



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

“CAMBIOS DE LOS PARÁMETROS DE RED DE LA  
HIDROXIAPATITA DEBIDO A LA TEMPERATURA  
EN EL INTERVALO TEMPERATURA AMBIENTE-700 GRADOS  
CENTÍGRADOS”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F I S I C O  
P R E S E N T A:

LETICIA GARCIA MONTIEL



**DIRECTOR DE TESIS:  
DR. RAMIRO GARCIA GARCIA  
2010**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS  
Secretaría General  
División de Estudios Profesionales

Votos Aprobatorios

ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ  
Jefe de la División de Estudios Profesionales  
Facultad de Ciencias  
Presente

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

**Cambios de los parámetros de red de la hidroxiapatita debido a la temperatura en el intervalo temperatura ambiente-700 grados centígrados**

realizado por **García Montiel Leticia** con número de cuenta **0-8311469-4** quien ha decidido titularse mediante la opción de tesis en la licenciatura en **Física**. Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Propietario Tutor Dr. Ramiro García García

Propietario M. en C. Patricia Raquel Avilés Mandujano

Propietario Dr. Manuel García Hipólito

Suplente Dr. José Reyes Gasga

Suplente M. en C. Marco Antonio Sorcía Soto

Atentamente,

“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”

Ciudad Universitaria, D. F., a 26 de mayo de 2010

EL COORDINADOR DEL COMITÉ ACADÉMICO DE LA LICENCIATURA EN FÍSICA

M. EN C. MIRNA VILLAVICENCIO TORRES

FACULTAD DE CIENCIAS  
CONSEJO DEPARTAMENTAL DE FÍSICA

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.

'nlm.

1. Datos del alumno

García  
Montiel  
Leticia  
56 79 96 70  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Física  
083114694

2. Datos del tutor

Dr  
Ramiro  
García  
García

3. Datos del sinodal 1

M en C  
Patricia Raquel  
Avilés  
Mandujano

4. Datos del sinodal 2

Dr  
Manuel  
García  
Hipólito

5. Datos del sinodal 3

Dr  
José  
Reyes  
Gasga

6. Datos del sinodal 4

M en C  
Marco Antonio  
Sorcia  
Soto

7. Datos del trabajo escrito

Cambios de los parámetros de red de la hidroxiapatita  
debido a la temperatura en el intervalo temperatura  
ambiente-700 grados centígrados  
85 p  
2010

*Agradezco a Dios,  
por estar en mi corazón y  
tenerme de su mano . . . .*

*Le agradezco me haya dado  
unos padres excepcionales cuya  
principal enseñanza fue el Amor.*

*Le agradezco por mis hermanos,  
Compañeros seguros en mis adversidades,  
Cómplices de mis momentos de éxito.*

*Le agradezco por mi esposa,  
Eterno compañero, luchador incansable,  
pilar sólido de la familia Piña García.*

*Le agradezco, Por mis hijos,  
mi fuente de inspiración,  
el por y por quien de mis éxitos.*

## **AGRADECIMIENTOS**

La culminación de un trabajo de tesis no depende únicamente del esfuerzo del estudiante que se va a titular, sino también de la participación y colaboración de muchas personas que dieron su apoyo y enriquecieron con sus comentarios el trabajo presentado. Quiero agradecer afectivamente a la M. en C. Patricia Raquel Avilés Mandujano, al Dr. Manuel García Hipólito, al Dr. José Reyes Gasga, y al M. en C. Marco Antonio Sorcia Soto por aceptar ser miembros del jurado así como por sus valiosas aportaciones y comentarios.

Gracias al M. en C. Victor Hugo Lara, quien me dio el apoyo para analizar las muestras por Difracción de Rayos X y me proporcionó herramientas valiosas en la realización de mi trabajo, Muchas gracias Victor.

Agradezco el apoyo total del proyecto DGAPA No. 101710, que de manera importante contribuyó en la realización de este trabajo.

Agradezco al CONACYT, por el apoyo que me dio a través de los recursos otorgados en la Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales.

Muy especialmente, con gran respeto y admiración agradezco al Dr. Ramiro García García por ser mi director de tesis y mi tutor en la Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Gracias por todo su trabajo, confianza, comprensión y respaldo en el presente trabajo. Gracias por ser una persona sensible a las

necesidades de los demás, gran investigador y Profesor dedicado, gracias por transmitirme sus conocimientos profesionales y humanos.

A mis padres por todo lo que me han dado, les estaré eternamente agradecida, gracias por todo su apoyo en los momentos difíciles que se me presentaron y por enseñarme los valores que me han permitido desarrollarme como persona.

Gracias a mis hermanos, por cuidar de lo que más amo en esta vida: Mis Hijos, por ser solidarios en las adversidades y por estar siempre conmigo, gozando de mis momentos de triunfo.

A mi esposo, le agradezco su presencia, apoyo y respaldo, parte definitiva para concluir esta tesis, gracias por comprenderme y saber que lo podía lograr. Gracias por ser mi compañero en esta gran aventura de La Vida.

A mis Hijos: Ethan, Sasha y Michelle, les agradezco enormemente su presencia y apoyo en mi formación profesional, y aún más, en mi vida; Gracias pequeños, por su Amor y compañía, por sus palabritas de aliento y su confianza. Gracias por ser mi fuente de inspiración, el por y por quien de mis éxitos.

# INDICE

	Página
<b>INTRODUCCION</b> .....	12
<b>CAPÍTULO I</b>	
<b>GENERALIDADES DE LA CRISTALOGRAFÍA PARA LA HIDROXIAPATITA</b> .....	15
I.1. SÓLIDOS CRISTALINOS Y SUS CARACTERÍSTICAS .....	16
I.2. PARÁMETROS DE RED .....	20
I.3. CRISTALOGRAFÍA DE LA HIDROXIAPATITA .....	23
I.4. LA HIDROXIAPATITA Y SUS POSIBLES ELEMENTOS SUSTITUCIONALES .....	29
<b>CAPITULO II</b>	
<b>CONCEPTOS FUNDAMENTALES DE LA DIFRACCION</b> .....	31
II.1. DIFRACCION .....	31
II.1.1. Difracción de Fraunhofer .....	34
II.1.2. Redes de Difracción .....	39
II.2. DIFRACCION DE RAYOS X .....	40
II.2.1. Difracción cristalográfica .....	40
II.2.2. Espacio recíproco .....	42
II.3. FUNDAMENTACION DEL METODO DE RIETVELD .....	48
II.3.1. Fundamento teórico del método Rietveld .....	49
II.3.2. Cálculo de la intensidad de los picos de difracción de Rayos X .....	50
II.3.3. Cálculo del Factor de estructura .....	51
II.3.4. Funciones para modelar el perfil de un pico de difracción .....	52

## INDICE

	Página
	II.3.5. Condiciones para el uso del método Rietveld . . . . .
	54
	II.3.6. Aplicaciones . . . . .
	55
<b>CAPITULO III</b>	<b>RESULTADOS . . . . .</b>
	56
III.1.	METODO EXPERIMENTAL . . . . .
	56
III.2.	DIFRACTOGRAMAS RELEVANTES Y SU INTERPRETACIÓN . . . . .
	58
	III.2.1. Difractogramas . . . . .
	59
III.3.	Parámetros de red . . . . .
	74
<b>CAPITULO IV</b>	<b>DISCUSION DE RESULTADOS . . . . .</b>
	80
IV.1.	<b>DISCUSION . . . . .</b>
	80
IV.2.	<b>CONCLUSIONES . . . . .</b>
	82
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>. . . . .</b>
	84

## Lista de Figuras

<b>Figura</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
Figura 1.1.	Celda unitaria. Es la unidad estructural de un sólido cristalino. Mínima unidad que da toda la información acerca de la estructura de un cristal.	17
Figura 1.2.	Propiedades de las redes de Bravais. <sup>[5]</sup>	19
Figura 1.3.	Representación gráfica y símbolos de ejes de tornillos para el sistema hexagonal <sup>[5,13]</sup> .	22
Figura 1.4.	Disposición de los triángulos que forman los átomos de calcio sobre el eje <i>c</i> y las dos posibles posiciones del ion $OH^-$ . Los iones de $PO_4$ forman un tetraedro alrededor de los átomos de calcio en las posiciones $x = 2/3$ , $y = 1/3$ , $z = 0, 1/2$ .	24
Figura 1.5.	Estructura de la hidroxiapatita proyectada en el plano <i>xy</i> .	25
Figura 1.6.	Celda unitaria del cristal de Hidroxiapatita, $a=b=9.432$ Å; $c=6.881$ Å; $\alpha=\beta = 90^\circ$ y $\gamma= 120^\circ$ , esquema reportado por Colin, R.	26
Figura 1.7.	Diagrama de fases a altas temperaturas <sup>[8]</sup>	28
Figura 2.1.	Representación de Difracción de Fresnel y Difracción de Fraunhofer.	33
Figura 2.1.1.	Consideración para la difracción de Fraunhofer.	34
Figura 2.1.2.	Representación del máximo de intensidad en la difracción de Fraunhofer.	35
Figura 2.1.3.	Gráfica de la intensidad de un sistema de 6 rendijas.	38
Figura 2.1.4.	Diferentes patrones de difracción para una, dos, tres, cuatro y cinco rendijas.	38
Figura 2.2.2.1.	Construcción de la esfera de Ewald en el espacio recíproco <sup>[5]</sup>	44
Figura 3.1.	Procedimiento experimental para el análisis de las muestras.	56
Figura 3.2.	Difractograma correspondiente al esmalte sano de 25 a 700 °C.	61

