fría.

Una línea base la cual corresponde a  $\Delta T = 0$ , y superpuesta a ésta aparecerá un pico marcado debido al evento térmico en la muestra. Cuando una muestra sufre una transformación, absorberá o cederá calor; dependiendo del proceso si es exotérmico o

endotérmico. Así en el caso de fusión de un material sólido, la energía térmica se usa para promover la transformación de fase. El instrumento detectará que la muestra permanece más fría que la referencia, indicando que la transformación es endotérmica en la gráfica de diferencia de temperatura  $\Delta T$  vs el tiempo. Si la muestra y la referencia se exponen a una rapidez de calentamiento constante, el eje de las abscisas (eje X) que frecuentemente se indicará como la temperatura, debido a que la temperatura es proporcional al tiempo; por lo que una gráfica con la temperatura en el eje X implica un experimento en el que se uso una tasa de calentamiento constante.

Si hay buen contacto entre los elementos que calientan y las uniones de termopares de la muestra o la referencia, entonces el sistema de control puede realizar sus ajustes de potencia de transferencia térmica basado en una de esas temperaturas. Si hay suficiente aislamiento en esos puntos, lo que puede ser necesario para que el flujo de calor sea uniforme hacia la muestra y la referencia, entonces un termopar de control extra se usa cerca de las resistencias del horno.

#### **4.1.1 Datos termodinámicos a partir del DTA**

Bajo condiciones límites, el área bajo la curva del pico del DTA, puede ser considerada como el cambio de entalpía (a presión constante) o cambio de la energía interna (a volumen constante) a partir del calor latente de transformación. En principio, esto no resulta intuitivo desde la rotación de la gráfica  $\Delta T$  contra el tiempo o la temperatura ya que dimensionalmente las unidades de energía no son compatibles. Para hacer evidente esta afirmación se sigue el experimento para fluidos sugerido por Borchardt y Daniels [32] que consiste de fluidos reactivos y no reactivos como muestra y referencia respectivamente. Estos fueron agitados para uniformizar la temperatura como lo muestra la figura 4-2.

Cambios de entalpía  $H_s$  en la muestra del sistema en función del tiempo  $t$  se manifestarán como un cambio de temperatura  $T_s$  en la muestra y por flujo de calor  $Q_s$  al interior

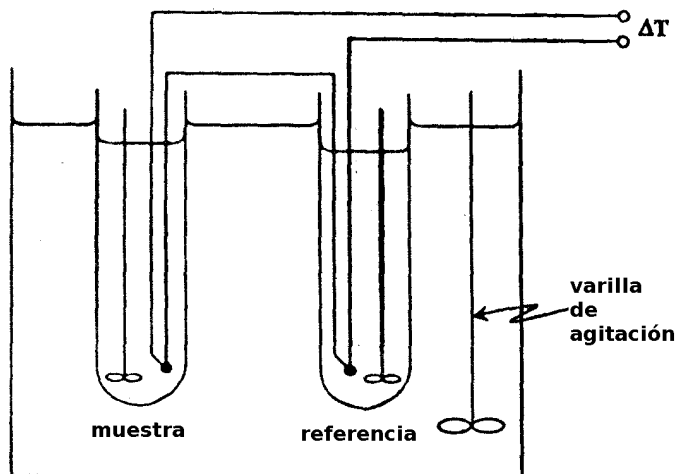


FIGURA 4-2: DTA de Borchardt y Daniels. Las varillas agitadoras mantienen la temperatura uniforme entre el contenedor con la muestra y el contenedor con la referencia. La muestra consiste tanto del fluido reactivo como del de referencia. Mezclando de esta manera permite aproximar muy bien las conductividades térmicas de la muestra y la referencia [35].

o exterior de la muestra:

$$\frac{dH_s}{dt} = C_{p_s} \frac{dT_s}{dt} + \frac{dQ_s}{dt}$$

Similarmente para la referencia:

$$\frac{dH_r}{dt} = C_{p_r} \frac{dT_r}{dt} + \frac{dQ_r}{dt}$$

Donde el primer término de la parte derecha representa cambios en entalpía debido a cambios de temperatura y el segundo término representa cambios en entalpía debido al flujo de calor. Los subíndices  $s$  y  $r$  se refieren a la muestra y la referencia respectivamente. El calor fluye solamente debido a un gradiente de temperatura; para flujo de calor estacionario en una dimensión.

Por otro lado, la transformación del calor desde el horno a la muestra y la referencia se



tiene:

$$\frac{dQ_s}{dt} = \frac{kA(T_f - T_s)}{L}$$

y

$$\frac{dQ_r}{dt} = \frac{kA(T_f - T_r)}{L}$$

Donde  $L$  es el espesor del tubo de ensayo del horno,  $A$  es el área inmersa del tubo de ensayo, y  $k$  es la conductividad térmica de los tubos de ensayo.

Si los tubos de ensayo son idénticos igualamos cuidadosamente las capacidades caloríficas totales del fluido de la muestra y el fluido de referencia, entonces puede asumirse que las capacidades caloríficas así como las conductividades térmicas en ambos lados son iguales. Al sustraer la tasa de cambio en entalpía de la referencia de la tasa de cambio en la muestra, todos los cambios en entalpía en la muestra debido solamente a cambios en temperatura son eliminados si las variaciones de  $\Delta T$  son pequeñas. Los restantes deben ser cambios en entalpía debido estrictamente a transformaciones en la muestra:

$$\begin{aligned} \frac{dH_{trans}}{dt} &= \frac{dH_s}{dt} - \frac{dH_r}{dt} \\ &= C_p \left( \frac{dT_s}{dt} - \frac{dT_r}{dt} \right) + \frac{kA}{L} (T_r - T_s) \\ &= C_p \frac{d\Delta T}{dt} - \frac{kA}{L} \Delta T, \end{aligned} \quad (4.1)$$

donde  $\Delta T = T_s - T_r$ . Si la conductividad térmica del tubo de ensayo es alta es decir  $\frac{d\Delta T}{dt} \rightarrow 0$ , entonces el segundo término domina:

$$\frac{dH_{trans}}{dt} \cong \frac{-kA}{L} \Delta T$$

o

$$\Delta H_{trans} \propto \int_{-\infty}^{\infty} \Delta T dt$$

Así, el área bajo la traza del DTA es proporcional a el cambio en entalpía de la muestra

(bajo condiciones de presión constante), sí las siguientes suposiciones son válidas:

1. La capacidad calorífica de la muestra y la referencia y la conductividad térmica del contenedor es la misma.
2. La conductividad térmica entre el sistema y el medio es alta.

El diseño del DTA no depende de que estas suposiciones sean válidas.

En este mismo contexto, es importante seguir los cambios térmicos durante el calentamiento así como en el enfriamiento. Esto permite distinguir los cambios reversibles tales como la fundición/solidificación, de los cambios irreversibles como la mayoría de las reacciones de descomposición. Una secuencia esquemática DTA que ilustra los cambios reversibles e irreversible se muestra en la figura 4-3. Se observa que en un material hidratado, la deshidratación es el primer evento que ocurre al calentar y aparece como una endoterma. El material deshidratado experimenta una transición polimórfica, la cual también es endoterma a alguna temperatura mayor. Finalmente, la muestra se funde, originando una segunda endoterma. En el enfriamiento, la mezcla se cristaliza, como se muestra por el pico endotérmico, y el cambio polimórfico también ocurre, exotérmicamente, durante el enfriamiento, pero la rehidratación no ocurre.

## 4.2 Calorimetría por barrido diferencial (DSC)

En este método se obtienen resultados similares a los del método DTA, la diferencia es que el cambio en energía de la muestra durante una transformación se mide en forma más directa. La figura 4-4 muestra un esquema del diseño del calorímetro DSC. Esencialmente el dispositivo consiste de dos contenedores separados uno para la muestra y el otro para la referencia. Cada contenedor cuenta con resistencias de calentamiento y dispositivos para medir temperatura. Ambos calentadores están rodeados por un sistema de enfriamiento (por lo general, agua corriente) el cual permite enfriamiento rápido.

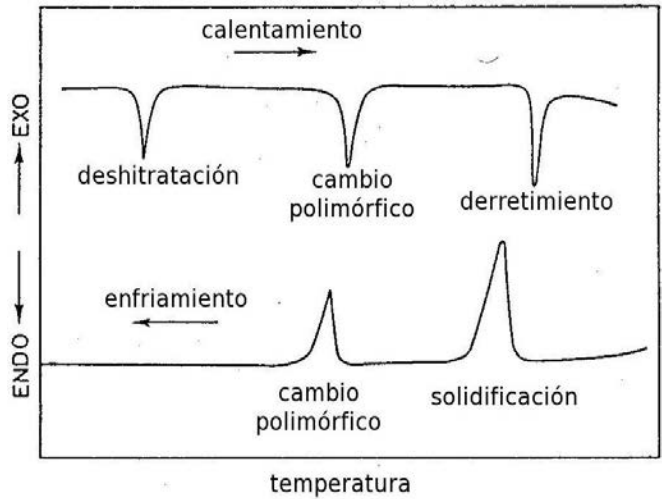


FIGURA 4-3: Secuencia esquemática DTA ilustrando cambios reversibles e irreversibles [2].

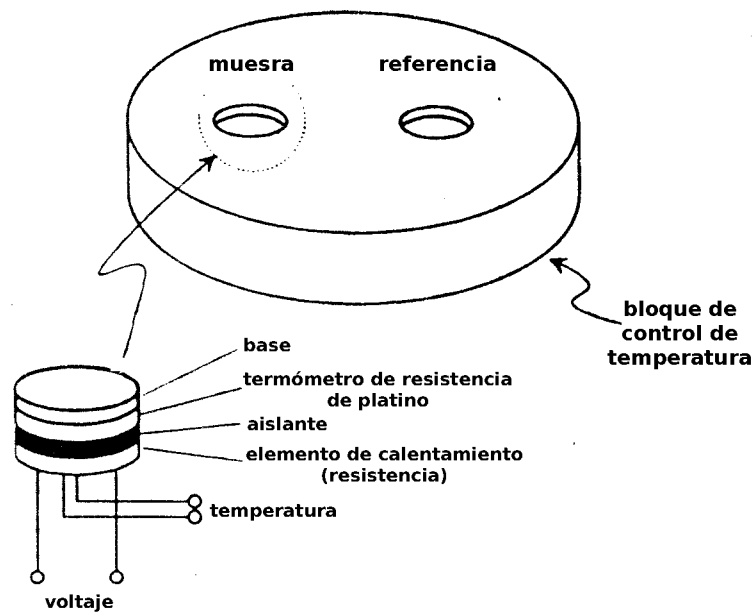


FIGURA 4-4: Esquema de un calorímetro de barrido diferencial por compensación de potencia [35].

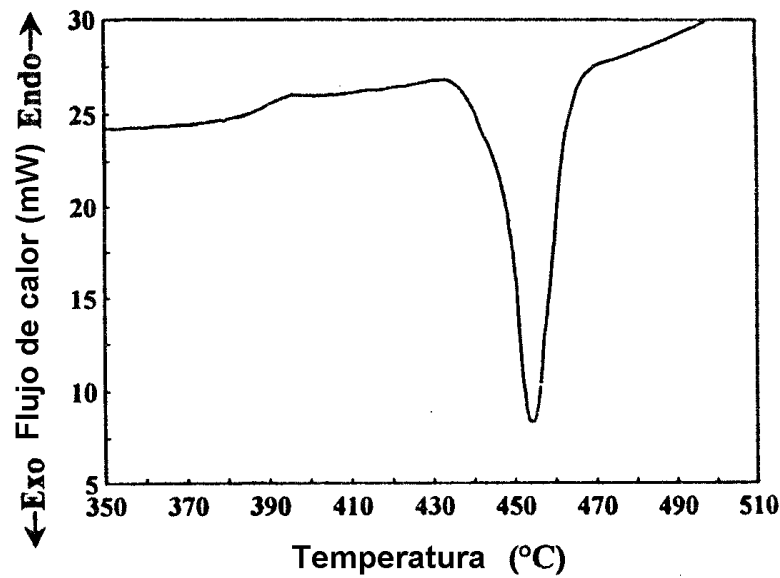


FIGURA 4-5: Gráfica de DSC típica. Vitrificación y devitrificación de  $\text{CdGeAs}_2$  amorfo [35].

Cuando el dispositivo entra en operación la muestra y la referencia se calientan equitativamente durante un intervalo de temperatura en el que la muestra presenta una transformación. Conforme la temperatura de la muestra se desvía progresivamente de la temperatura de la referencia; el dispositivo detecta esa desviación y reduce la entrada de calor hacia una de las cámaras mientras que aumenta el flujo de calor hacia la otra, tratando de mantener una diferencia nula de temperatura entre la muestra y la referencia, estableciendo un balance. La potencia extra de energía eléctrica que debe suministrarse a las resistencias para mantener dicho balance nulo debe ser proporcional al calor cedido por unidad de tiempo por la muestra. De manera que un termograma como lo muestra la figura 4-5, el eje Y representa energía por unidad de tiempo (Watts).

Debe notarse que el DSC tiene dos ciclos de control. El primero mantiene el balance nulo entre la muestra y la referencia, mientras que el segundo mantiene el promedio de la temperatura de la muestra y la referencia en el cero flotante.

Estos procesos se alternan rápidamente, aparentando que funciona simultáneamente.