<b>Figura</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
Figura 3.3.	Difractograma correspondiente al esmalte cariado de 25 a 700 °C.	62
Figura 3.4.	Difractograma correspondiente a la dentina sana de 25 a 700 °C.	63
Figura 3.5.	Difractograma correspondiente a la dentina cariada de 25 a 700 °C.	64
Figura 3.6.	Difractograma suave correspondiente al esmalte sano, de 30 a 35 en $2\theta$ , identificando los parámetros de red.	65
Figura 3.7.	Difractograma suave correspondiente al esmalte cariado, de 30 a 35 en $2\theta$ , identificando los parámetros de red.	66
Figura 3.8.	Difractograma suave correspondiente a la dentina san1, de 30 a 35 en $2\theta$ , identificando los parámetros de red.	67
Figura 3.9.	Difractograma suave correspondiente a la dentina cariada, de 30 a 35 en $2\theta$ , identificando los parámetros de red.	68
Figura 3.10.	Gráficas de los parámetros de red "a" y "c" obtenidos en este trabajo.	76
Figura 3.11.	Gráficas comparativas de los parámetros de red obtenidos en el presente trabajo y [9], relacionadas con los valores presentados en la tabla 3.8.	77

## Lista de Tablas

Tabla	Descripción	Página
Tabla 1.1.	Símbolos de todos los ejes de tornillos <sup>[5,13]</sup>	21
Tabla 1.2.	Posiciones atómicas dentro de cada celda unitaria de Hidroxiapatita.	27
Tabla 2.2.2.1.	Ejemplos de reglas de selección para diferentes estructuras cristalinas <sup>[5]</sup>	47
Tabla 3.1.	Valores de presión, corriente y temperatura.	57
Tabla 3.2.	Valores de los radios iónicos y carga de los posibles elementos sustitucionales en la Hidroxiapatita.	59
Tabla 3.3.	Posiciones en $2\theta$ de los picos en la gráfica 3.2., para el esmalte sano.	69
Tabla 3.4.	Posiciones en $2\theta$ de los picos en la gráfica 3.3., para el esmalte cariado.	70
Tabla 3.5.	Posiciones en $2\theta$ de los picos en la gráfica 3.4., para la dentina sana.	71
Tabla 3.6.	Posiciones en $2\theta$ de los picos en la gráfica 3.5., para la dentina cariada.	72
Tabla 3.7.	Parámetros de red para las cuatro muestras, a las temperaturas analizadas.	74
Tabla 3.8.	Comparativo de los Parámetros de red entre este trabajo y los referenciados en [9].	78

## INTRODUCCION

El esmalte dental humano es la zona más mineralizada del cuerpo humano; está compuesto de 97% de material inorgánico, 2% de agua y menos del 1% de material orgánico.<sup>[1]</sup>; El 97% de material inorgánico es hidroxiapatita.

La hidroxiapatita es un importante fosfato de calcio en la ciencia de los biomateriales porque es el principal componente de dientes, hueso y cementos y es biocompatible con los tejidos vivos. La biocompatibilidad posibilita su uso en variadas aplicaciones.<sup>[1,2]</sup>

El estudio de las propiedades y estructura cristalográficas de la celda unitaria de la Hidroxiapatita es de alta importancia en el área de los bio-materiales debido a las diversas interacciones que establece con otros materiales tanto orgánicos como inorgánicos. Las posibles sustituciones de algunos iones que pueden incorporarse a la estructura cristalina, cambiando sus propiedades tanto químicas como físicas han mostrado atributos interesantes que juegan un papel importante en el sistema óseo y dental humano. Por ejemplo, está completamente comprobado que por medio de las sustituciones atómicas en el cristal se pueden cambiar la dureza y solubilidad del esmalte dental y del hueso.

El objetivo de este trabajo es medir los parámetros de red de la Hidroxiapatita, en función de la temperatura en el intervalo de 25 a 700 °C, a efecto de observar la variación en la geometría de la red para lo cual se utiliza la técnica de Difracción de Rayos X, con platina calefactora *in situ*.

Asimismo, el comparar los resultados con trabajos previos realizados al mismo tipo de muestras en experimentos *ex situ*.

En este trabajo se estudia la Hidroxiapatita (HA), cuya fórmula química es  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , y el comportamiento cinético de las componentes mediante tratamiento térmico. Debido al medio donde la HAP se encuentre inmersa, algunos componentes podrán ser substituidos y seguir alguna regla de selección, es decir, para la sustitución deberán considerarse los iones que sean compatibles en carga y radio iónico. La importancia radica en conocer esta dinámica, ya que en función de la sustitución, se tendrán cambios de propiedades físicas y químicas de la HAP con implicaciones tecnológicas. Los tipos de substituciones para la hidroxiapatita se describen en el capítulo I; asimismo, se definen los tipos de sólidos cristalinos a partir de sus características, así como se enumeran y describen los sistemas cristalinos mencionando algunas de sus características como son los parámetros de red y el tipo de red. Se profundiza sobre la definición de los parámetros de red, necesaria para comprender la naturaleza del sistema cristalino, objetivo principal de esta tesis. La definición de los parámetros de red se basa en las concepciones de vectores base y puntos en un plano, conceptos empleados en Álgebra Lineal.

De la misma forma, a partir de esta concepción se plantea la generación de la red y en particular la generación de las 14 formas en  $\mathfrak{R}^3$ <sup>[13]</sup> de acomodar los puntos en las redes cristalinas, lo cual da como resultado la concepción de las Redes de

Bravais, que son necesariamente periódicas y que describe todas las características geométricas que un cristal puede presentar. En este mismo capítulo presentamos también las diferentes operaciones de simetría que pueden tener los cristales cuyo concepto definirá los grupos de simetría: puntuales y espaciales. Una sección importante de este capítulo será la que plantea la cristalografía de la hidroxiapatita en particular.

En el capítulo II, se describen en general los principios de las técnicas utilizadas para caracterización de los materiales, y se presenta particular atención a la Difracción de Rayos X, técnica utilizada en el presente trabajo, se discute la importancia de la Ley de Bragg y la condición de Laue, así como el concepto de espacio recíproco y la construcción de la esfera de Ewald, fundamentales en difracción de Rayos X para poder obtener los parámetros de red.

Los resultados obtenidos al realizar la difracción de Rayos X de las muestras estudiadas en los intervalos de temperatura definidos, se describirán en el capítulo III. La discusión y conclusiones se presentan en el capítulo IV. Por último, se presentan las referencias utilizadas para el desarrollo de los capítulos de la presente tesis.

## **CAPÍTULO I**

### **GENERALIDADES DE LA CRISTALOGRAFÍA PARA LA HIDROXIAPATITA**

Debido a su estructura, la materia en general en forma macroscópica puede presentarse en cualquiera de los tres estados: gaseoso, líquido y sólido. Los gases están compuestos por partículas que en su mayoría están aisladas, y el camino libre medio entre ellos hace que las colisiones sean con baja frecuencia; tienden a ocupar todo el espacio disponible, el cual está sujeto a variaciones que siguen a los cambios de presión. En los líquidos, la fuerza de atracción entre los vecinos más cercanos de las partículas es alta y suficiente para mantener a casi todas las partículas siempre en contacto. Como una consecuencia, los líquidos pueden ligeramente comprimirse. El movimiento térmico proporciona suficiente energía para que las moléculas puedan moverse lejos del campo atractivo de sus vecinos; las partículas no están permanentemente juntas, de tal manera que permiten que los líquidos fluyan.

Si se reduce el movimiento térmico vibracional de los líquidos, los enlaces entre moléculas llegan a ser más estables, entonces estarán juntas de la forma en que macroscópicamente las observamos como un cuerpo rígido. Ellas tomarán una disposición aleatoria, pero su patrón de orden (patrón ordenado) es mayor porque corresponde a un estado de energía más baja. Esta disposición ordenada de moléculas puede corresponder al Estado Cristalino o Amorfo.

## **I.1. SÓLIDOS CRISTALINOS Y SUS CARACTERÍSTICAS.**

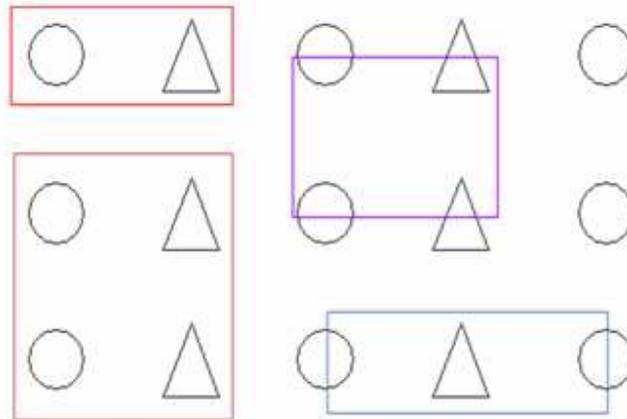
Por lo que respecta a los sólidos podemos distinguir sólidos cristalinos y sólidos amorfos.

Los sólidos cristalinos están constituidos por átomos cuyo ordenamiento está dispuesto de tal forma que se repite en las tres dimensiones y a toda distancia del sistema, formando un sólido con una estructura interna periódica.

Los sólidos amorfos, en cambio, son aquellos en los que el estado ordenado, de existir, solo se manifiesta a corta distancia (a longitudes del orden de la distancia interatómica).

Un sólido cristalino, o cristal, es una ordenación de átomos periódica de estructuras idénticas que forman una base o celda cristalina en términos de la cual se describe la estructura completa de la red cristalina.

La mayor parte de los sólidos presentes en la naturaleza son cristalinos aún cuando en ocasiones esa estructura ordenada no se refleje en una forma geométrica regular apreciable a simple vista. Ello es debido a que con frecuencia están formados por un conjunto de pequeños cristales orientados de diferentes maneras, en una estructura policristalina. Los componentes elementales de una red cristalina pueden ser átomos, moléculas o iones, de ahí que no se pueda hablar en general de la molécula de un cristal, sino más bien de un retículo elemental o celda unitaria, que se repite una y otra vez en una estructura periódica o red cristalina. (figura 1.1).



**Figura 1.1. Celda unitaria. Es la unidad estructural de un sólido cristalino. Mínima unidad que da toda la información acerca de la estructura de un cristal.**

En los sólidos, las moléculas, átomos o iones que componen una sustancia considerada están unidas entre sí por fuerzas relativamente intensas, formando un todo compacto. La mayor proximidad entre sus partículas constituyentes es una característica de los sólidos y permite que entren en juego las fuerzas de enlace que ordenan el conjunto, dando lugar a una red cristalina. En ella las partículas ocupan posiciones definidas y sus movimientos se limitan a vibraciones en torno a los grados de libertad o vértices de la red en donde se hallan situadas. Por esta razón las sustancias sólidas poseen forma y volumen propios.

Las propiedades físicas de los sólidos, tales como temperatura de fusión, capacidad para conducir la corriente, resistencia a la deformación, dureza, etc., dependen de las características de las fuerzas de enlace que unen las entidades elementales. Así, los sólidos iónicos, como las sales, son duros y a la vez frágiles, con puntos de fusión altos. Normalmente son malos conductores de la electricidad pero sus disoluciones, presentan una conductividad elevada. Los sólidos formados por moléculas apolares, como el  $\text{Cl}_2$ , el  $\text{H}_2$  o el  $\text{CO}_2$ , son blandos a causa de la

debilidad de las fuerzas de interacción entre ellas (fuerzas de Van der Waals). Presentan un punto de fusión bajo lo que indica que sólo a bajas temperaturas, las fuerzas débiles ordenadoras del enlace pueden predominar sobre el efecto disgregador del calor. Su conductividad eléctrica es extremadamente baja debido a la ausencia de cargas libres.

Los sólidos formados por moléculas polares, como el agua, presentan características intermedias entre ambos tipos de sólidos, los iónicos y los apolares. Las características del enlace metálico con un gas de electrones externos compartidos hace que los sólidos metálicos sean buenos conductores de electricidad y de calor, así como dúctiles y maleables, aunque con elevados puntos de fusión. Un tipo de sólido de propiedades extremas lo constituyen los sólidos covalentes; están formados por una red tridimensional de enlaces atómicos fuertes que dan lugar a propiedades tales como elevados puntos de fusión, escasa conductividad y extraordinaria dureza. El diamante, que es carbono puro cristalizado, constituye un ejemplo de este tipo de sólidos.

Los cristalógrafos han mostrado que todos los materiales cristalinos existentes pueden agruparse en 7 sistemas cristalinos, que son (figura 1.2):

- Cúbico: Simple, Centrado en el cuerpo y Centrado en las caras
- Trigonal Romoédrico
- Hexagonal simple
- Tetragonal: simple y Centrado en el cuerpo
- Ortorrómbico: Simple, centrado en las bases, centrado en el cuerpo y centrado en las caras
- Monoclínico: simple y centrado en bases
- Triclínico simple

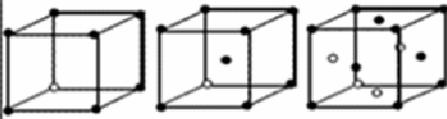
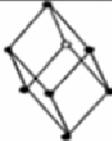
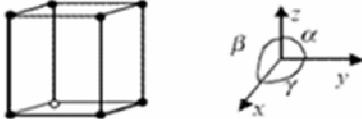
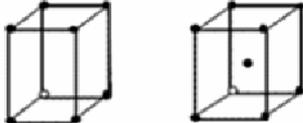
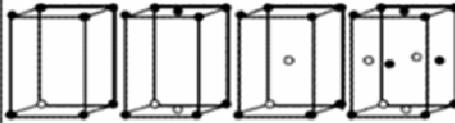
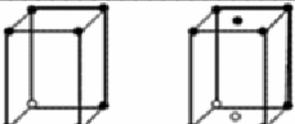
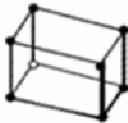
Sistema	Redes	Parámetros	Redes de Bravais
Cúbico	Simple Centrado en cuerpo Centrado en caras	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Trigonal	Romboédrico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Hexagonal	Simple	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$	
Tetragonal	Simple Centrado en cuerpo	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Ortorrómbico	Simple Centrado en bases Centrado en cuerpo Centrado en caras	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Monoclínico	Simple Centrado en bases	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	
Triclínico	Simple	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	

Figura 1.2. Sistemas cristalinos. Propiedades de las redes de Bravais.<sup>[5]</sup>

En la figura 1.2, se observa que todos los sistemas cristalinos pueden ser descritos por el tamaño de los lados que conforman a la celda unitaria, así como de los ángulos que forman entre sí, llamados específicamente parámetros de red.

## I.2. PARÁMETROS DE RED

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

Existen 14 formas en  $\mathfrak{R}^{3[1]}$  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 estas redes reticulares se les denomina Red 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 operaciones 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 motivo, 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  $t = (p/n)T$ , 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 1.1 muestra todos los posibles ejes de tornillos con su respectiva notación Hermann-Mauguin<sup>[5]</sup> y en la figura 1.3 se muestra la representación gráfica y sus respectivos símbolos de ejes de tornillo para un sistema hexagonal.

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

Tabla 1.1. Símbolos de todos los ejes de tornillos <sup>[5,13]</sup>

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

Tabla 1.1. Símbolos de todos los ejes de tornillos <sup>[5,13]</sup>. Continuación.

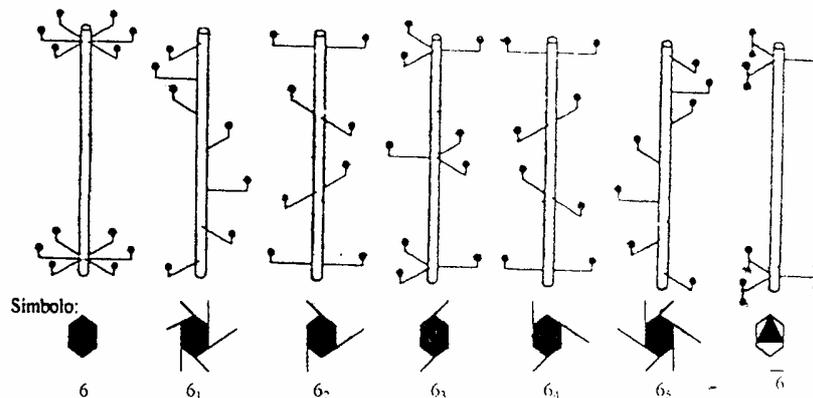


Figura 1.3. Representación gráfica y símbolos de ejes de tornillos para el sistema hexagonal <sup>[5,13]</sup>.

La condición de periodicidad restringe los posibles ejes de rotación que la celda unitaria 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, el grupo puntual de la decoración debe mostrar una de las diez posibles simetrías, que combinando con la simetría de la red observamos que solo

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 las otras 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  $\mathfrak{R}^3$  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.

### **I.3. CRISTALOGRAFÍA DE LA HIDROXIAPATITA.**

La caracterización del cristal de hidroxiapatita se puede establecer por medio de la difracción de Rayos X y de neutrones, encontrando que la estructura pertenece a 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  $z = \frac{1}{2}$ ; 6 Ca(II) ocupan los niveles  $z = \frac{1}{4}$  y  $z = \frac{3}{4}$  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 1.4 muestra la estructura de los calcio y los iones  $OH^-$  pasando a través de su centro.

El grupo  $OH^-$  tiene una dirección paralela al eje  $c$ . El  $O$  en el enlace  $OH^-$  está localizado a una distancia de  $0.3 \text{ \AA}$  hacia arriba o abajo del triángulo que forman los átomos de  $Ca$  en los planos  $z = \frac{1}{4}$  y  $z = \frac{3}{4}$ . La distancia entre los átomos de  $O$  y  $Ca(II)$  es de  $2.38 \text{ \AA}$ <sup>[12]</sup>.

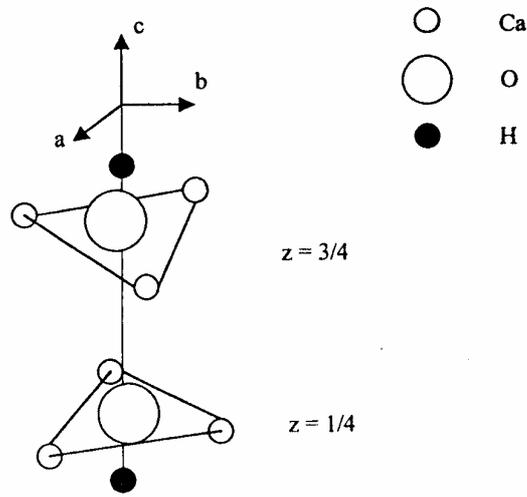


Figura 1.4. Disposición de los triángulos que forman los átomos de calcio sobre el eje  $c$  y las dos posibles posiciones del ion  $OH^-$ . Los iones de  $PO_4$  forman un tetraedro alrededor de los átomos de calcio en las posiciones  $x = \frac{2}{3}$ ,  $y = \frac{1}{3}$ ,  $z = 0, \frac{1}{2}$ .

La figura 1.5. muestra una disposición completa de los átomos de calcio y los iones  $OH^-$  en el cristal de la hidroxiapatita<sup>[3]</sup>.