### 4.2.1 Datos termodinámicos apartir del DSC

Las constantes termodinámicas tales como calor cedido ó absorbido durante una transformación de fase (calor latente) pueden determinarse por el método DSC.

Un termograma DSC de  $dQ/dt$  vs temperatura puede transformarse en una gráfica  $dQ/dt$  vs tiempo, usando la tasa de rapidez de calentamiento. El calor cedido o absorbido en la reacción es igual al área bajo la curva:

$$Q = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{dQ}{dt}\right) dL$$

En la práctica la integración en extremos tan amplios no afecta el resultado, ya que no hay área acumulada excepto bajo el pico del proceso.

De acuerdo a la primera ley de la termodinámica, los cambios en la energía interna es

$$dU = dQ - dW$$

y tomando en cuenta un desplazamiento  $dx$  en el volumen:

$$dW = F dx = \frac{F}{A} dx A = P dV$$

donde  $P$  es la presión y  $V$  es volumen, así:

$$dU = dQ - P dV$$

En el caso que una muestra se selle o encapsule en un contenedor que no se permita deformación ni intercambio de masa con el exterior, las transformaciones que se miden con el instrumento ocurren en condiciones de volumen constante. Por lo que,  $dV = 0$  y  $dU = Q$  ó  $\Delta U = Q$ .

En caso contrario si la muestra se coloca en un crisol abierto (éste es el caso más

frecuente) el volumen del sistema no permanece constante, si la muestra se descompone durante la transformación liberando gas, el cual se expande por el espacio y el volumen disponible del sistema manteniendo la presión constante a la cual el sistema (muestra y gas liberado) se expone. En este caso la descripción se hace mediante la entalpía, la cual se define como:

$$H = U + PV$$

La diferencial total de esta función tiene la forma:

$$dH = dU + PdV + VdP$$

Sustituyendo la expresión para  $dU$ :

$$dH = dQ - PdV + PdV + VdP = dQ + VdP$$

Así bajo condiciones de presión constante,  $dH = dQ$  ó  $\Delta H = Q$ . Como la entalpía es la suma de funciones de estado ( $U$  y  $PV$ ), entonces estas también son funciones de estado.

### 4.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

Mediante el método térmico gravimétrico se analizan los cambios de peso de una muestra en función de la temperatura, en presencia de una atmósfera controlada. La técnica es útil en situaciones donde ocurren transformaciones que conllevan a la absorción o liberación de gases por una muestra que consista de una fase condensada. La muestra se sitúa en una charola de platino suspendida de una balanza de alta precisión que se encuentra en un horno el cual posee una resistencia de baja capacidad térmica que puede ser enfriada o calentada rápidamente. Un termopar se encuentra cercano a la charola sin entrar en

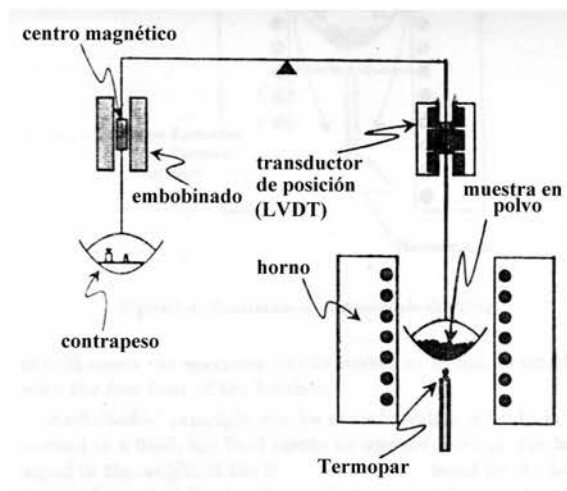


FIGURA 4-6: Diagrama de diseño TGA. Conforme la muestra pierde peso, su tendencia a subir o bajar es detectada por el LVDT (Transformador Diferencial Variable Lineal). Una corriente en el embobinado del lado del contrapeso ejerce una fuerza en el centro magnético el cual regresa la balanza a su posición de equilibrio [35]

contacto con ella para llevar el registro de la temperatura dentro del horno. La balanza está compensada electrónicamente de modo que la cazuela no se mueve cuando la muestra gane o pierda peso.

La muestra se somete a una rango de temperatura de interés y velocidad de calentamiento la cual se determina previamente. En el sistema se emplea un flujo de gas, el cual mantiene la muestra en una atmósfera inerte, reductora u oxidante según sea el caso, que arrastre los productos volátiles de las distintas reacciones que presenta la muestra debido al tratamiento térmico. El flujo del gas debe ser casi laminar, por lo que no afecta las mediciones al provocar movimiento de la charola. El flujo de gas, bajo y constante, también sirve para evitar que los productos reaccionen o se impregnen en las paredes del TGA, como se muestra en la figura 4-6

## 4.4 Desorción a temperatura programada (TPD)

La desorción a temperatura programada, es el estudio de la conductividad térmica del desprendimiento de los componentes volátiles de una muestra a través de un gas inerte en función de la temperatura.

Una representación esquemática de un equipo para TPD se muestra en la figura 4-7. El cual es de “flujo dinámico a través de un cause fijo”, y el progreso de la reacción es monitoreado por un detector de conductividad térmica, también llamado Katharometer el cual analiza el desprendimiento de sustancias volátiles. Durante los experimentos de TPD, los componentes de la muestra sólida son movidos o removidos por un gas inerte normalmente Helio o Argón.

En este dispositivo el papel principal lo tiene el Detector de Conductividad Térmica o también llamado Katharometer, cuyo fundamento de operación consiste en que el calor transferido por un alambre caliente, hacia un gas que lo rodea, a una velocidad proporcional a la conductividad térmica del gas. En la figura 4-8 se muestra el esquema de un Katharometer; este consiste de una serie de dos filamentos (Fig. 4-8a) axiales montados en espacios continuos al gas para ser analizados. El espacio es barrenado en un block metálico, en contacto con la línea de gas. Uno de los filamentos se pone en contacto con el flujo de gas de referencia; el segundo está en contacto con el gas a ser analizado. Los filamentos están arreglados eléctricamente como un circuito de puente de Wheatstone, como se ilustra en la (Fig. 4-8b). Estos filamentos estan hechos de algun metal con un coeficiente alto de resistencia eléctrica.

El filamento es calentado por una corriente eléctrica constante. La conductividad térmica del gas alrededor de cada filamento es un factor que determina su temperatura y en consecuencia su resistencia. De tal manera que cualquier composición diferente por muy pequeña que sea  $dx$  (fracción molar, fracción de volumen) entre la referencia y el gas por analizar se tiene como resultado un desbalance en el puente de resistencias [6].



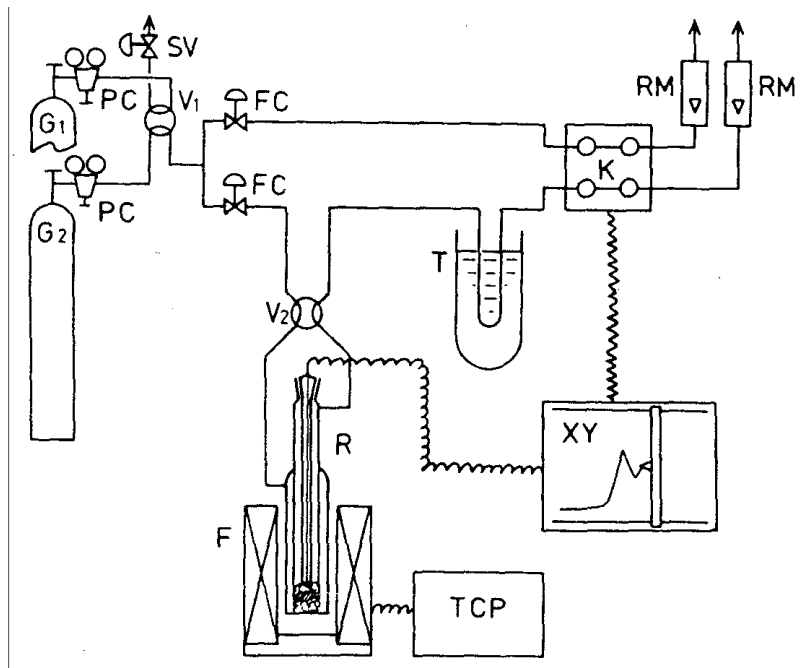
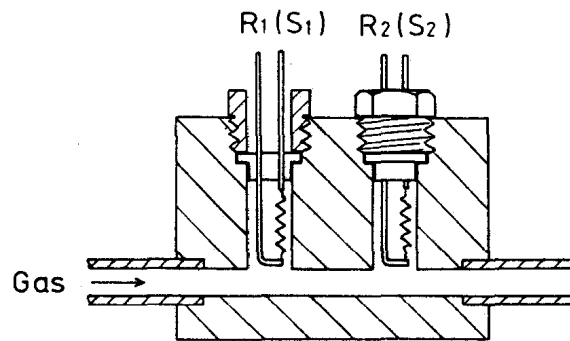
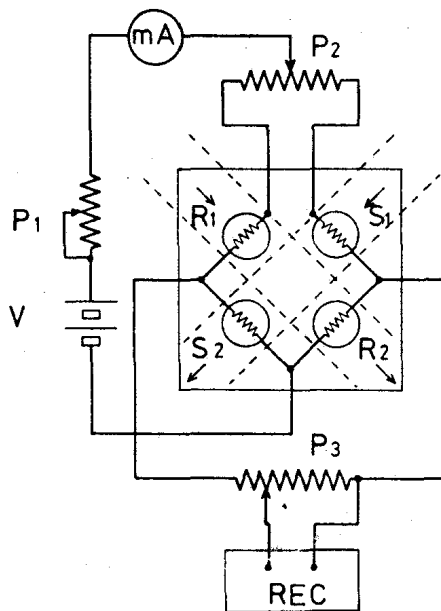


FIGURA 4-7: Esquema del diseño de Rogers, Amenomiya y Robertson para estudios con TPD y TPR. G1 y G2 cilindros de gas (1 gas puro, 2 mezcla reductora); SV válvula de cierre; V1 válvula de cuatro entradas para elegir el gas; FC controles de flujo; V2 válvula de cuatro entradas para apagar el reactor; R reactor de cuarzo (“stoppered with a quartz thermowell”); F cabina del reactor; TCP control de temperatura programable; T trampa fría; K katharometer, XY registrador, RM rotametros [6].



(a)



(b)

FIGURA 4-8: a) Diseño típico de un katharometer. R1 y R2 conjunto gemelo de filamentos en contacto con el gas de referencia; S1 y S2 conjunto gemelo de filamentos en contacto con el gas de prueba. b) Circuito de puente para medir. R1, R2, S1 y S2 son idénticos que en la parte a); V fuente de voltaje; P1 ajustador de corriente; mA amperímetro (miliamperes); P2 potenciómeter para ajustar el cero; P3 atenuador; REC grabador.

## 4.5 Espectroscopía infrarroja (IR)

La esencia de toda espectroscopía infrarroja consiste en hacer interactuar un haz de radiación electromagnética con un sistema cuyas características se quieran determinar. En términos generales, el haz saliente difiere del haz entrante por efectos de esta interacción. A partir de las modificaciones sufridas se puede, en principio, obtener información sobre la estructura del sistema bajo estudio, de grupos funcionales del sistema, así como el cambio de éstos a diferentes temperaturas. En algunos casos, la interpretación de tales cambios se puede generar un modelo del sistema.

Las ondas electromagnéticas se describen mediante dos vectores oscilantes con la misma frecuencia y mutuamente perpendiculares a la dirección de propagación de la radiación. Uno de estos vectores está asociado con un campo eléctrico  $E(r, t)$  y el otro con un campo magnético  $B(r, t)$ . Cuyas longitudes de onda en el espectro electromagnético abarcan desde varios kilómetros hasta fracciones de nanómetros, consecuentemente sus energías asociadas  $E = h\nu$  de sus fotones también abarcan una amplia gama de valores. En la figura 4-9 se muestran diferentes tipos de ondas electromagnéticas según su longitud de onda.

En espectroscopía es común utilizar el término número de onda  $\nu$ , el cual se define como el número de ondas contenido en una longitud de un centímetro y se expresa como  $\nu = 1/\lambda$ . El número de onda  $\nu$ , la longitud de onda  $\lambda$  y la frecuencia  $\omega$  se ilustran en la figura 4-10, y están relacionadas a través de la fórmula:

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{\omega}{c} \quad (4.2)$$

donde  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío (en m/seg),  $\omega$  es la frecuencia (en Hz) y  $\lambda$  es la longitud de onda (en m). Se puede asociar el número de onda como una unidad de energía, pues  $1 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a  $1.9855 \times 10^{-16}$  erg/molécula, o  $11.959 \times 10^7$  erg/mol.

Debe considerarse que la frecuencia  $\omega$  de la radiación es una constante fundamental

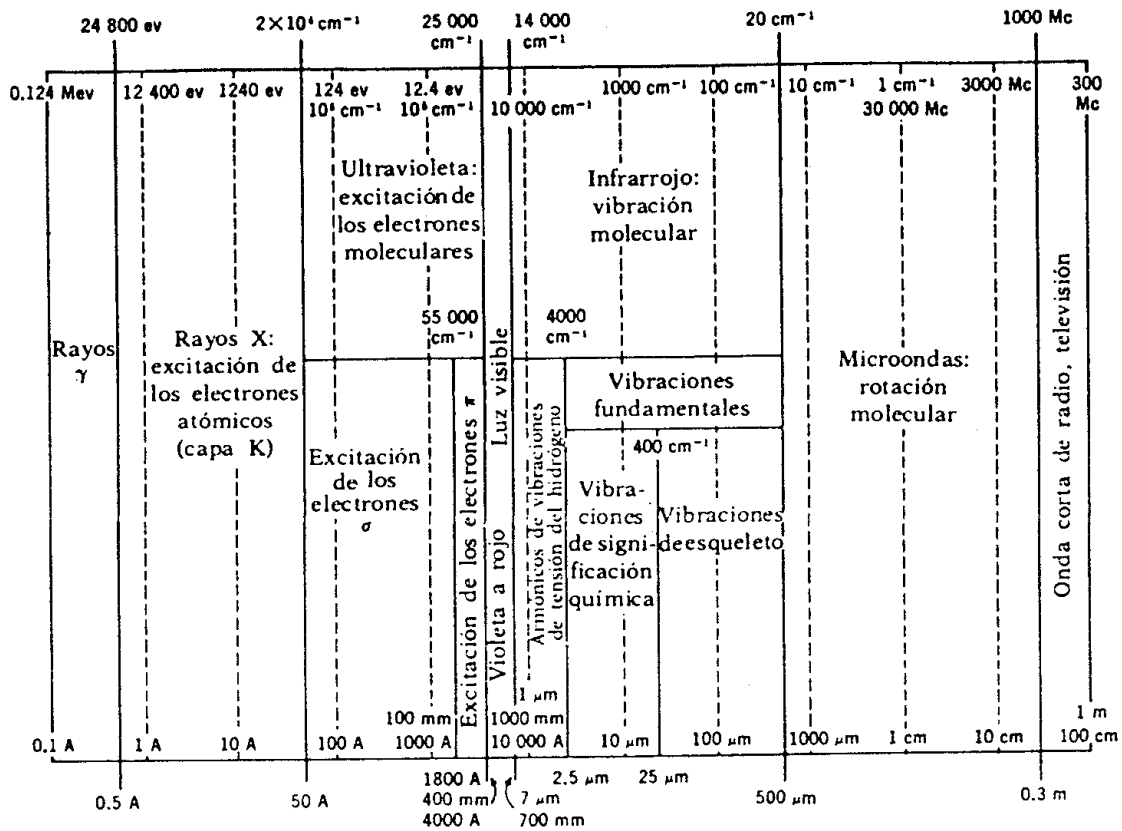


FIGURA 4-9: El espectro electromagnético

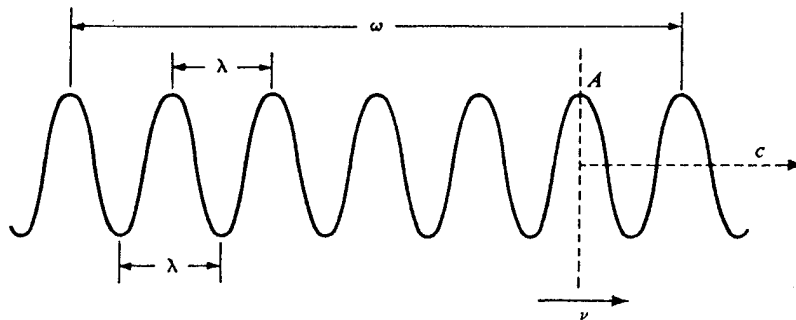


FIGURA 4-10: Relación entre el número de onda y la frecuencia con la longitud de onda.  $\lambda$  = longitud de onda;  $\omega$  = número de ondas que pasan por el punto A en un segundo;  $\nu$  = número de ondas que pasan por centímetro (número de onda);  $c$  = velocidad de la luz.

para el proceso, y la velocidad de la luz varía de acuerdo al medio en que la vibración tiene lugar, por lo cual, un número de onda y longitud de onda diferente se encontrarán para la misma vibración de acuerdo al medio en que las medidas experimentales son llevadas a cabo.

Dado que las ondas electromagnéticas transportan una energía  $E = h\nu$ , la diferencia entre las distintas espectroscopías que existen radica en el tipo de procesos a los que pueden dar lugar.

De acuerdo a la tabla 4.2 la radiación infrarroja (IR) tiene asociada una menor energía

TABLA 4.2: Subdivisiones habituales de la región infrarroja

Región	Intervalo de frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intervalo de longitudes de onda ( $\mu\text{m}$ )
Infrarrojo próximo (armónicos)	13300-4000	0.75-2.5
Rotación-vibración fundamental	4000-400	2.5-25
Infrarrojo lejano (vibraciones de esqueleto)	400-20	25-500

que la ultravioleta (UV), y la espectroscopía de absorción IR generalmente está asociada a excitaciones vibracionales y rotacionales en moléculas, sin que se produzcan transiciones electrónicas. (Fig. 4-11). De tal manera que los espectros infrarrojos se originan a partir de transiciones entre niveles vibracionales de la molécula en el estado electrónico básico y son, por lo general, observados como espectros de absorción en la región del infrarrojo. Desde un punto de vista de la mecánica cuántica, una vibración es estimulada en IR si el momento dipolar de la molécula cambia durante la vibración.

Frecuentemente la absorción IR se expresa por el coeficiente de transmisión  $T$  (la razón de las intensidades entre la luz transmitida  $I$  y la incidente  $I_0$ ) o como la absorbancia  $A$ . Es decir;

$$\begin{aligned}
 T &= \frac{I}{I_0} \\
 A &= \ln \frac{1}{T} = \ln \frac{I_0}{I}
 \end{aligned}
 \tag{4.3}$$

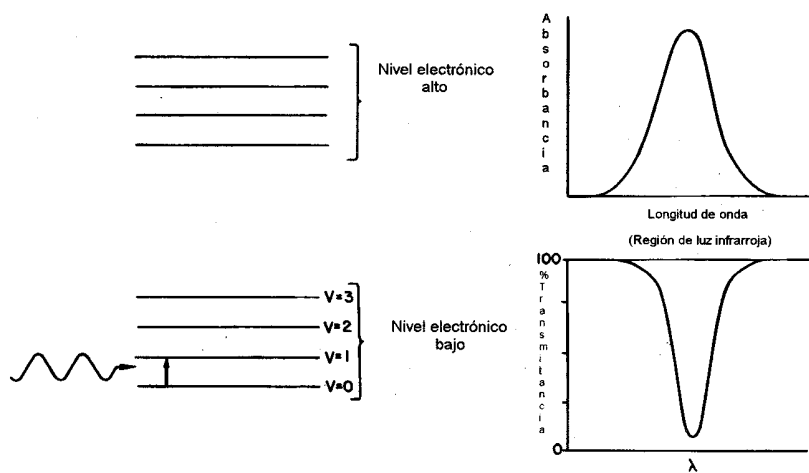


FIGURA 4-11: El espectro de absorción IR se debe a que la molécula alcanza una energía vibracional más alta. No hay transmisión electrónica. La absorción IR se puede expresar por la absorción (arriba) o por la transmisión (abajo)

De acuerdo a las técnicas experimentales y las aplicaciones [33], la región infrarroja puede subdividirse como se muestra con los datos de la tabla 4.2. Cabe hacer notar que la región de rotación-vibración fundamental, también llamada infrarrojo medio, es la más importante y la más empleada, ya que ha sido la mejor estudiada, dado que en esta región aparecen las bandas de absorción debidas a las vibraciones fundamentales de las moléculas (estiramiento, flexión y balanceo)

Antes de interpretar los espectros de infrarrojo, se exhibirá qué factores básicos generales de la espectrofotometría infrarroja pueden suministrar una información estructural. Cuando se eleva la temperatura de una sustancia, (empieza) a emitir energía radiante. La intensidad de radiación emitida es función de la longitud de onda o de la frecuencia y depende de la temperatura y de su emisividad. Si la radiación emitida se grafica contra la longitud de onda, se obtiene la curva de trazo discontinuo de la (Fig. 4-12). Sí se introduce una sustancia en la trayectoria de la radiación, la curva aparecerá como una línea continua, indicando una característica de la sustancia.

Al introducir distintas sustancias en el haz del material radiante, se observa claramente

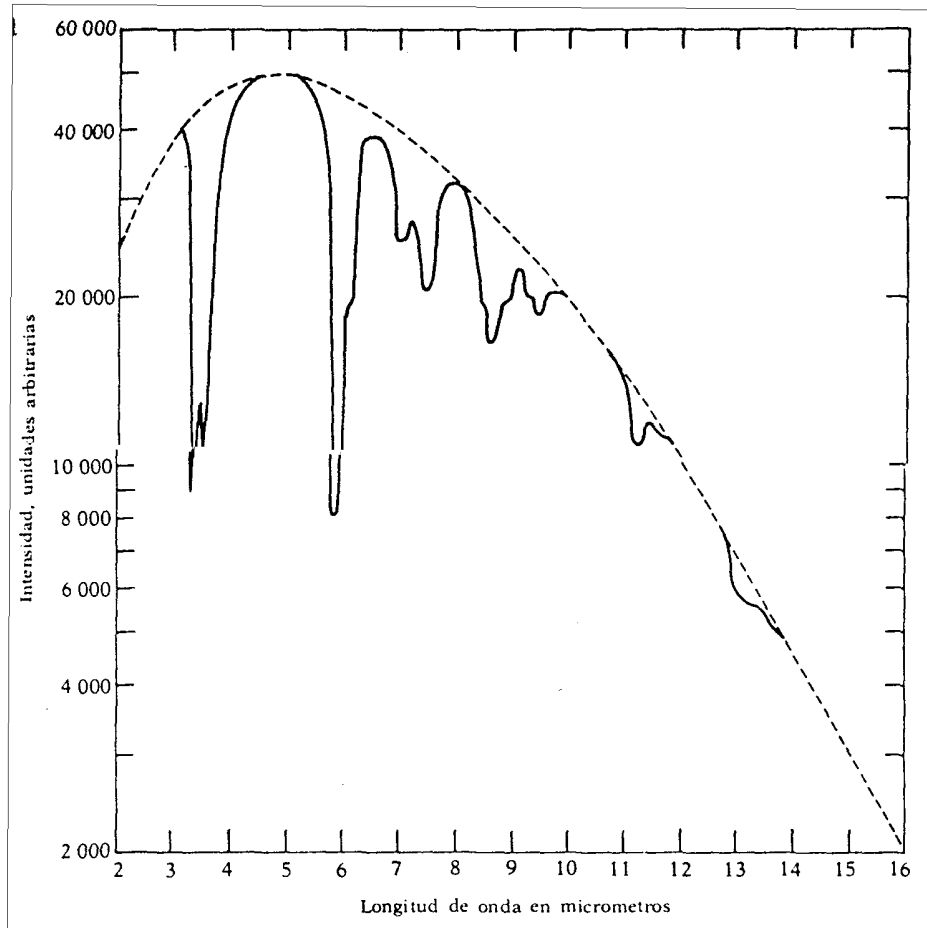


FIGURA 4-12: Representación gráfica de la radiación infrarroja emitida en función de la longitud de onda y de la absorción de la muestra. Línea continua: la absorción de la energía infrarroja por la acetona. Línea de trazos: la energía infrarroja emitida por la fuente a temperatura elevada.

que ciertas longitudes de onda se encuentran asociadas con diferencias de estructura de las moléculas absorbentes. Las curvas resultantes pueden distinguirse unas de otras por la presencia o ausencia de bandas particulares de energía. También se observa que, mezclando varias sustancias, se obtiene aproximadamente una curva de absorción compuesta, que corresponde a la suma de los constituyentes individuales; en cierto grado, se encuentra que determinadas absorciones representan una medida de la concentración de alguna de las sustancias de la mezcla.

Se puede resumir de la siguiente manera la utilidad de la espectroscopia infrarroja

1. Las sustancias orgánicas e inorgánicas presentan frecuencias de grupo características en la región infrarroja.
2. El espectro de absorción de una sustancia dada es, por lo general, específica para esa, y sólo esa, sustancia.
3. El espectro de absorción de mezclas y compuestos es generalmente aditivo esto es, la suma de los espectros individuales de los componentes.
4. La intensidad de una banda de absorción está relacionada con la concentración de la sustancia que absorbe la radiación incidente.

Estas observaciones se pueden describir mejor si se relacionan con la estructura molecular. Los enlaces o fuerzas que mantienen el armazón molecular y las masas de los constituyentes están relacionadas de tal modo que la molécula absorbe radiación del haz incidente de una frecuencia, que corresponde a una de sus frecuencias normales de vibración. Por eso, las bandas de absorción en un espectro infrarrojo aparecen a frecuencias que corresponden a las de vibración de la molécula considerada. Puede anticiparse en este punto que tales frecuencias dependen también de las interrelaciones espaciales de los átomos contenidos en la unidad molecular. Por lo anterior, es claro que el espectro infrarrojo, como parte principal del espectro electromagnético de una sustancia



dada, constituye una medida directa de las diferencias en la estructura molecular que la distinguen de todas las demás sustancias.

La espectroscopía infrarroja, se basa en las reglas de selección cuánticas de las frecuencias de las oscilaciones o vibraciones que presentan los átomos que conforman una molécula, de manera que absorben en una frecuencia de la misma magnitud que la de la radiación infrarroja por lo que sólo se da una absorción en la energía permitida de la radiación por parte de las moléculas.