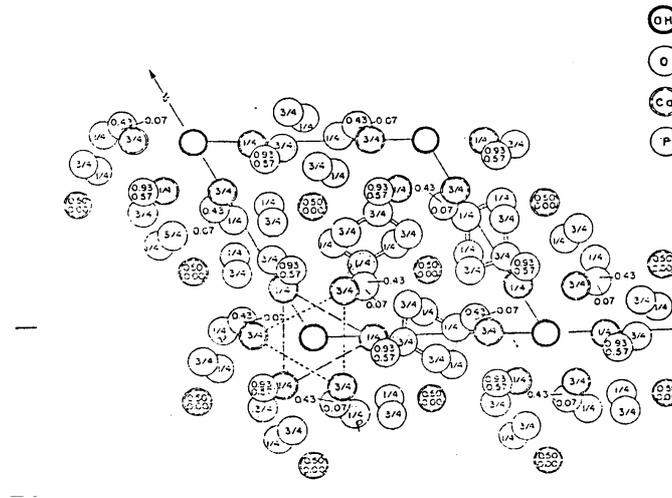


Figura 1.5. Estructura de la hidroxiapatita proyectada en el plano  $xy$ .

En el cuerpo humano se encuentran en promedio 780 g. de fósforo, de los cuales casi el 85 % está presente en los huesos como hidroxiapatita [8].

La hidroxiapatita es el miembro más importante de la familia de las apatitas, presentadas por la fórmula  $M_{10}(XO_4)_6Y_2$ . Donde M es metal divalente ó  $H_3O^+$ , X es P, As, Si, Ge, S, Cr; Y es  $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $CO_3^-$ . 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  $c=6.881 \text{ \AA}$  [2], con ángulos  $\alpha = \beta = 90^\circ$  y  $\gamma = 120^\circ$  valores determinados por Posner, Perloff y Dioro (Kay, 1964), Figura 1.6.

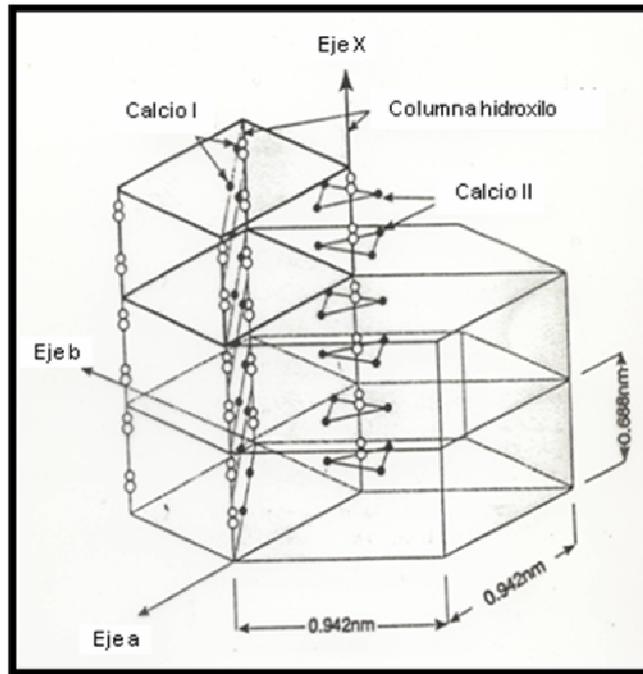


Figura 1.6. Celda unitaria del cristal de Hidroxiapatita,  $a=b=9.432 \text{ \AA}$ ;  $c=6.881 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \beta = 90^\circ$  y  $\gamma = 120^\circ$  Esquema reportado por Colin, R.

La estructura cristalina está construida de columnas de calcio  $\text{Ca}^{++}$  y átomos que 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<sup>[1]</sup>. 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)<sup>[3]</sup>.

Las posiciones de los átomos dentro de cada celda unitaria se da en la tabla 1.2<sup>[3]</sup>.

Átomo	No. 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

**Tabla 1.2. Posiciones atómicas dentro de cada celda unitaria de Hidroxiapatita.**<sup>[3]</sup>

Las propiedades mecánicas de las cerámicas de fosfatos de calcio dependen de su composición y de su microestructura, por lo cual es a menudo utilizada una técnica de caracterización de los materiales, a efecto de determinar la naturaleza del material objeto de estudio, en nuestro caso, la Hidroxiapatita, componente principal del esmalte y de la dentina.

En la figura 1.7 se presenta el diagrama de fases de la hidroxiapatita, en donde se muestra que para elaborar técnicamente el material cerámico de la hidroxiapatita, es necesario tratamientos térmicos arriba de 1200 °C. De acuerdo a un trabajo desarrollado por Zhou<sup>[6]</sup>, se sabe que la hidroxiapatita con una relación 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.

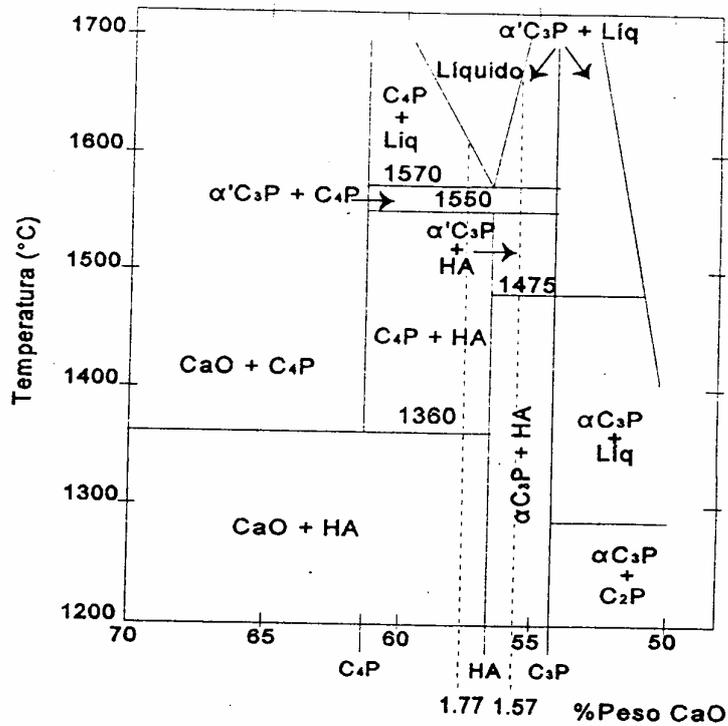


Figura 1.7. Diagrama de fases a altas temperaturas<sup>[8]</sup>

#### I.4 LA HIDROXIAPATITA Y SUS POSIBLES ELEMENTOS SUSTITUCIONALES

Es conocido que la hidroxiapatita puede incorporar diversos tipos de sustituciones iónicas, con los cambios subsecuentes en sus parámetros estructurales y características fisicoquímicas. La hidroxiapatita se caracteriza por su relación atómica calcio/fosforo (Ca/P) y en su estructura el carbonato puede ocupar dos posiciones: puede sustituir al grupo hidroxilo, denominándose tipo A, o bien, puede sustituir al grupo fosfato, denominándose tipo B. En el caso de la hidroxiapatita pura la relación atómica es 1.67, debido a que las sustituciones se dan en los grupos hidroxilo (tipo A). Las variaciones en la composición de aniones monovalentes no afectan la relación Ca/P; al contrario, la sustitución de otros cationes divalentes por el calcio afecta la relación Ca/P disminuyéndola. [12]

**Sustituciones tipo A.** Cuando en la fórmula química  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \text{X}_2$  se da la sustitución de X:  $\text{CO}_3$ , Cl, F, Sr, etc. Por OH se tiene una estructura hexagonal con diferentes parámetros de red ya que existe la posibilidad de que las consecuencias relacionadas a la sustitución tengan alguna significancia química y cristalográfica. Por ejemplo, si el ión X es mayor en radio iónico que el ión hidroxilo ocasiona una expansión del eje "a" y cuando X es menor se da una contracción del eje "a"; esto hace que aumente o disminuya el tamaño del cristal y de un cambio en su morfología, esfuerzo del cristal y solubilidad.

Sustitución tipo A: los iones OH ( $\text{O}_4$ ) son sustituidos por  $\text{CO}_3$ , F, Cl, Mg, Sr, Ba, Pb. [12]

**Sustituciones tipo B.** Cuando en la fórmula química  $\text{Ca}_{10}(\text{Y})_6 (\text{OH})_2$  se da la sustitución de Y:  $\text{CO}_3$ ,  $\text{HPO}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ,  $\text{VO}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7$  se tiene dos iones con geometría tetrahedral y ocasiona una expansión en el eje “a” y disminuye el eje “c”, disminuye el tamaño del cristal, cuando se da la sustitución en la fórmula de  $\text{Z}_{10}(\text{Y})_6 (\text{OH})_2$  donde Z puede ser: Na, Mg, Sr, Ba, K, Cd, Mn, Sn en algunos casos sólo se da en forma sintética y por lo general decrece la cristalinidad. <sup>[12]</sup>

## CAPITULO II

### CONCEPTOS FUNDAMENTALES DE LA DIFRACCION

#### II.1. DIFRACCION

Los fenómenos que distinguen las ondas de las partículas son los de **interferencia** y de difracción. La **interferencia** es la combinación por superposición de dos o más frentes de onda que se encuentran en un punto del espacio. La **difracción** es la desviación que sufren las ondas alrededor de los bordes que se produce cuando un frente de onda (ya sea sonora, material o electromagnética) es obstruido por algún obstáculo. <sup>[24]</sup>

Cuando se combinan dos ondas armónicas procedentes de dos focos de la misma frecuencia y longitud pero de diferente fase, la onda resultante es una onda armónica cuya amplitud depende de la diferencia de fase. Si la diferencia de fase es cero o un número entero de veces  $360^\circ$  las ondas están en fase y la **interferencia es constructiva**.