Los espectros moleculares pueden ser de tres clases: espectros de rotación, vibración y electrónicos. Los espectros de rotación se originan por la absorción de fotones por parte de las moléculas, con la conversión completa de la energía del fotón en energía de rotación molecular. Los espectros de vibración aparecen cuando la absorción de energía radiante produce cambios en la energía de la vibración molecular. Sólo están permitidas ciertas energías discretas en las moléculas, y la absorción de luz corresponde a una transición entre dos niveles permitidos de energía. Por esta razón, los espectros de vibración son discontinuos. Las diferencias de energía encontradas en los espectros de vibración son, aproximadamente, cien veces mayores que las correspondientes a los espectros de rotación. Puesto que los cambios espectrales de rotación son relativamente más pequeños, tienen como efecto el ensanchar la banda de vibración-rotación.

Las moléculas pueden absorber fotones cuyas energías sean exactamente iguales a la diferencia entre dos niveles de energía de vibración, y, como consecuencia de ello resulta un espectro de vibración. Una vibración es un tipo de movimiento en el cual una partícula (o átomo) cambia su posición periódicamente en el tiempo. La vibración se visualiza mejor como dos masas unidas por un resorte en primera aproximación, una molécula puede considerarse como un conjunto de masa y resortes que, representan los núcleos y los resortes a los enlaces químicos. Cuando el resorte se estira y se suelta, las dos masas producen una vibración de estiramiento (“*stretching*”). Así, los átomos pueden tener un movimiento oscilatorio sobre el enlace que los conecta. En la figura 4-13 se ilustra una de estas vibraciones. Tal sistema puede vibrar de acuerdo con un amplio número de

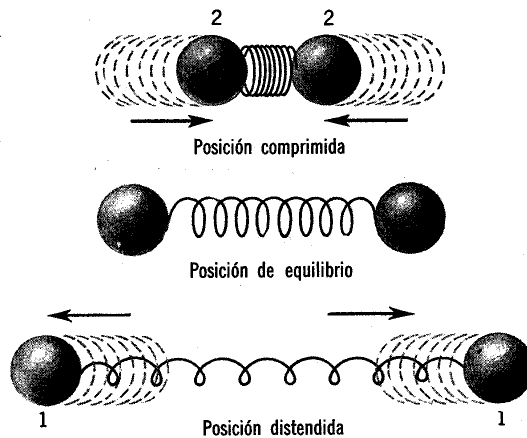


FIGURA 4-13: Movimiento de vibración en una molécula diatómica [30].

esquemas complejos.

Una fase de la vibración consiste en que ambos átomos se apartan de sus posiciones de equilibrio y pasan a las posiciones que se señalan con los círculos 1. La segunda fase indica el regreso de los átomos, pasando por las posiciones de equilibrio, hasta las posiciones que se marcan por medio de los círculos 2. Este movimiento de vibración da como resultado estiramientos y compresiones alternadas del enlace.

El modo de la vibración elástica descrita por la ley de Hooke depende de las masas  $m_A$  y  $m_B$  de las partículas y de la constante  $k$  del resorte. Cuando dos átomos A y B están vibrando, el modo de una vibración está relacionado con las masas, o la masa reducida de los átomos  $\mu$ , y la constante de fuerza  $\kappa$  por:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left[ \kappa \left( \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2\pi} \left[ \kappa \left( \frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right) \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{\kappa}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.4)$$

La energía potencial  $V$  para la oscilación armónica de dos partículas es  $V = \frac{1}{2}\kappa x$  donde  $x$  es el desplazamiento de las dos partículas desde su posición de equilibrio.

Una molécula tiene niveles de energía cuánticos discretos en lugar de estados de energía

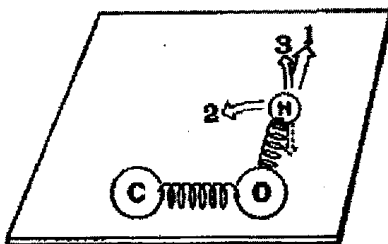


FIGURA 4-14: Diagrama de diferentes tipos de vibraciones O-H y sus frecuencias. 1, vibración de estiramiento O-H,  $3200-3700\text{ cm}^{-1}$ ; 2, vibración de doblamiento en el plano,  $1200-1500\text{ cm}^{-1}$ ; 3, vibración de doblamiento fuera del plano,  $250-650\text{ cm}^{-1}$  [25].

continuos, como en el caso de dos partículas unidas por un resorte. Un tratamiento cuántico del problema del oscilador armónico da un conjunto de estados posibles de energías  $E_\nu$  que dependen de la frecuencia:

$$E_\nu = h\nu_0 \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (4.5)$$

donde  $n$  es el número cuántico vibracional ( $0, 1, 2, \dots$ ) que especifican el nivel de energía,  $h$  es la constante de Planck, y  $\nu_0$  es la frecuencia de vibración de una molécula diatómica. los niveles estarán igualmente espaciados con una separación de un cuanto de energía vibracional  $h\nu$ . El problema del oscilador armónico es también aplicable a moléculas poliatómicas, dado que las vibraciones de una molécula grande se pueden separar en modos normales de vibración, tratados, cada uno, como movimientos armónicos simples independientes. Un modo normal de vibración es una combinación espacial de movimientos de los núcleos de la molécula tratados de una manera independiente.

No sólo existen vibraciones de estiramiento (“*stretching*”), sino también son comunes las vibraciones de doblamiento o aleteo (“*bending*”) las cuales se pueden dar en el plano o fuera del plano de vibración. Por ejemplo el grupo funcional  $\text{OH}^-$  en la figura 4-14 pegado al átomo de C, que tiene además dos vibraciones de doblamiento.

Para asignar las frecuencias de vibración en una muestra se toma en cuenta las vi-

braciones simétricas y las no simétricas contemplándolas de la siguiente manera: a la vibración simétrica de frecuencia más alta se le asigna  $\nu_1$ , a la inmediata inferior  $\nu_2$  y así sucesivamente. Después que se han asignado a todas las vibraciones simétricas se procede de la misma manera con las no simétricas.

El requisito general para la actividad infrarroja de una vibración es que la vibración tiene que producir un cambio, en el tamaño de la nube electrónica (polarizabilidad) consecuentemente un cambio periódico del momento dipolar. Si no ocurre tal cambio la vibración es prohibida en el infrarrojo. Por supuesto la molécula puede todavía efectuar la vibración, pero no será activada por la absorción de la radiación infrarroja, y, por este motivo, no será detectada en el espectrofotómetro infrarrojo.

La espectroscopía infrarroja convencional mide la intensidad de la radiación contra frecuencia o número de onda. Por otro lado, los instrumentos de Transformada de Fourier (FT) miden las intensidades de la luz de muchas longitudes de onda simultáneamente. Todos los instrumentos de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) miden luz absorbida o emitida por una muestra en función del número de onda de la radiación infrarroja incidente; esta medida provee de información valiosa acerca de la composición química del material en estudio [39]. Los componentes experimentales de un sistema por transformada de Fourier son: la fuente de iluminación de la muestra, un colector de la luz dispersada (espejo), el interferómetro y un sistema de detección consistente de un detector, un amplificador y un dispositivo de salida.

El interferómetro juega un papel muy importante ya que permite medir todas las frecuencias ópticas simultáneamente; también modula la intensidad de las frecuencia individuales de la radiación antes de llegar al detector. Al resultado graficado de un barrido del interferómetro se le llama interferograma, que consiste en una representación de intensidad de la luz contra posición del espejo móvil y es una suma de todas las longitudes de onda (ondas coseno) emitidas por la muestra. El interferograma no puede ser interpretado directamente pues es conveniente arreglarlo mediante una transformada de Fourier (FT), que convierte al espectro, en una representación de la emisión de la muestra para

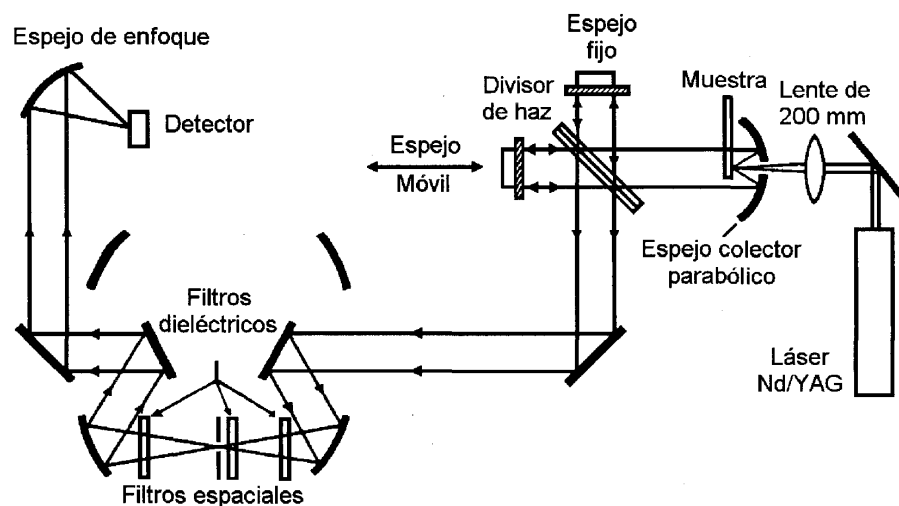


FIGURA 4-15: Diagrama óptico de un espectrómetro por transformada de Fourier.

todas las frecuencias medidas y se usa para la identificación de la sustancia. El espectro de absorción, se obtiene por la irradiación con luz infrarroja de sucesivas frecuencias y por la medida simultánea de la intensidad de la radiación transmitida; para medir la potencia de la radiación transmitida por una muestra se emplea el espectrofotómetro infrarrojo.

En la figura 4-15 se muestra un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier el cual consta de una fuente emisora de radiación infrarroja continua, la cual es dirigida a la muestra por un sistema óptico, que enfoca el haz mediante una lente y un espejo parabólico el cual recoge la luz dispersada, haciéndola pasar a través de un divisor de haz y un par de espejos (uno móvil y el otro fijo) que componen la parte interferométrica. Después de esto, la radiación pasa a través de una serie de filtros dieléctricos para luego ser enfocada en un detector de intensidad de radiación. El detector envía una señal (información de transmitancia o absorbancia) a un sistema computacional, el cual se encarga de convertir el interferograma en un espectro convencional por medio de una transformada de Fourier.

Existen ciertos factores que determinan el número e intensidad de las bandas de absorción. Dentro de las moléculas, estos factores son: las masas de los átomos, las constantes

de fuerza de los enlaces entre átomos, la simetría de la molécula y el efecto de otras unidades estructurales sobre la vibración. En este contexto las interacciones externas toman un papel importante ya que afectan tanto a la posición como a la intensidad de las bandas de absorción. Factores como el estado físico de la sustancia y las asociaciones intermoleculares (la solvatación o el enlace de hidrógeno) causan desplazamiento de las bandas y cambios en sus intensidades.

# Capítulo 5

## Tratamiento de muestras de HAP

La metodología seguida para el desarrollo experimental de este trabajo consistió en

1. Obtener muestras de molares sanos, de éstos, separar el esmalte dental y pulverizarlo
2. Preparación de muestras para la realización de espectroscopia infrarroja (IR)
3. Estudio de los compuestos hidroxapatíticos sintéticos con diferentes relaciones Ca/P así como de esmalte natural en un intervalo de temperatura de 20° a 600°C.

### 5.1 Preparación de muestras

Las muestras de esmalte fueron tomadas de extracciones dentales limpias (i.e. molares sin ningún proceso carioso) de adultos, los cuales fueron donados por la Facultad de Odontología en Ciudad Universitaria UNAM. Dado que la mayor parte del diente está muy mineralizado, la preparación de las muestras para su estudio se hizo mediante cortes por desgaste, dejando separada la conjunción dentina-esmalte, éste es el método utilizado con mayor frecuencia para muestras dentarias y que destruye los tejidos blandos. Posteriormente el esmalte dental obtenido por este método se pulverizó en un mortero de

ágata, y mediante una malla del No. 325 se obtuvieron granos de un tamaño homogéneo menor de  $0.2\mu\text{m}$ , de acuerdo a las especificaciones de los equipos a utilizar para el estudio del compuesto.

## 5.2 Preparación de muestras para IR

En la preparación de muestras de materiales sólidos para su estudio en la región infrarroja, uno de los métodos empleados es el mezclado de polvos finamente pulverizados (material en estudio) en un disco o pastilla con bromuro de potasio material transparente convencional para IR. La pulverización de la muestra se hace en un mortero de ágata o en un instrumento de pulverización automático, luego se añade bromuro de potasio y continúa moliendo hasta que la muestra se halla uniformemente mezclada por completo. La mezcla se transfiere a una matriz, donde se evacúa para eliminar el aire atrapado, seguidamente se comprime hasta obtener un disco transparente por aplicación de presión. Las tabletas formadas de esta manera serán completamente transparentes. Una matriz típica para comprimir tabletas de bromuro potásico está representada en la figura 5-1.

La mezcla de las pastillas preparadas están a una relación de 1:100 con bromuro de potasio y las muestras de interés del (esmalte natural y compuestos hidroxiapatíticos sintéticos estan en una relación molar de Ca/P 1.57, 1.67 y 1.77); y la presión aplicada a toda la matriz es de  $3000\text{ lb/plg}^2$ .

Posteriormente a las pastillas obtenidas se les aplicó un tratamiento térmico, el cuál consistió en calentar las pastillas en una mufla durante cinco minutos a distintos valores fijos de temperatura inmediatamente las muestras son introducidas al instrumento de medición para obtener el espectro infrarrojo correspondiente. Al no poder controlar la rampa de calentamiento de la mufla no se determinó una velocidad de calentamiento, por lo cual las pastillas pueden considerarse que sufren un proceso en una isotérma a un tiempo fijo en cada temperatura de interés.



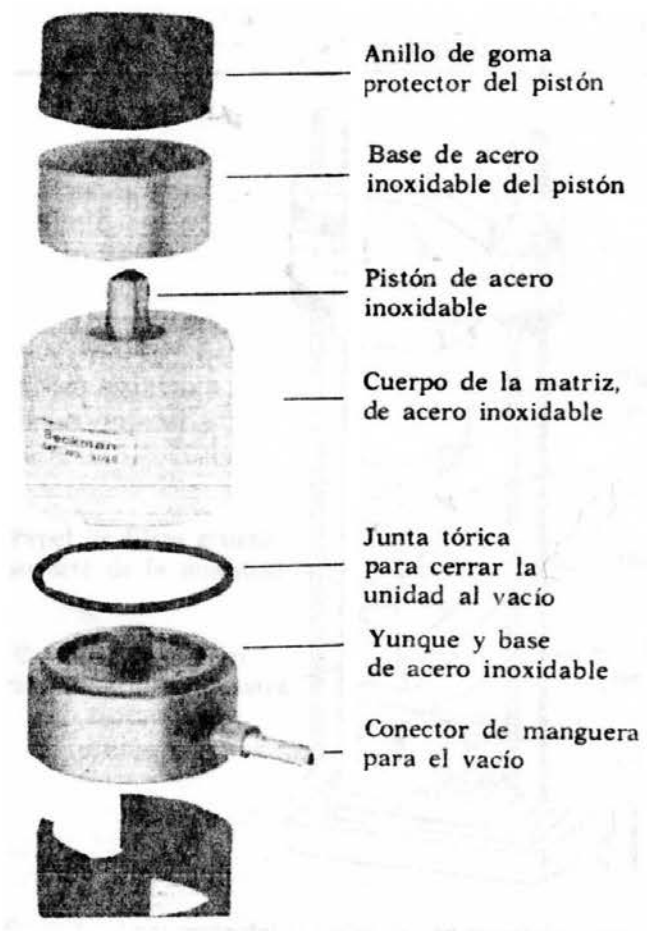


FIGURA 5-1: Unidades típicas para preparar pastillas de bromuro de potasio [33]

## 5.3 Parámetros de tratamiento de las muestras sintéticas y del esmalte natural en los métodos de termoanálisis y de IR

### 5.3.1 Análisis térmico diferencial o análisis térmico de compensación de potencia (DTA)

Las diferentes muestras se analizaron en forma de polvo bajo las siguientes condiciones de operación:

Intervalo de calentamiento:	20-600°C
Atmósfera:	Aire
Velocidad de calentamiento:	10°C/min
Peso de la muestra:	10 mg aprox.
Material de referencia:	Alúmina (10mg)
Material del portamuestras:	Cerámica.

El equipo utilizado fue un Thermal Analyzer System 9900, con una celda 1600 para DTA de DuPont Instruments, del laboratorio de Metalurgia en el Instituto de Física de la UNAM.

### 5.3.2 Calorimetría por barrido diferencial o de flujo de energía (DSC)

Las diferentes muestras se analizaron en forma de polvo bajo las siguientes condiciones de operación:

Intervalo de calentamiento:	20-600°C
Atmósfera:	Aire
Velocidad de calentamiento:	10°C/min
Peso de la muestra:	10 mg
Material de referencia:	Ambiente
Material del portamuestras:	Crisol de aluminio

El equipo utilizado fue un Thermal Analyzer System 9900, con una celda 910 para DSC de DuPont Instruments, del laboratorio de Metalugía en el Instituto de Física de la UNAM.

### 5.3.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Las diferentes muestras se analizaron en forma de polvo bajo las siguientes condiciones de operación:

Intervalo de calentamiento	20-600°C
Atmósfera	Aire
Tasa de flujo	100ml/min
Velocidad de calentamiento	10°C/min
Peso de la muestra	23 mg
Material del portamuestras	Charola de platino

El equipo utilizado fue un Thermal Analyzer System 9900, con un módulo 951 para TGA de DuPont Instruments, del laboratorio de materiales y sensores en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico.

### 5.3.4 Desorción a temperatura programada (TPD)

Las diferentes muestras se analizaron en forma de polvo bajo las siguientes condiciones de operación:

Intervalo de calentamiento	20-500°C
Atmósfera	Argón
Tasa de flujo	30ml/min
Velocidad de calentamiento	10°C/min
Peso de la muestra	50 mg
Material del portamuestras	Reactor de cuarzo

El equipo utilizado fue un RIG-100 INSITU, del laboratorio de Catálisis en el Instituto de Física de la UNAM.

### 5.3.5 Espectroscopía Infrarroja (IR)

Las diferentes muestras se analizaron en forma de pastillas bajo las siguientes condiciones de operación:

Intervalo de calentamiento	20, 200, 350, 400,450, 500 y 600°C
Rango del espectro recorrido	4000 a 250 $\text{cm}^{-1}$
Velocidad de escaneamiento	32 escaner
Peso de la muestra	0.70 mg
Peso de bromuro de potasio	70 mg
Presión de sinterizado	3000lb/in <sup>2</sup>

El equipo utilizado fue un Nicolet 680 5PC FTIR del laboratorio de materiales y sensores en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico.

# Capítulo 6

## Resultados y análisis

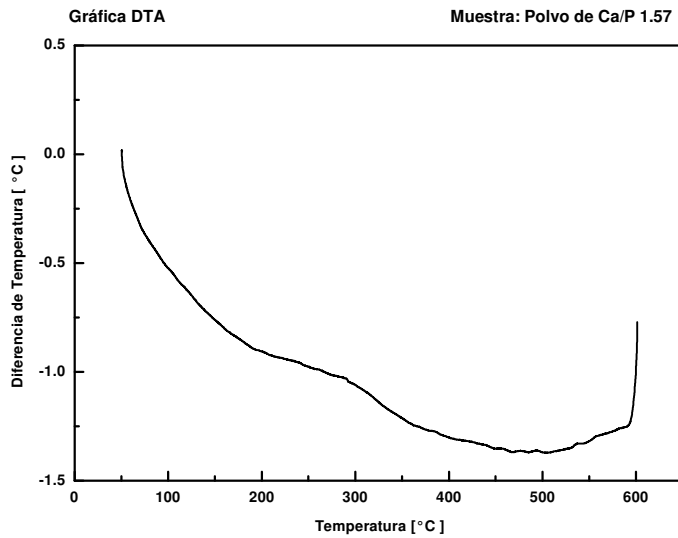
### 6.1 Estudio de la conducta térmica de la hidroxiapatita natural y sintética

La principal justificación para efectuar estudios térmicos de la hidroxiapatita natural y sintética es la de analizar los fenómenos físicos y químicos que tienen lugar de este material biocerámico en el intervalo de temperatura de 20°C a 600°C. Así como explicar las consecuencias y efectos debido a las estructuras modificadas en este intervalo de temperatura.

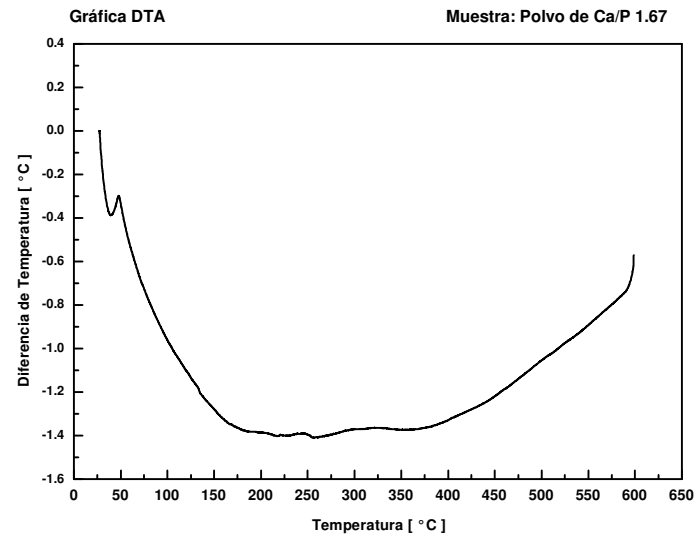
#### 6.1.1 Análisis Térmico Diferencial (DTA)

En la figura 6-1, se muestran los termogramas correspondientes para las muestras con relación Ca/P de 1.57 (a), 1.67 (b), 1.77 (c) y esmalte natural (d).

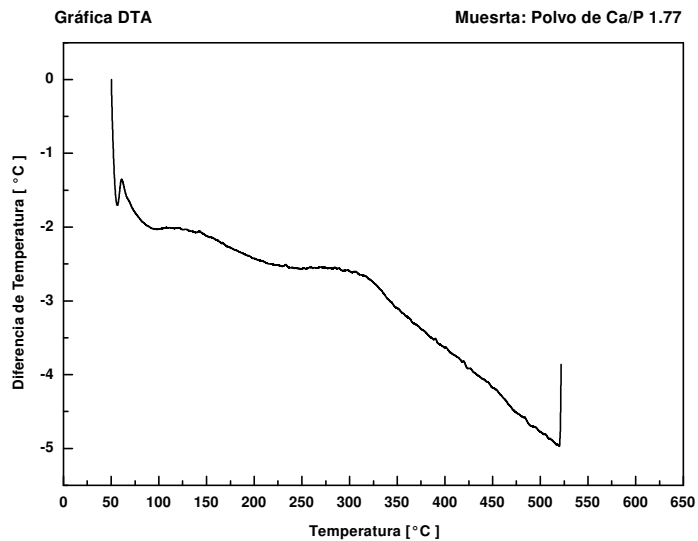
En el termograma de la muestra Ca/P 1.57 (Fig. 6-1a), se puede observar que, durante el calentamiento no se presenta pico alguno, pero la curva es decreciente. Es probable que esto se deba a los procesos de deshidratación de la HAP que se llevan a cabo en el intervalo



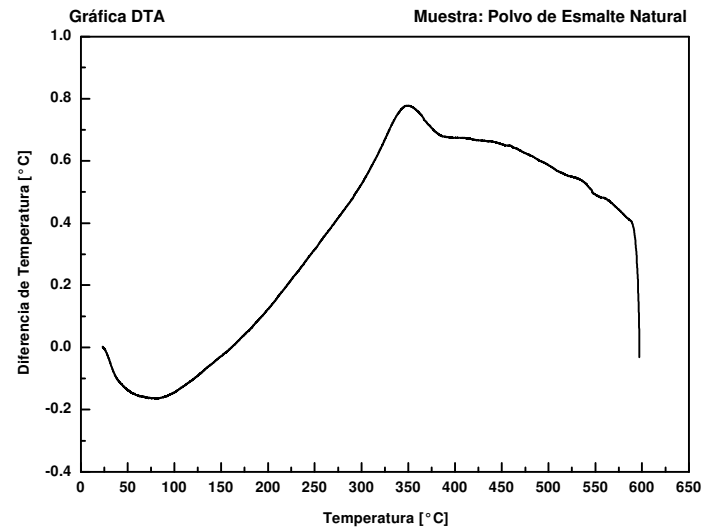
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 6.1 Gráficas DTA para muestras de hidroxiapatita sintética con concentraciones Ca/P 1.57 (a), 1.67 (b), 1.77 (c) y esmalte natural (d)

de temperatura, por lo cual el equipo no registra cambios bruscos en la señal. Para la muestra Ca/P 1.67 (Fig. 6-1b), el termograma muestra que durante el calentamiento un pequeño pico endotérmico que empieza en aproximadamente 27°C y termina en 40°C el cual corresponde al agua superficial, esto sustentado en la literatura [20], ya que como se menciona es común en DTA que cuando un material hidratado se somete a un proceso de calentamiento, la deshidratación es el primer evento que se presenta y esta aparece como una endoterma, lo cual se observa en el termograma; después de este punto, el comportamiento de la curva es semejante al de la muestra anterior.

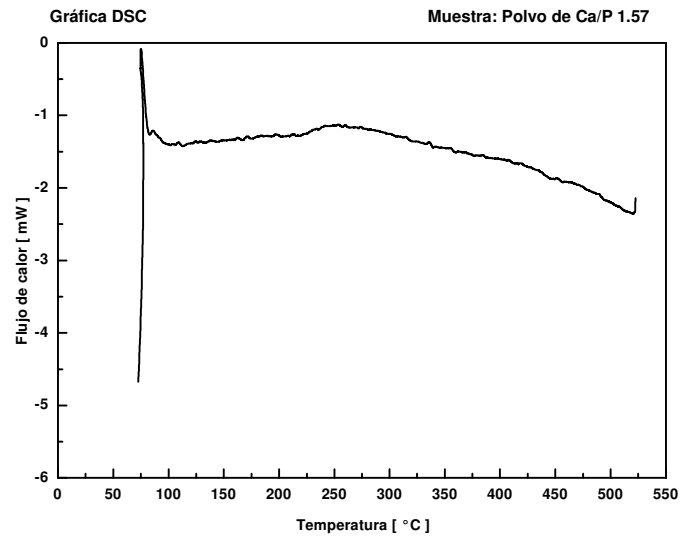
La figura 6-1c corresponde al termograma de la muestra Ca/P 1.77, muestra que durante el calentamiento se presentan dos picos endotérmicos el primero se encuentra alrededor de los 50°C y se extiende hasta los 100°C, y puede considerarse similar al de la muestra anterior; el segundo se presenta aproximadamente entre 140°C y los 250°C que sugiere un evento ajeno a la deshidratación.