La amplitud resultante es igual a la suma de amplitudes individuales y la intensidad (que es proporcional al cuadrado de la amplitud) es máxima. Si la diferencia de fase es  $180^\circ$  o un número entero impar de veces  $180^\circ$ , las ondas están desfasadas y la **interferencia es destructiva**. En este caso la amplitud resultante es igual a la diferencia entre las amplitudes individuales y la intensidad es un mínimo. Si las amplitudes individuales son iguales, la intensidad máxima es cuatro veces la intensidad de cada uno de los focos y la intensidad mínima es

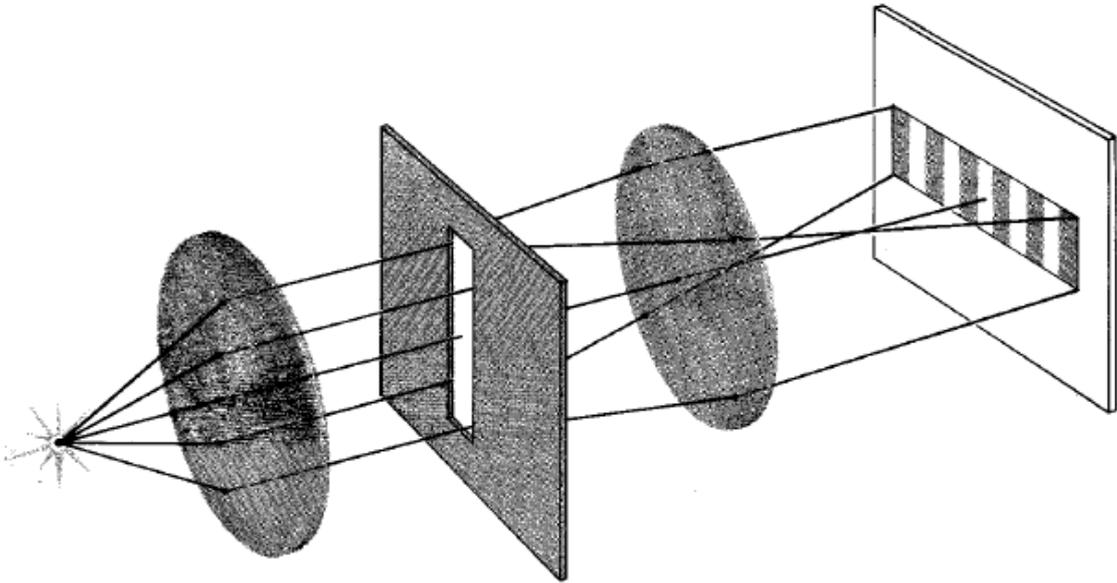
cero. En general, una diferencia de trayectos de  $\Delta r$  contribuye a una diferencia de fase dada por:

$$\delta = 2\pi \Delta r / \lambda$$

Otra causa de diferencias de fase es el cambio de fase en  $180^\circ$  que sufre una onda cuando se refleja en una superficie límite determinada en cuyo material la velocidad de la onda es menor. Por ejemplo, Cuando la luz que se propaga en aire incide sobre la superficie de un medio en el que la luz se desplaza más lentamente, como un vidrio o el agua, existe un cambio de fase de  $180^\circ$  en la luz reflejada.

La interferencia de ondas procedentes de dos focos no se observa a no ser que los focos sean **coherentes**, es decir, la diferencia de fase entre las ondas procedentes de los focos debe ser constante con el tiempo. Esto no es habitual porque normalmente un haz de luz es el resultado de millones de átomos que irradian independientemente. Habitualmente en óptica se consigue la coherencia dividiendo, en dos o más haces, el haz de luz procedente un foco. Los láseres son hoy en día la fuente más importante en el laboratorio de luz coherente en el laboratorio.

Consideremos un blindaje opaco, y un frente de ondas procedente de una fuente puntual. (figura 2.1.)



**Figura 2.1. Representación de Difracción de Fresnel y Difracción de Fraunhofer.**

Cuando colocamos una pantalla frente a la ranura podemos observar dos situaciones límite:

- Cuando la pantalla esté cercana a la ranura. Se observa una imagen que corresponde a la Difracción de Campo Cercano o **Difracción de Fresnel**.
- Cuando la pantalla este alejada de la ranura. Se observa una imagen que corresponde a la Difracción de Campo Lejano o **Difracción de Fraunhofer**.

Estos dos fenómenos son manifestaciones de un mismo proceso, la interferencia.

### II.1.1. Difracción de Fraunhofer.

Consideremos la difracción de Fraunhofer con una rendija única de anchura  $a$ . Supondremos que se divide en  $N$  intervalos la rendija de anchura  $a$  y que existe un foco puntual de ondas en el punto medio de cada intervalo. Si la distancia entre dos fuentes adyacentes es  $l$  y  $a$  es la anchura de la abertura tenemos que  $l=a/N$ .

Como la pantalla está alejada de la ranura, los rayos procedentes de las fuentes puntuales y que llegan a un punto P de dicha pantalla son aproximadamente paralelos. La diferencia de los trayectos entre dos fuentes cualesquiera adyacentes es entonces  $l \sin\theta$  y la diferencia de fases es (figura 2.1.1.):

$$\delta = \frac{2\pi}{l}$$

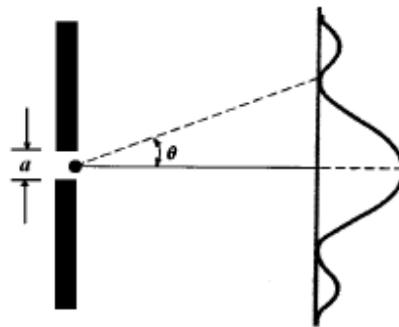


Figura 2.1.1. Consideración para la difracción de Fraunhofer.

Si  $A$  es la amplitud de una sola fuente, la amplitud en el punto máximo central en donde  $\theta = 0$  y todas las ondas están en fase, es  $máx A = NA$ . El valor de la intensidad en otro punto cualquiera en un cierto ángulo que se obtiene sumando las ondas armónicas y se obtiene:

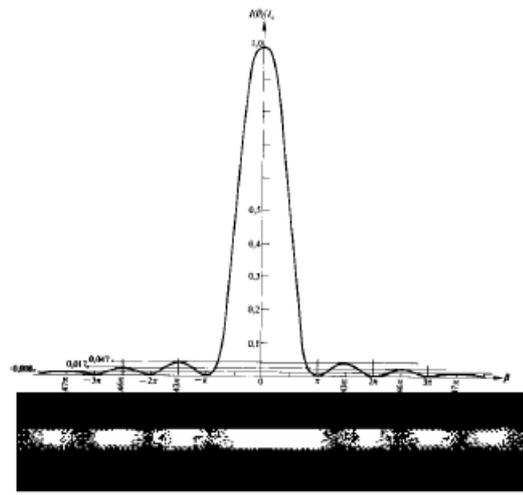
$$I = I_0 \left( \frac{\sin \varphi}{\varphi} \right)^2$$

donde  $I_0$  es la intensidad del punto central que es máxima y  $\phi$  es la semidiferencia de fase entre la primera y última onda y vale:  $\phi = \frac{\pi}{\lambda} a \sin \theta$

Los extremos de  $I(\theta)$  se presentan para valores que hacen que  $\frac{dI}{d\phi}$  sea cero, esto

es:

$$\frac{dI}{d\phi} = I_0 \frac{2 \operatorname{sen} \phi (\phi \cos \phi + \operatorname{sen} \phi)}{\phi^3} = 0$$



**Figura 2.1.2. Representación del máximo de intensidad en la difracción de Fraunhofer.**

La función de difracción presenta mínimos cuando el seno de  $\phi$  se anula, es decir:

$$\phi = k\pi \quad k \in \mathbb{Z}$$

Mientras que los máximos de esta función aparecen a valores de  $\phi$  donde se vuelve cero la expresión  $\phi \cos \phi - \operatorname{sen} \phi = 0$  o lo que es igual  $\tan \phi = \phi$ , es decir:

$$\phi = (+-1.4303... \pi, +-2.4590... \pi, +- 3.4707... \pi, \dots)$$

Cuando se tienen dos o más rendijas, el diagrama de intensidad obtenido en una pantalla lejana es una combinación del diagrama de difracción de una sola rendija

y el diagrama de interferencia de varias rendijas. La intensidad obtenida para este caso es:

$$I = 4I_0 \left( \frac{\text{sen } \phi}{\phi} \right)^2 \cos^2 \chi$$

donde  $I_0$  es la intensidad del punto central que es máxima y  $\phi$  es la semidiferencia de fase entre la primera (parte superior) y última onda (parte inferior) de una misma rendija de anchura  $a$  y vale:

$$\phi = \frac{\pi}{\lambda} a \text{sen } \theta$$

y  $\chi$  es la semidiferencia de fase entre los rayos que proceden de los centros de las dos rendijas, que se relaciona con la separación  $d$  de las rendijas por:

$$\chi = \frac{\pi}{\lambda} d \text{sen } \theta$$

Si ahora analizamos la expresión completa, esta puede considerarse como un término de interferencia, modulado por uno de difracción,

$$I = 4I_0 \underbrace{\left( \frac{\text{sen } \phi}{\phi} \right)^2}_{\text{difracción}} \underbrace{\cos^2 \chi}_{\text{interferencia}}$$

Es posible obtener ahora los máximos y mínimos de ambas funciones; la función de difracción presenta mínimos en los valores mostrados anteriormente. En cuanto a la función de interferencia, esta presenta mínimos a los siguientes valores de  $\chi$ :

$$\chi = \frac{(2k-1)\pi}{2} \quad k \in \mathbb{Z}$$

Los máximos de la función de interferencia aparecen a los siguientes valores de  $\chi$ :

$$\chi = k\pi \quad k \in \mathbb{Z}$$

Es inmediato comprobar que los máximos tienen lugar cuando  $d \operatorname{sen}\theta = k\lambda$  :

$$\left. \begin{array}{l} \chi = \frac{\pi}{\lambda} d \operatorname{sen}\theta \\ \chi = k\pi \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{\pi}{\lambda} d \operatorname{sen}\theta = k\pi \Rightarrow d \operatorname{sen}\theta = k\lambda$$

Y los mínimos cuando  $d \operatorname{sen}\theta = (k + \frac{1}{2})\lambda$ .