Finalmente, la figura 6-1d corresponde al termograma de la muestra de esmalte natural, que muestra un pico endotérmico poco definido entre 40°C y 100°C. Este comportamiento se asemeja como el de la muestra anterior. Después de este intervalo la curva es creciente presentando un pico exotérmico en aproximadamente 300°C y el máximo aparece aproximadamente en 350°C la pérdida de proteínas o componentes orgánicos se da a los 350°C.

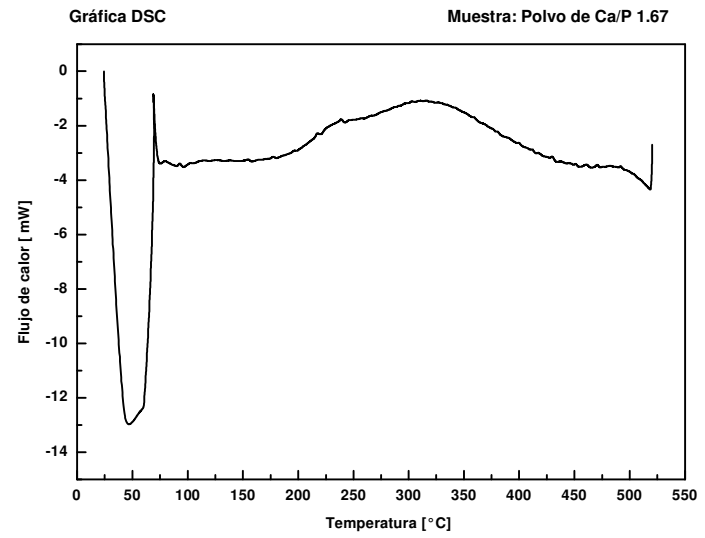
### 6.1.2 Calorimetría por Barrido Diferencial (DSC)

En la figura 6-2 se presentan los termogramas correspondientes de las muestras con una relación molar Ca/P de 1.57 (a), 1.67 (b), 1.77 (c) y esmalte natural (d), cabe mencionar que las variaciones del flujo del calor tienen que ser con la entalpia del proceso.

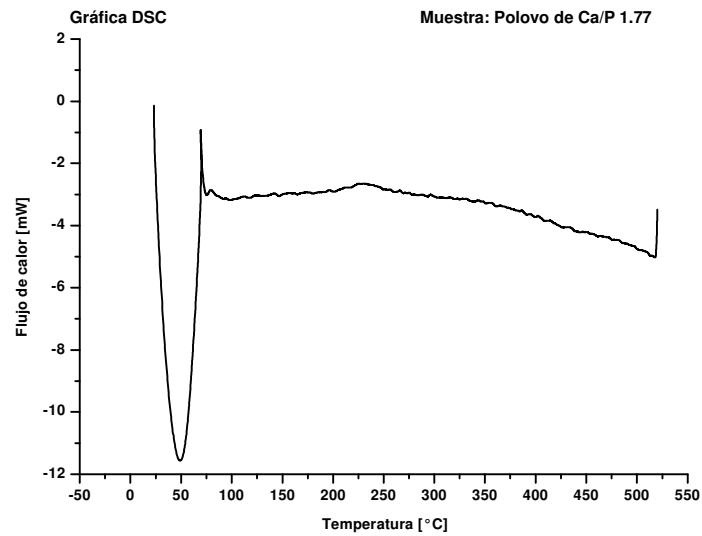
Para la muestra Ca/P 1.57 (Fig. 6-2a), se puede observar en su termograma que, durante el calentamiento se presentan tres picos centrados cada uno respectivamente en 75°C, 87°C y 254°C; las cuales son de carácter exotérmico, y pueden asociarse a la pérdida



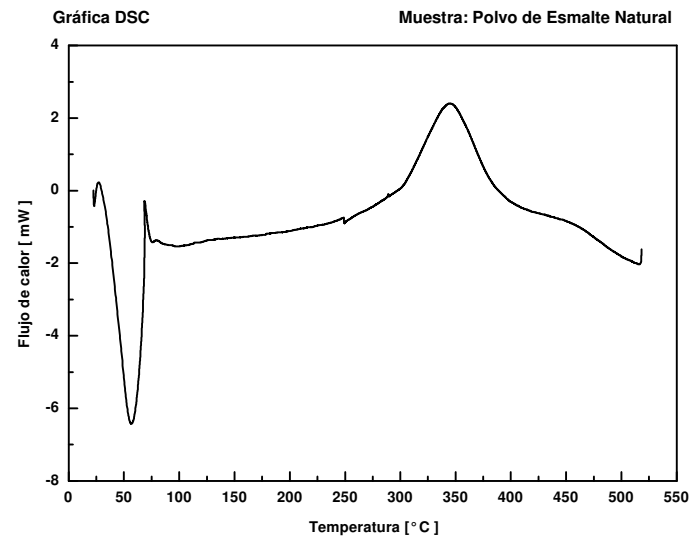
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 6.2 Gráficas DSC para muestras de hidroxiapatita sintética con relación molar Ca/P de 1.57 (a), 1.67 (b), 1.77 (c) y esmalte natural (d)



de agua superficial como se mostró en los termogramas de DTA.

La figura 6-2b corresponde al termograma de la muestra Ca/P 1.67; durante el calentamiento se presentan un pico endotérmico con un mínimo alrededor de los 50°C; posteriormente se observan picos exotérmicos con un máximo en 69°C aproximadamente, otro más extendido a los 316°C y por último a los 470°C.

Para la muestra Ca/P 1.77 (Fig. 6-2c), se muestra un comportamiento similar al mostrado en el termograma de la muestra 1.67, observándose un máximo menos extendido alrededor de los 230°C y presentando un pico exotérmico en 514°C.

Para la figura 6-2d correspondiente al termograma de la muestra de esmalte natural, se observan eventos similares a los dos casos anteriores, presentándose un mínimo al comienzo del proceso centrado en 50°C; posteriormente aparecen picos exotérmicos en 68, 74, 248, 265 y 344°C, siendo de mayor relevancia los picos en 50, 68 y 344°C dado que son los más pronunciados para el proceso en cuestión.

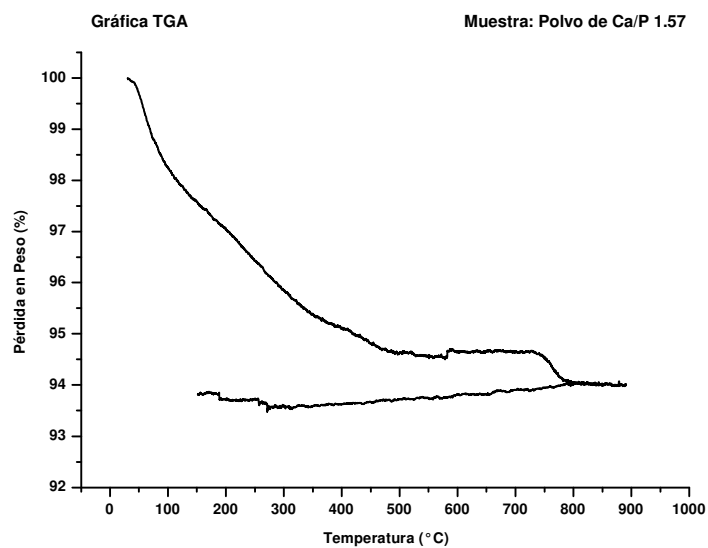
Cabe mencionar que el área bajo la curva de estas gráficas representa la entalpía por mol del proceso involucrado.

Los resultados anteriores demuestran que las pérdidas de masa en los picos correspondientes toman lugar como procesos exotérmicos interrelacionados unos con otros sin poder precisar y determinar cuál es la componente que se desprende.

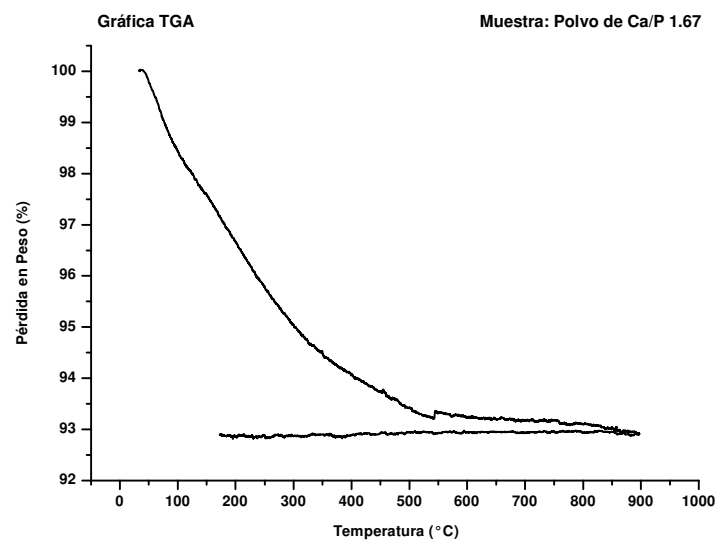
### **6.1.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)**

Las gráficas de pérdida de peso contra temperatura de ignición, que sufrieron la muestra después de la pirólisis (disgregación molecular por el calor), se muestran en la figura 6-3, las cuales corresponden a las muestras con una relación Ca/P de 1.57 (a), 1.67 (b), 1.77 (c) y esmalte natural (d).

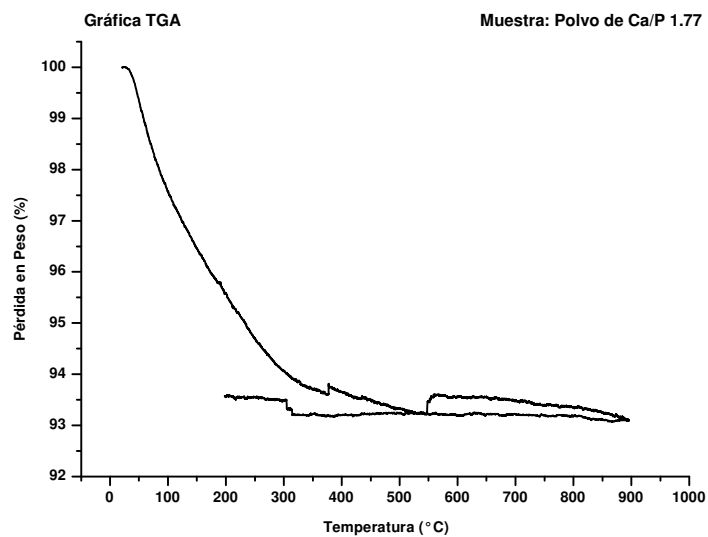
La figura 6-3a corresponde al termograma de la muestra Ca/P 1.57, donde se puede observar que durante el calentamiento la forma de la curva es decreciente presentando



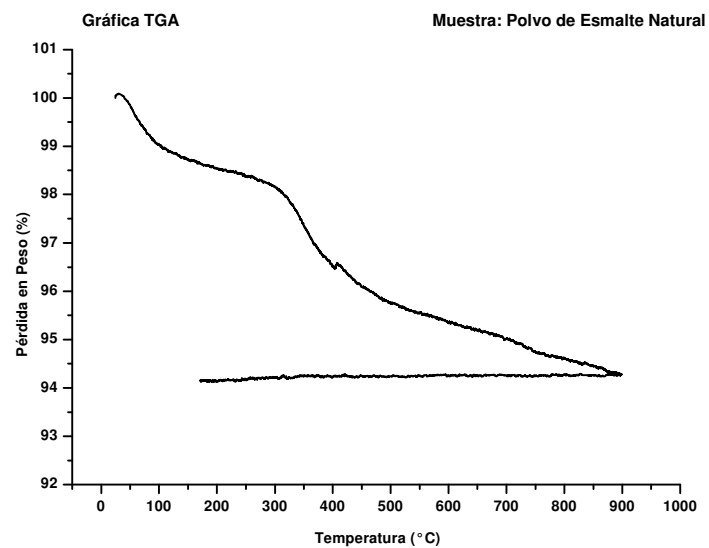
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 6.3 Gráficas TGA para muestra de hidroxiapatita sintética con relación molar Ca/P de 1.57 (a), 1.67 (b), 1.77 (c) y esmalte natural (d)

cambios en las temperaturas: 507, 587 y cualitativamente ésto significa que en estas temperaturas la pérdida de peso fue más significativa.

Para la muestra Ca/P 1.67 (Fig. 6-3b), al igual que el caso anterior se puede observar la forma de curva durante el calentamiento que es decreciente, presentando una anomalía en el intervalo que va de 450 a 550°C aproximadamente.

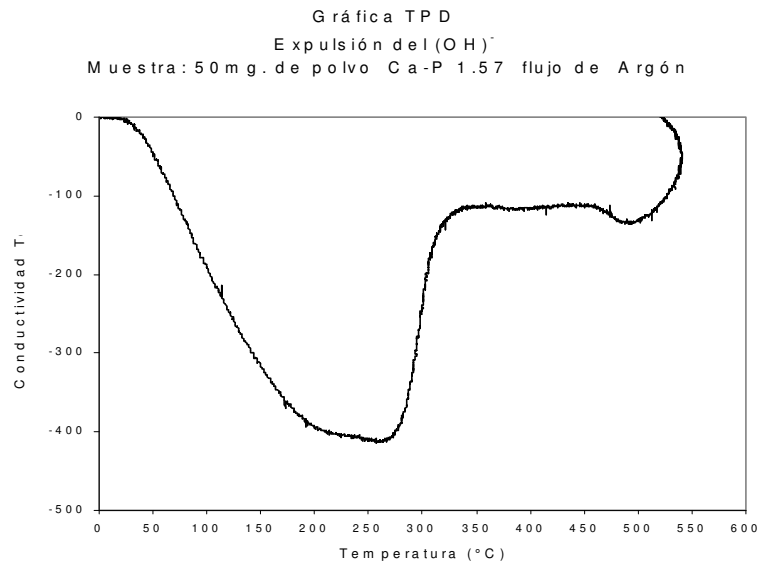
En el caso de la muestra de Ca/P 1.77 (Fig. 6-3c), se puede interpretar de la misma forma que los dos casos anteriores diferenciándose que la pérdida de peso, fue más significativa que en los dos casos anteriores ya que éste se presentó en el intervalo de temperaturas entre 350°C y 560°C siendo poco pronunciado.

Para el caso del esmalte natural (Fig. 6-3(d)), se puede observar que en el intervalo de temperatura que va de 30°C a 150°C hay una pérdida de masa significativa pero no tan importante como la que se presenta alrededor de los 200°C a 300°C donde el cambio es más extendido ya que toma la forma de un “hombro” más pronunciado, se exhibe también un cambio alrededor de 410°C.

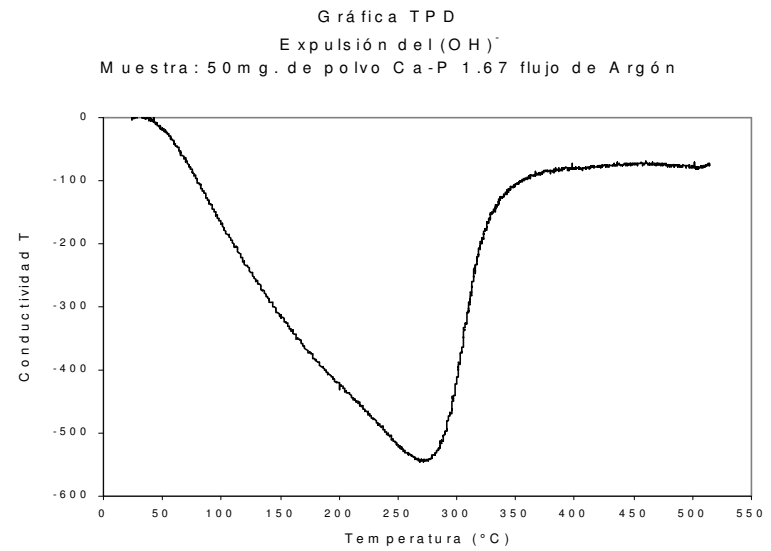
#### **6.1.4 Desorción a Temperatura Programada(TPD)**

Las gráficas (a), (b), (c) y (d) muestran el comportamiento de la HAP en desorción de las diferentes muestras con relación Ca/P de 1.57, 1.67, 1.77 y esmalte natural respectivamente representadas en la figura 6-4.

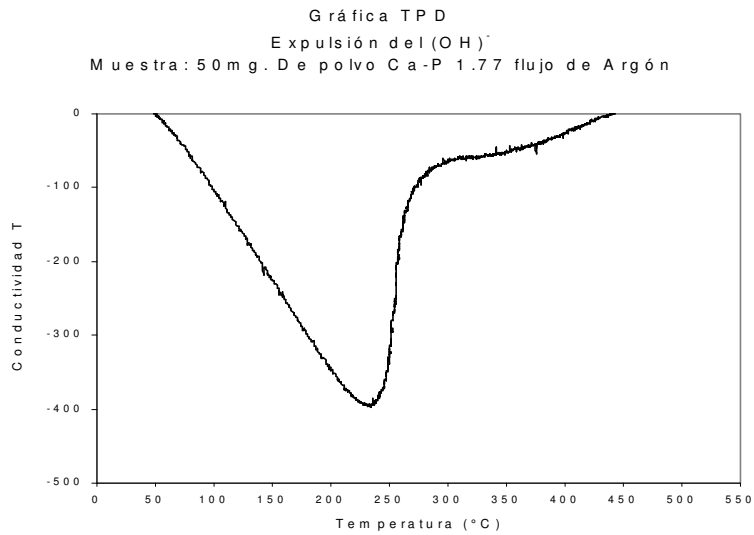
Para la relación Ca/P 1.57 en la figura 6-4a se observa que durante el calentamiento el proceso de desorción comienza alrededor de los 30°C y posteriormente se presenta un mínimo extendido entre 200°C y 260°C aproximadamente y otro alrededor de 500°C. La figura 6-4b para la muestra Ca/P 1.67, muestra el comportamiento igual al caso anterior iniciando el proceso de desorción en el mismo rango de temperatura además, el mínimo que se observa en este caso está bien definido en 260°C aproximadamente sin presentarse otro evento. En el caso de la muestra de Ca/P 1.77 (Fig. 6-4c), el comportamiento es



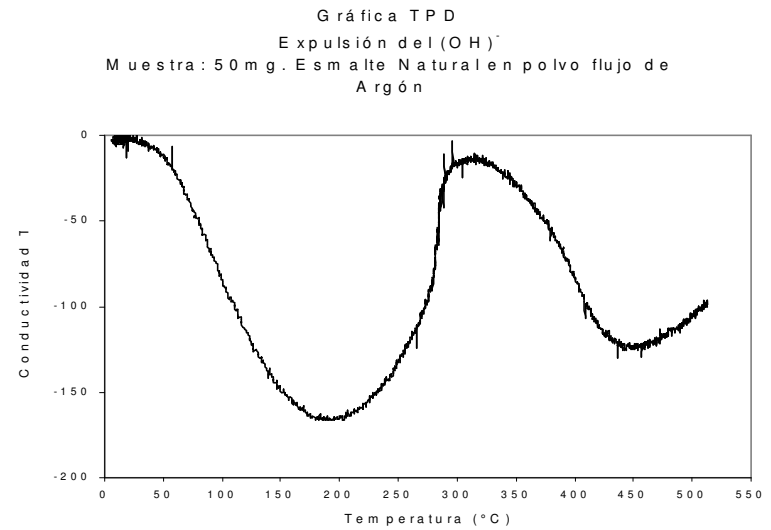
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 6.4 Gráficas TPD para muestras de hidroxiapatita sintética con relación molar Ca/P de 1.57 (a), 1.67 (b), 1.77 (c) y esmalte natural (d)

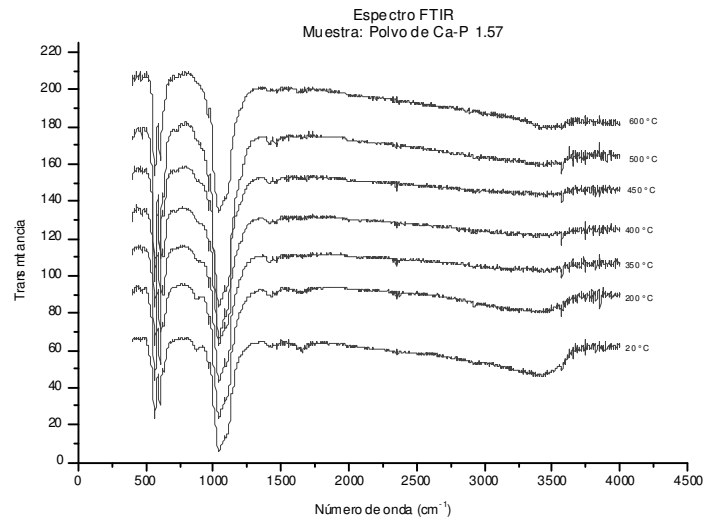
similar al caso anterior. Para la muestra de esmalte natural (Fig. 6-4d), se observan los mismos eventos que se presentan en la muestra 1.57; es decir, el proceso de desorción se inicia en el mismo intervalo de temperatura, con la presencia de dos mínimos en el mismo intervalo de temperatura que se encontrarán más marcados.

Para este experimento el patrón de referencia es la conductividad térmica de la atmósfera empleada y de acuerdo a Tatsuo Ishikawa [40] a la temperatura de 300K a 700K (30°C a 430°C) se presenta una pérdida de componentes de la deshidroxilación de OHA.

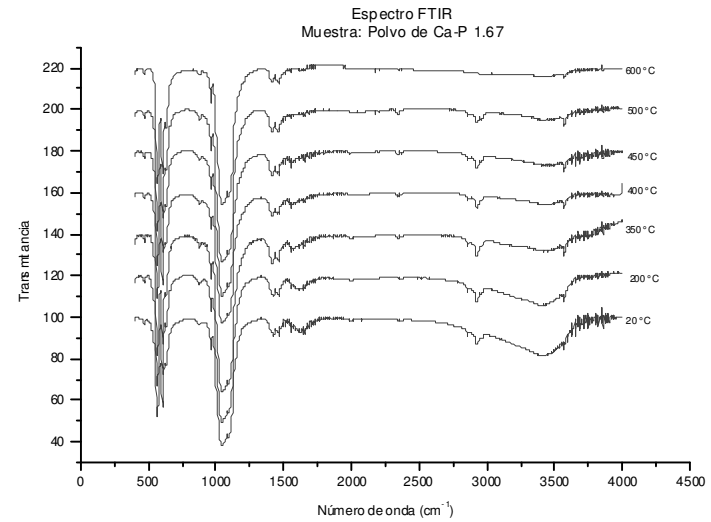
### 6.1.5 Espectroscopía Infrarroja (IR)

La figura 6-5 muestra el espectro FTIR (Transformada de Fourier de la Espectroscopía Infrarroja) para las diferentes muestras con relación molar Ca/P de 1.57 (a), 1.67 (b), 1.77 (c) y esmalte natural (d).

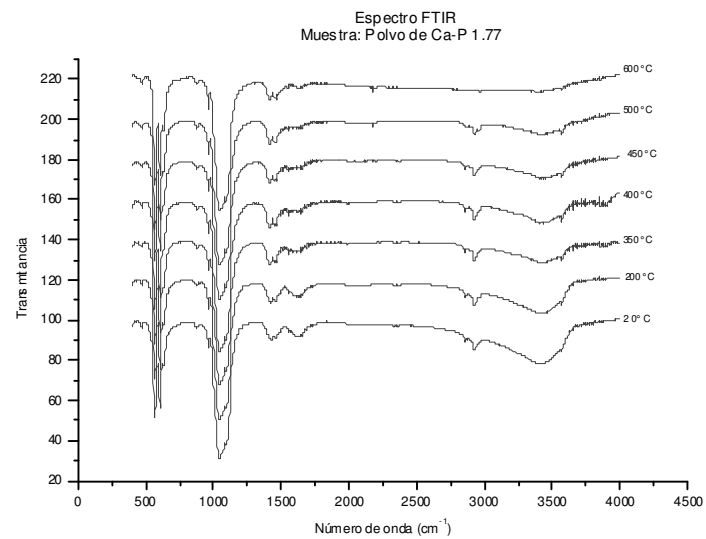
En la (Fig. 6-5a) se muestra el espectro para la muestra Ca/P 1.57 donde, se puede observar la banda de absorción debido al modo de tensión o estiramiento del radical O-H (alrededor de  $3300\text{ cm}^{-1}$ ) y la del O-H del modo vibracional de flexión fuera del plano (alrededor de  $630\text{ cm}^{-1}$ ), observándose un decrecimiento en intensidad conforme aumenta la temperatura [20]; también se logra ver que aparece una débil banda de absorción alrededor de  $3670\text{ cm}^{-1}$  y simultáneamente va decreciendo la banda alrededor de los  $3300\text{ cm}^{-1}$  conforme se aumenta la temperatura, en la medida en que la banda alrededor de los  $3670\text{ cm}^{-1}$  se va haciendo menos aguda apareciendo en el mismo proceso una banda alrededor de  $2700\text{ cm}^{-1}$  por lo cual la banda alrededor de los  $3670\text{ cm}^{-1}$  puede ser asignada al grupo P-OH, ya que el número de onda de esta banda es cercano a la banda de  $3666\text{ cm}^{-1}$  asignada al grupo P-OH; para la banda de absorción alrededor de  $1620\text{ cm}^{-1}$  se nota el decrecimiento en intensidad conforme se calienta la muestra y se le atribuye al grupo adsorbido H-O-H o también llamado modo de deformación del agua [1, 13]. La banda de absorción presente en aproximadamente  $1000\text{ cm}^{-1}$  que es bastante aguda y con mejor resolución en la región de  $560\text{ a }600\text{ cm}^{-1}$ , se le atribuye al grupo funcional



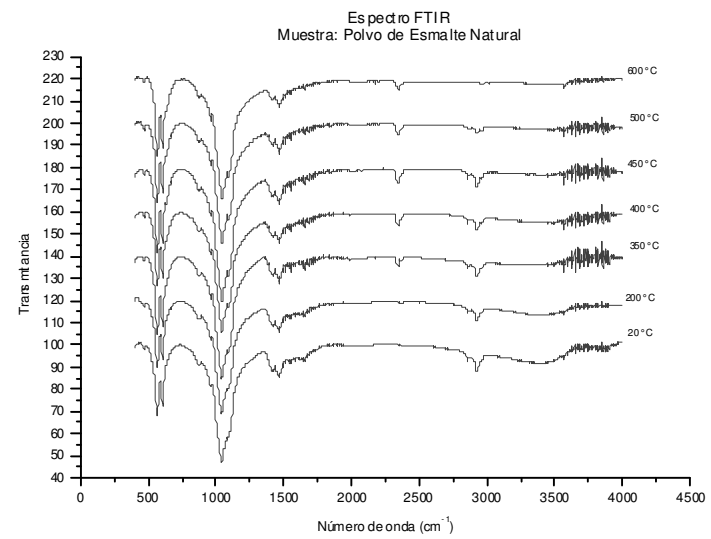
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 6.5 Gráficas de espectroscopía infrarroja FTIR para muestras de hidroxiapatita con relación molar Ca/P 1.57 (a), 1.67 (b), 1.77 (c) y esmalte natural (d)

$\text{PO}_4^{-3}$ , así como se observa la débil aparición de la banda de absorción entre 2400 y 2200  $\text{cm}^{-1}$ , la cual se va haciendo más evidente conforme se aumenta la temperatura, y está se asocia al grupo  $\text{HPO}_4^{-2}$  de acuerdo a la literatura [33].