Para  $n$  rendijas la intensidad viene dada por la expresión:

$$I = n^2 I_0 \underbrace{\left( \frac{\operatorname{sen}\phi}{\phi} \right)^2}_{\text{difracción}} \underbrace{\left( \frac{\operatorname{sen} n\chi}{\operatorname{sen}\chi} \right)^2}_{\text{interferencia}}$$

La figura Figura 2.1.3. muestra la intensidad de un sistema de seis rendijas donde la distancia entre rejillas es el cuádruplo de la anchura de éstas. Se puede observar que la intensidad puede expresarse por un término principal de interferencia modulado por el término de difracción.

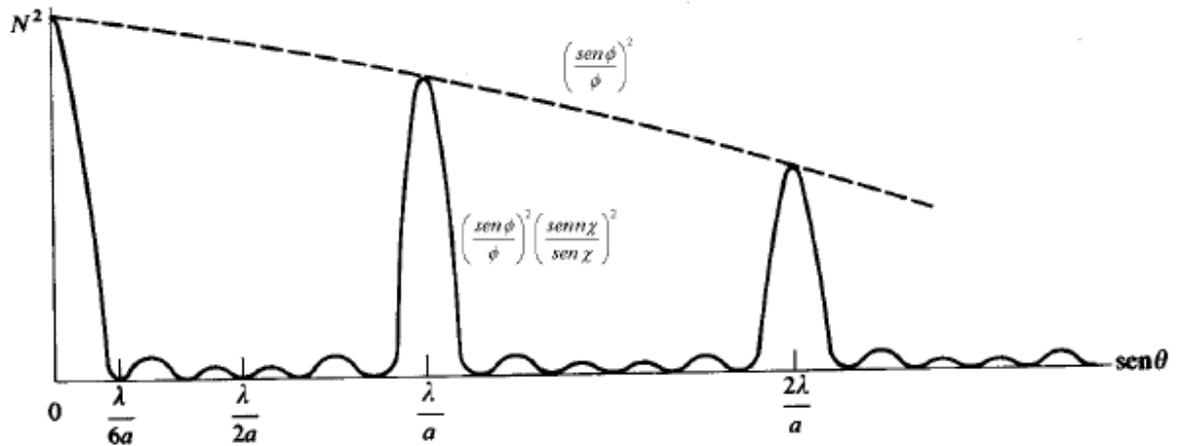


Figura 2.1.3. Gráfica de la intensidad de un sistema de 6 rendijas.

Cuando existen muchas rendijas equiespaciadas se presentan los máximos de interferencia en los mismos puntos que cuando había dos rendijas, pero los máximos son mucho más intensos y mucho más estrechos. En el caso de  $n$  rendijas, la intensidad de los máximos principales es  $n^2 I_0$  (modulado por el término de difracción) y existen  $n-2$  máximos secundarios entre cada par de máximos principales. En la figura 2.1.4. se observan los diferentes patrones de difracción para una, dos, tres, cuatro y cinco rendijas; en las que se puede apreciar lo anteriormente dicho.

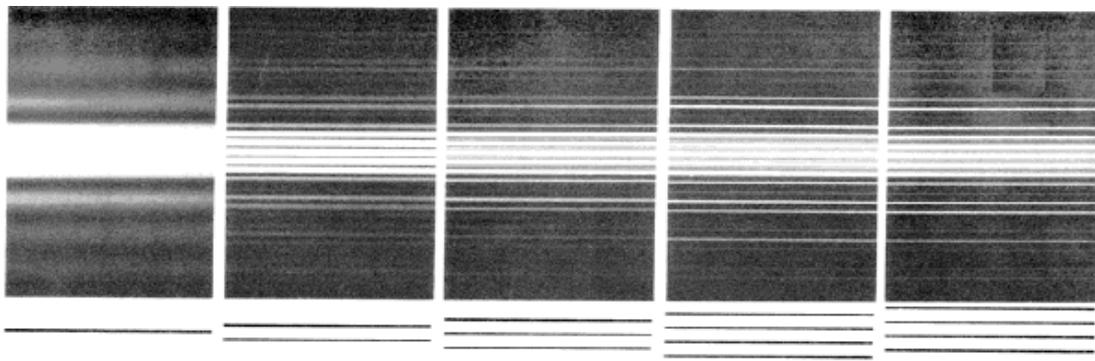


Figura 2.1.4. Diferentes patrones de difracción para una, dos, tres, cuatro y cinco rendijas.

### **II.1.2. Redes de Difracción.**

Es un conjunto repetitivo de elementos difractores de una onda emergente, bien sean aberturas u obstáculos que producen alteraciones de la fase, la amplitud o ambas.

Las redes bidimensionales están constituidas por distribuciones de  $N$  objetos difractores idénticos cuyo resultado se puede ver como el de  $N$  patrones de Fraunhofer que se superponen.

Si la disposición bidimensional es irregular se obtiene una intensidad que aumenta con  $N^2$  en la región central. No se observan interferencias constructivas a ángulos altos, es decir cuando nos alejamos del centro del patrón.

Si la disposición bidimensional es regular se puede considerar como una disposición de rendijas alineadas. El patrón obtenido es la suma de los patrones de difracción de conjuntos de rendijas. La intensidad del máximo central depende de los difractores y de la potencia del emisor. Se obtiene interferencia a altos ángulos.

Las redes tridimensionales revelan patrones de Fraunhofer de interferencia tridimensional.

Los sólidos cristalinos son redes de difracción tridimensionales.

## **II.2. DIFRACCION DE RAYOS X**

Las técnicas de caracterización de materiales, tal como la microscopía electrónica de Barrido (SEM), la microscopía óptica, la Difracción de Rayos X (XRD), la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), la Microscopía de Efecto Túnel y la microscopía de Fuerza Atómica (AFM) son instrumentos valiosos, ampliamente disponibles y complementarios, para el análisis de estructuras y la composición de materiales naturales y sintéticos en muchas disciplinas. Aunque el problema que hay que resolver sea diferente, los principios fundamentales de la técnica son los mismos en la ciencia de los materiales, la física, la geología, la minerología, la química y aún en la biología y en la medicina.

Diferentes técnicas, conforman diferentes resultados, pero para el estudio y caracterización de los materiales, cada una de ellas abarca un tema específico y todas son complementarias.

En el estudio que nos atañe, usaremos la Difracción de Rayos X, a efecto de poder obtener los parámetros de red de la Hidroxiapatita, ahora contando con platina calefactora y el análisis será *in situ*.

### **II.2.1. Difracción cristalográfica**

La difracción de Rayos X es una herramienta de gran utilidad en el estudio y caracterización de materiales, al incidir Rayos X sobre la muestra, debido a que cada uno de los átomos del material produce la dispersión de la onda asociada, es decir, cada uno de los átomos actúa como centro re-emisor de ondas secundarias. Si las condiciones son tales que exista regularidad en la muestra 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 produciendo el fenómeno de difracción. Este efecto permite estudiar la distribución de las partículas constituyentes del cristal en su celda unitaria, lo que nos conduce a obtener información de la estructura del mismo.

Tanto Von Laue como W. L. Bragg<sup>[13]</sup> determinaron las condiciones necesarias para la difracción con enfoques distintos, estas condiciones sólo dan las direcciones de los haces, no las intensidades. Bragg consideró al cristal formado por planos cristalográficos 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  $2x$ , siendo  $x$  la distancia recorrida por media longitud de onda y la relación que guarda  $x$  con respecto a  $d$  es  $\sin \theta = x/d$ . Esto implica  $2x = n\lambda$ , con lo cual se obtiene la ecuación de Bragg  $n\lambda = 2d\sin\theta$ . 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 detallado que relacione ésta con las intensidades observadas.

## II.2.2. Espacio recíproco

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  $\{a_1, a_2, a_3\}$  entonces es posible representar cualesquier vector en la red por:

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \text{ donde } n_1, n_2, \text{ y } n_3 \text{ son enteros.}$$

Se puede construir una red diferente, a partir de la red directa, usando los vectores

$\{\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*, \vec{a}_3^*\}$  y los enteros  $h, k, l$ , tal que

$$\vec{g} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^*$$

El conjunto  $\{\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*, \vec{a}_3^*\}$  constituye la base de una red recíproca para el conjunto  $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3\}$  si se cumple que  $\vec{a}_i^* \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$ , con  $\delta_{ij}$  conocida como Delta de **Kronecker**, que es una función de dos variables, que vale 1 si son iguales y 0 si son diferentes.

Los vectores  $\vec{g}$  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<sup>[1]</sup>:

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

donde  $V = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$  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  $\vec{g}$  de la red recíproca de coordenadas  $hkl$  es perpendicular a la familia de planos  $(hkl)$  de la red directa, cuyos índices de Miller son precisamente los enteros  $h, k, l$ .

El módulo de un vector  $\vec{g}_{hkl}$  de la red recíproca es inversamente proporcional a la distancia interplanar  $d_{hkl}$ .

Para el caso de electrones, si  $\vec{K}_0$  es el vector de onda del haz que incide sobre uno de los puntos de la red y  $\vec{K}$  el vector del haz dispersado, la condición para que exista interferencia constructiva, conocida como condición de Laue es que  $\vec{K} - \vec{K}_0 = \vec{g}$  [8, 9], donde  $\vec{g}$  es el 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 (figura 2.2.2.1). Si  $\vec{K}_0$  y  $\vec{K}$ , son respectivamente las direcciones incidente y dispersada, los vectores  $\vec{g}$  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 de  $\lambda = 0.005 \text{ \AA}$ , la curvatura de la esfera de Ewald es muy pequeña, prácticamente plana, y se puede registrar un conjunto grande de reflexiones que pertenecen a un plano de la red recíproca.

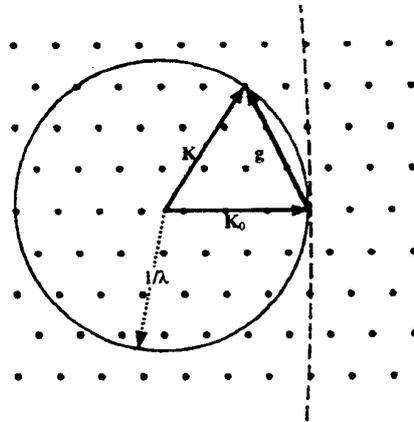


Figura 2.2.2.1. Construcción de la esfera de Ewald en el espacio recíproco [5]

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  $r$  la densidad electrónica es  $\rho(\vec{r})$ , 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

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

Para la reflexión  $(hkl)$  se define el factor de estructura atómica de radiación que dispersa un electrón como  $F(hkl)$ :<sup>[10]</sup>

$$F(hkl) = \sum_i f_i e^{(2\pi)\vec{K}\cdot\vec{r}_i}$$

en este caso,  $f_i$  es el factor de dispersión para el  $i$ -ésimo átomo de la celda unitaria y  $(2\pi)\vec{K}\cdot\vec{r}$  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  $\vec{r}_i$  va desde el origen hasta el  $i$ -ésimo átomo de la celda unitaria y  $\vec{K}$  es un vector de la red recíproca. Estos pueden expresarse como:

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

donde  $(x_i, y_i, z_i)$  son las coordenadas de posición fraccionales del  $i$ -ésimo átomo y  $\{\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*\}$  son los vectores de la red recíproca. Calculando el producto punto entre  $\vec{K}$  y  $\vec{r}_i$  se tiene que:

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

por lo que la expresión  $F(hkl) = \sum_i f_i e^{(2\pi)\vec{K}\cdot\vec{r}_i}$  se convierte en

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

El factor de estructura atómica  $F(hkl)$  proporciona información de cómo y en que magnitud ocurre la interferencia de ondas dispersadas por  $n$  átomos que ocupan posiciones  $\vec{r}_i$  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  $\vec{K}$  es proporcional a  $\|F(\vec{K})\|^2$ , es decir

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

De un experimento de difracción obtenemos  $\|F(\vec{K})\|^2$ , pero se necesita  $F(\vec{K})$  para calcular  $\rho(\vec{r})$  ya que  $\rho(\vec{r}) = \sum F(\vec{K})e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}}$ . Al obtener  $\|F(\vec{K})\|^2$  se pierde información dado que  $F(\vec{K})$  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 que son complementarios <sup>[1]</sup>.

Se observa de la ecuación  $F(hkl) = \sum_i f_i e^{(2\pi i)(hx_i + ky_i + lz_i)}$  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, dichos planos no producen haz difractado (ausencias sistemáticas), y en tal caso se dice que cumplen la condición de extinción. En la tabla 2.2.2.1<sup>[4]</sup> se muestran ejemplos de las condiciones bajo las cuales se cumple la condición de extinción para algunos tipos de cristal.

Tipo de cristal	Valores $(hkl)$	$F(hkl) = \sum_i f_i e^{(2\pi i)(hx_i + ky_i + lz_i)}$
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 pares o todos nones $h, k, l$ mezcla de pares y nones	$4f$ (4 átomos por celda) 0
Cúbica centrada en las bases	$h, k, l$ todos pares o todos nones	$2f$ (2 átomos por celda)
Hexagonal compacta	$h+2k = 3n, l$ non	0
	$h+2k = 3n, l$ par	$2f$
	$h+2k = 3n \pm 1, l$ non	$(3)^{1/2} f$
	$h+2k = 3n \pm 1, l$ par	$f$

Tabla 2.2.2.1. Ejemplos de reglas de selección para diferentes estructuras cristalinas <sup>[5]</sup>

### **II.3. FUNDAMENTACION DEL METODO DE RIETVELD**

En la caracterización estructural de materiales cristalinos se puede emplear difracción de Rayos X, ya que esta técnica determina la estructura cristalina del material así como el análisis cualitativo y cuantitativo de fases e imperfecciones en la estructura.

Uno de los problemas que se ha detectado al aplicar esta técnica es la identificación de las fases existentes en muestras policristalinas que presentan picos de difracción que se sobreponen, ya que tienen la misma distancia interplanar, y por consiguiente dificultan la determinación de la estructura cristalina de cada una de ellas. En las películas policristalinas, además de presentarse el problema anterior, en ocasiones el material que se deposita, cristaliza con cierta dirección preferencial.

El método de Rietveld es una técnica de refinamiento que tiene la capacidad de determinar con mayor precisión parámetros estructurales de la muestra, a partir de la construcción de un modelo que se ajusta al patrón de difracción experimental, mediante el método de mínimos cuadrados. En el método se incluyen aspectos estructurales tales como: estructura cristalina, grupo espacial, posición de los átomos en la celda unitaria, etc. Asimismo, en el modelo se incluyen factores microestructurales que contemplan la concentración de las fases presentes, tamaño de cristal y microdeformaciones. Por último, también se incluye el factor instrumental, el cual contempla el efecto de la óptica del equipo de difracción de

Rayos X sobre la medición y cuyo efecto es el ensanchamiento de los picos de difracción. <sup>[13]</sup>

Algunos de los “softwares” disponibles que se emplean para el refinamiento Rietveld son: DBWS, Fullprof, Rietan, etc..

### **II.3.1. Fundamento teórico del método Rietveld**

El método Rietveld es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas, diseñado originalmente para analizar patrones de difracción de neutrones, con el tiempo se ha utilizado en patrones de difracción de Rayos X con muy buenos resultados.

Este método consiste en ajustar un modelo a un patrón experimental de difracción de Rayos X, cuando las diferencias entre los cuadrados de los valores observados y calculados en función del modelo teórico se hace mínima, para ello se utiliza el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos, etc), microestructurales (concentración, tamaño de cristal, microdeformaciones), e instrumentales (anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, anchura de las rejillas (slits) utilizadas en la medición, tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de Rayos X en la muestra, etc.). La función que se minimiza por mínimos cuadrados se denomina residuo, la cual esta definida como  $S_y$  y se calcula con la siguiente fórmula:

$$S_y = \sum_i W_i (y_{i(\text{obs})} - y_{i(\text{calc})})^2 \quad (1)$$

En esta función,  $y_{i(\text{obs})}$  y  $y_{i(\text{calc})}$  son las intensidades experimentales y calculadas en el punto  $i$  del patrón de difracción, respectivamente,  $W_i$  es la función de peso respectivo dado a estas intensidades, la suma es sobre todos los puntos del patrón de difracción. <sup>[14]</sup>

$S_y$  es una función compleja que incluye todos los parámetros que dan lugar al patrón de difracción. El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que  $S_y$  adopte el valor mínimo posible. La función expresada en la ecuación 1 no es lineal.

### **II.3.2. Cálculo de la intensidad de los picos de difracción de Rayos X**

Rietveld sugirió la medición cuidadosa (muy lenta) de un patrón de difracción de polvos, punto a punto en un intervalo angular amplio tomando en cuenta las zonas en donde hay picos de difracción y donde sobresale el fondo, ya que las intensidades del patrón de difracción son originadas por un conjunto de factores físicos susceptibles de ser cuantificados. Algunos de estos factores son: estructura cristalina (geometría de la celda unitaria, las posiciones atómicas y vibraciones térmicas), características de la muestra (tamaño del cristal, concentración, textura, mezcla de fases, microtensiones) y las condiciones instrumentales (foco, centralización y monocromaticidad del haz y absorción). La intensidad de un pico de difracción de Rayos X se calcula empleando la siguiente expresión:

$$Y_{i,c} = \sum_j y_{i,j} = \sum_j S_j \sum_k L_{k,j} F_{k,j}^2 \phi_{k,j} (2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A + y_{b,i} \quad (2)$$

Donde:

$Y_{i,c}$  es la intensidad calculada en el punto  $i$  del patrón de difracción

$y_{i,j}$  es la intensidad en el punto  $i$  del patrón de difracción debido a la fase  $j$

$S_j$  es el factor de escala correspondiente a la fase  $j$

$K_j$  representa los índices de Miller que producen la difracción para la reflexión de Bragg de la fase  $j$

$L_{k,j}$  representa los factores de Lorentz, polarización y factor de multiplicidad

$F_{k,j}^2$  es el Factor de estructura de la fase  $j$

$\Phi_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_{k,j})$  es la función que describe el perfil del pico de difracción centrado en el ángulo de Bragg  $2\theta_{k,j}$  de la fase  $j$

$P_{k,j}$  es la función que describe la orientación preferencial cuando los cristales de la fase  $j$  no se encuentran en forma aleatoria.

$A$  es igual al factor de absorción el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría del equipo de difracción.

$y_{b,i}$  es la intensidad del fondo en el punto  $2\theta_i$  del patrón de difracción.