Para la muestra Ca/P 1.67 (Fig. 6-5b), se puede observar el modo de tensión y vibracional del O-H alrededor de 3400 y 630  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, así como un decrecimiento en la intensidad de dichas bandas conforme se aumenta la temperatura de la muestra, sin embargo este decrecimiento es más lento que en la muestra anterior. La aparición de las bandas alrededor de los 3670 y 2700  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente, se asignan al grupo P-OH y el comportamiento de éstas es similar al caso anterior aunque los cambios que sufren estas bandas conforme aumenta la temperatura son más lentos y con mejor definición. En esta muestra aparece una banda alrededor de 2300  $\text{cm}^{-1}$  la cual se va agudizando conforme aumenta la temperatura — y que a 600°C este pico desaparece — la cual se puede asignar al enlace P-H; también se puede notar que aparece la banda de absorción alrededor de 1620  $\text{cm}^{-1}$  asignada con mayor definición al modo de deformación del agua así como su decrecimiento en función de la temperatura. El grupo funcional  $\text{PO}_4^{3-}$ , su comportamiento es similar al de la muestra anterior, con una variante en el pico observado en 1000  $\text{cm}^{-1}$  que es más angosto que el caso anterior, sin embargo la banda entre 2400 y 2200  $\text{cm}^{-1}$  se comporta de la misma forma que el caso anterior.

La figura 6-5c corresponde al espectro de la muestra Ca/P 1.77, el comportamiento de esta apatita sintética es semejante a la muestra anterior, asignándole los mismos grupos funcionales, con la diferencia en definición de la banda que aparece alrededor de 1620  $\text{cm}^{-1}$  esta pronunciada y los cambios que sufre conforme se calienta la muestra son todavía más notorios y no aparece la banda del grupo  $\text{HPO}_4^{-2}$ .

En el caso muestra de esmalte natural (Fig. 6-5d), se observa el mismo comportamiento que los dos casos anteriores, observándose una mayor agudeza en ciertas bandas, así como la aparición de la banda de enlace P-H a partir de los 350°C, al igual que la banda del grupo  $\text{HPO}_4^{-2}$  la cuál conforme aumenta la temperatura se va haciendo más definida.

Se puede notar de las gráficas anteriores que la banda del modo vibracional del O-H alrededor de 3000 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  decrece en intensidad conforme aumenta la temperatura, de tal modo que a temperaturas mayores de 500°C la detección de algún grupo oxidrilo es casi imposible; según C.J. Liao et al, 1999.



# Capítulo 7

## Conclusiones y Comentarios

Este trabajo es el punto de partida de posteriores investigaciones sobre esmalte dental y dentina humana en lo que respecta a sus propiedades físicas.

Del trabajo presentado se puede concluir que:

- a) El termoanálisis sugiere en forma cualitativa e indeterminada el desprendimiento de componentes de la hidroxiapatita tanto natural como sintética en el intervalo de temperatura  $20^{\circ}\text{C} - 600^{\circ}\text{C}$ .
- b) La aportación de los datos del análisis térmico gravimétrico sugiere que el proceso de desprendimiento ocurre entre  $300^{\circ}\text{C} - 350^{\circ}\text{C}$ . Los otros estudios DTA, DSC dan información acerca de la deshidratación así como de la descomposición de la hidroxiapatita y la entalpía del proceso.
- c) El estudio de Desorción a Temperatura Programada (TPD) sugiere que los desplazamientos térmicos de las muestras de hidroxiapatita (HAP) es el radical oxidrilo  $\text{OH}^{-}$ , ya que se observa agua en el intervalo de  $300^{\circ}\text{C} - 350^{\circ}\text{C}$ .
- d) Los espectros de infrarrojo, confirman todas las sugerencias anteriores y que el grupo funcional  $\text{OH}^{-}$  va desapareciendo en el intervalo de temperatura estudiado

y claramente dichos desprendimientos provienen de la componente intraestructural de la hidroxiapatita (HAP).

- e) Desde el punto de vista cristalográfico cambia en proceso termodinámico de simetría  $P6_3/m$  a  $P6_3$ .

En estudios posteriores a esta investigación se ha podido corroborar que el efecto del desplazamiento del radical  $\text{OH}^-$  de la estructura cristalina de la hidroxiapatita está asociada al cambio de dieléctrico a conductor de dicho material. Así mismo, existen reflexiones tanto de rayos X como de un haz de electrones que no son permitidos por el cristal  $P6_3/m$  y en cambio si lo son por el  $P6_3$ ; situación que puede presentarse en la hidroxiapatita al perder el radical  $\text{OH}^-$  y que resulta paradójica su explicación.

El alcance del presente trabajo permite abordar la investigación de la presencia de la “línea-oscurecida”, fenómeno observado en el microscopio electrónico de transmisión en hidroxiapatita por la técnica de HATEM y contraste-Z, cuya explicación no ha sido resuelta y que el resultado del desplazamiento del  $\text{OH}^-$  podría estar presente aunque no como efecto térmico sino como transferencia de momento-energía a la red.

# Bibliografía

- [1] Angell, C. L., *et al*, 1965
- [2] A. R. West. *Solid Estate Chemistry and its Aplications*, John Wiley & Sons.
- [3] Aragón Vera J. L., Notas: *Fundamentos de Cristalografía*, Sociedad Mexicana de Cristalografía A. C., México, 1999
- [4] Banhart, F., *Laplacian Growth of Amorphous Carbon Filaments in a non-diffusion-limited Experiment*, Phys. Rev. E. Vol. 52, No 5.
- [5] Banhart, F., *Phil. Mag. Lett.*, Vol. 69, 45, 1994; Phys. Rev., Vol. 52, 5156
- [6] *Characterization of Heterogeneous Catalysts*. Edited by Francis Delannay
- [7] Corbridge. D. E. C., *Phosphorus: an outline of its chemistry*, biochemistry and technology in Studies in Inorganic Chemistry, Vol. 10, 4<sup>a</sup> ed; Elsevier Science Publishers, 1990, U.S.A.
- [8] Diaz Estrada J. R., *Preparación y Caracterización de Prótesis de Hidroxiapatita para globo ocular*. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química UNAM, 1998.
- [9] Eanes, F. D., *J. Dental Res.*, Vol. 58, 820, 1979
- [10] Gabriela G. Gasga, *Síntesis y caracterización de hidroxiapatita*, Tesis de Maestría en Ciencias con especialidad en Ciencias de Materiales, IPN

- [11] de Groot, K. *et al*, *Handbook of bioactive ceramics*, Vol. II, Chemistry of calcium phosphate bioceramics, CRC Press, 1990, U.S.A.
- [12] Grove, C. A., *et al*, *J. Dental Res.*, Vol. 51, 22 1972
- [13] Hanser, E. A. *et al*, 1951
- [14] Heimke, G. and Griss, P., *Tissue interaction to bone replacement materials in bioceramics of calcium phosphate*, CRC Press, 1983, U.S.A.
- [15] J. Aguilar Peris, *Curso de Termodinámica*, Ed. Alhambra Universidad pp. 88-89
- [16] Kay, M. L. and Young, R. A., *Crystal Srtucture of Hidroxyapatite*, (Nature, Atlanta, Georgia, 1964) Vol. 204, pp. 1050-1052.
- [17] LeGeros, R. Z. *Calcium phosphates in oral biology and medicine*. Switzerland: S. Kargel, 1991.
- [18] LeGeros, R. Z. *Biological and synthetic apatites. In Hydroxyapatite and related materials*. [S.L.:S.N.], 1994.
- [19] LeGeros, R. Z. *Calcified Tissue Research* by ed. Springer-Verlay, 1978
- [20] LeGeros, R.Z. *Types of "H<sub>2</sub>O" in Human Enamel and in Precipitated Apatites*. *Calcified Tissue Research* by Springer-Verlay, 1978
- [21] Marisol R. Reyes, *Estudio cristalográfico del esmalte dental humano por microscopía electrónica, difracción electrónica y de haz convergente*, Tesis de Maestría en Ciencias con especialidad en Ciencias de Materiales, UNAM
- [22] Marshall, A. D. and Lawless, K. R., *J. Dental Res.*, Vol. 60, 1773, 1981.
- [23] Mckelvel, J. P., *Física del estado sólido y de semiconductores*, Limusa, 1980, México.
- [24] Moss, S., *Dental and Oral Tissues* (Philadelphia, Penn.: Lea and Tegiber, 1990), p. 234.

- [25] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons, Tercera Edición. (1978)
- [26] Nelson, D. G. A., *et al*, *Carles Res.*, Vol. 20, 289, 1986
- [27] Newman W. F., *The chemical dynamics of bone mineral*. Chicago: The University Chicago Press, 1958
- [28] *Manual de operación del espectrómetro FT-Raman* Ed. Nicolet Analytical Instruments (1990)
- [29] Palamara, J., *et al*, *J. Dental Res.*, Vol. 66, 1742, 1987
- [30] P. Ander y A. J. Sonnessa, *Principios de química. Introducción a los conceptos teóricos*, Ed. Limusa (1982)
- [31] Peelen, J. G., *et al*, *Preparation and properties of sintered hydroxyapatite Ceram, Int.*, 4, 71, 1978
- [32] Quinn, T. J., *Temperature*, Academic Press, NY (1983)
- [33] R.T. Conley, *Espectroscopía infrarroja*, ed. Alhambra pg. 11-90
- [34] Ratner D. Buddy and Hoffman, J. Allan. *An Introduction to Material in Medicine*. USA: Academic Press, 1996.
- [35] Robert F. Speyer, *Thermal Analysis of Materials*, Marcel Dekker Inc. NY, 1993 pg. 35-89
- [36] Sato, K., *Carles Res.*, Vol. 17, 490, 1983
- [37] Schrader B. *Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (J. R. Ferraro and Krishnan, eds.) Academic Press. 1990
- [38] Stern, R. H and Sognaes, R. F., *J. Am. Dental Assoc.*, Vol. 85, 1087, 1972

- [39] Svanberg S. *Atomic and Molecular Spectroscopy. Basic aspects and practical applications*. Segunda edición 1992. Springer
- [40] Tatsuo Ishikawa, *et al*, *Surface Characterization of Calcium Hydroxylapatite by Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. American Chemical Society; 1988
- [41] Thomas M.B., *et al*, *Dense Hydroxyapatite: Fatigue and Fracture Strenght After Various Treatments from Diametrical Tests*. J. Mater. Sci. 15:891-894, 1980
- [42] Turner, R. P., *ABC's of Thermistors*, H. W. Sams, Indianapolis, IN (1970)
- [43] Van Waser, J. R. *Technology, biological functions and applications in Phosphorus and its compounds*, Vol. II, Interscience, 1991, U.S.A.
- [44] Williams, D. B., Carter, C. B., *Transmission Electron Microscopy*, Vol, II, Plenum Press, 1996, New York & London
- [45] Yacaman, M. J. y Reyes Gasga J., *Microscopía electrónica, una visión del microcosmos*, Fondo de cultura económica-CONACyT, 1985
- [46] Young, R. A., Elliot, J. C., *Atomic Scale Bases for Several Properties of Apatites*, (Arch. Oral Biol., Pergamon Press Ltd., Gt. Britain, 1966) Vol. II, pp 699-707.
- [47] Yamamoto, H. and Sato, K., *J. Am. Dental Assoc.*, Vol. 59, 2171, 1980
- [48] Zhou, J., Zhang, *et al*, *High temperature characteristics of synthetic hidroxyapatite*, J. Mater. Sci.: Mater in Medicine, Vol. 4, 83, 1993