### II.3.3. Cálculo del Factor de estructura

El factor de estructura nos indica la capacidad de difracción de la celda unitaria y esta integrado por el factor atómico de dispersión de los átomos de la fase  $j$  y la posición de los átomos en la celda unitaria. En el refinamiento Rietveld el factor de estructura se calcula con la siguiente expresión:

$$F_k = \sum_j N_j F_j \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] \exp[-M_j]$$

Donde:

$F_k$  es el factor de estructura

$N_j$  es el sitio de ocupación de los átomos de la fase  $j$  que se encuentran en la unidad asimétrica.

$F_j$  es el factor atómico de dispersión del átomo  $j$ .

$h, k, l$  son los índices de Millar que producen la difracción

$x_j, y_j, z_j$  son las coordenadas relativas de las posiciones de los átomos en la celda unitaria.

$$M_j = 8\pi^2 u_s^2 \sin^2 \theta / \lambda^2 = B_j \sin^2 \theta / \lambda^2$$

$u_s^2$  es el desplazamiento cuadrático medio del átomo  $j$  provocado por vibraciones térmicas.

$B_j = 8\pi^2 u_s^2$  es el coeficiente de temperatura isotrópico y está relacionado con la vibración de los átomos originado por el efecto de la temperatura.

#### II.3.4. Funciones para modelar el perfil de un pico de difracción

La descripción exacta de la forma de los picos de difracción es un proceso crítico en el refinamiento Rietveld. La forma de los picos observados en un patrón de difracción, depende de la muestra (tamaño de cristal, microdeformaciones, defectos, etc.) y el instrumento (fuente de radiación, geometría utilizada, tamaño de rejillas, varía como una función de  $2\theta$ ).

Algunas de las funciones que se utilizan para modelar el pico de difracción son las siguientes:

##### a) Gaussiana (G)

$$G = \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{H_k \sqrt{\pi}} \cdot \exp(-4 \ln 2 (2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_k^2) \quad (5)$$

Donde:

$H_k$  es el ancho a la altura media del pico de difracción para la k-ésima reflexión.

$(2\theta_i - 2\theta_k)$  es el ángulo de Bragg para la k-ésima reflexión

### b) Lorentziana (L)

$$L = \frac{\sqrt{4}}{\pi H_k} \cdot \frac{1}{\left[ 1 + 4 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]} \quad (6)$$

Donde:

$H_k$  es el ancho a la altura media del pico de difracción para la k-ésima reflexión.

$(2\theta_i - 2\theta_k)$  es el ángulo de Bragg para la k-ésima reflexión

### c) Pseudo-Voigt (pV)

$$pV = \eta L + (1 - \eta) G \quad (7)$$

El modelo pseudo – Voigt está formado por una combinación lineal de una función Gaussiana y una Lorentziana. El parámetro  $\eta = 0$  describe si la forma del pico de la difracción es Gaussiana,  $\eta = 1$  si es Lorentziana. Si el valor de  $\eta$  se encuentra entre 0 y 1 se tiene una combinación de ambas.

Las fórmulas del modelo pseudo-Voigt son:

$$\eta = N_A + N_B \cdot 2\theta \quad (8)$$

Con  $N_A$  y  $N_B$  son variables refinables.

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{IG}{\cos^2 \theta} \quad (9)$$

$$\frac{HG}{H} = (1 - 0.74417\eta - 0.24781\eta^2 - 0.00810\eta^3)^{1/2} \quad (10)$$

$$\frac{HI}{H} = 0.72928\eta + 0.19289\eta^2 + 0.07783\eta^3 \quad (11)$$

Donde:

- $H$  es el ensanchamiento total del pico de difracción.
- $\eta$  es el parámetro de mezcla de la forma del pico de difracción y se obtiene al refinar  $N_A$  y  $N_B$
- $H_G$  es el ensanchamiento parcial del pico de difracción de la componente Gaussiana.
- $H_I$  es el ensanchamiento parcial del pico de difracción de la componente lorentziana.

El ensanchamiento total  $H$  se obtiene a través del refinamiento de  $U$ ,  $V$  y  $W$  (ensanchamiento instrumental) e  $IG$  (ensanchamiento por tamaño de cristal).

### II.3.5. Condiciones para el uso del método Rietveld

Para poder aplicar el método Rietveld, se deben de tomar en cuenta los siguientes requisitos:

- ❖ Tener una muestra cristalina
- ❖ Identificación de las fases cristalinas presentes en la muestra.
- ❖ Contar con un programa (software) para realizar el refinamiento.

- ❖ Contar con los datos cristalográficos de cada una de las fases presentes en el material: grupo espacial, posición de los átomos, tipo de estructura cristalina, parámetros de red, etc.
- ❖ Realizar una medición lenta de la muestra (tamaño de paso de 0.02 con un tiempo en cada paso de 2 a 9 segundos dependiendo de la cristalinidad de la muestra y de la disposición de un difractómetro de Rayos X.
- ❖ Contar con la Función Instrumental del difractómetro de Rayos X.

### **II.3.6. Aplicaciones**

El método Rietveld es una herramienta poderosa que permite obtener parámetros estructurales del patrón de difracción. Algunas de las aplicaciones del método Rietveld son:

- ❖ Refinamiento de las coordenadas de los átomos y factores de ocupación.
- ❖ Análisis cuantitativo de fases cristalinas
- ❖ Refinamiento de parámetros reticulares.
- ❖ Estudio de microdeformaciones.
- ❖ Análisis de textura.

Cabe mencionar que la relevancia del método Rietveld se aprecia con mayor detalle en muestras policristalinas donde existe una superposición de picos de difracción, y por lo tanto es difícil asegurar la presencia de fases cristalográficas diferentes o bien la existencia de un crecimiento preferencial.

### CAPITULO III

### RESULTADOS

#### III.1. MÉTODO EXPERIMENTAL

Se realizaron medidas *in situ* de difracción de Rayos X a las temperaturas de 25 °C y hasta 700 °C,(cada 100 °C) a las muestras de polvos tamizados:

- ✓ Esmalte Sano
- ✓ Esmalte cariado
- ✓ Dentina sana
- ✓ Dentina cariada.

Para la preparación de las muestras se utilizaron 25 dientes en total, las cuales fueron preparadas con procedimientos necesarios para evitar la contaminación de las mismas. Posteriormente se hicieron cortes con un disco de diamante en sentido longitudinal al diente, los cuales fueron de 1.5 mm.

El equipo que se utilizó es un Spectramex, difractor de Rayos X con platina calefactora, marca Bruker axs D8 – Advanced con longitud de onda de Cu y slides comp, con cámara acoplada de AATON.-RAAR a alta temperatura, ubicado en las instalaciones de la UAM Iztapalapa, a cargo del M en C. Víctor Hugo Lara.

El software es Diffract Plus XRD, en el cual se generaron los difractogramas.

#### Dispositivo experimental

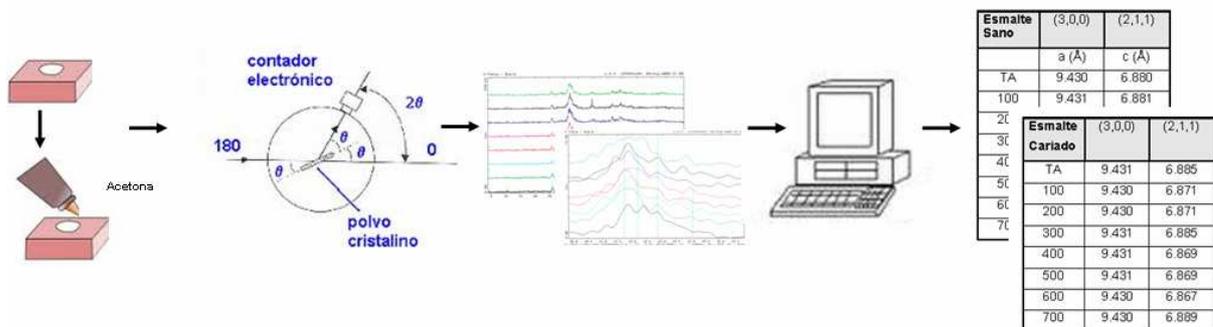


Figura 3.1. A la muestra en polvo de 100 mg. se le añadió acetona y se colocó en el portamuestras de platino. Se obtuvieron los difractogramas y se analizaron por computadora para poder obtener los parámetros de red.

### Procedimiento experimental

A la muestra en polvo de 100 mg. de cada uno de los materiales, se le añadió una cantidad de acetona a efecto de compactar el polvo y evitar que se diseminara al introducirlo en el portamuestras de platino. Se configuró el software para analizar la muestra, iniciando con la temperatura ambiente considerada a 25 °C, siguiendo a 100 °C y variando la temperatura en intervalos de 100 °C hasta alcanzar los 700°C, dando un tiempo de análisis de 5 minutos y tomando como tiempo de estabilización 5 minutos; el tiempo en pasar de un intervalo de temperatura a otro fue de 1 minuto; el análisis es *in situ*.

Los resultados que se obtuvieron, por muestra, se relacionan a continuación:

- ✓ Difractograma en 2D con 8 curvas correspondientes a cada valor de T
- ✓ Archivos ascii (8 archivos por muestra)
- ✓ Archivo raw (1 archivo por muestra)
- ✓ Parámetros de red

El difractor utilizado emplea un vacío necesario para que las muestras no se contaminen y una corriente que corresponde a la energía necesaria para que se alcance la temperatura seleccionada, los cuales se muestran en la tabla 3.1, con relación a los diferentes valores de temperatura.

Muestra	Vacío (mbar)	Corriente (mA)	Temperatura (° Centígrados)
Esmalte Sano	$9.0 \times 10^{-2}$	25	25
	$1.0 \times 10^{-1}$	34	100
	$5.5 \times 10^{-2}$	57	200
	$4.0 \times 10^{-2}$	87	300
	$3.5 \times 10^{-2}$	122	400
	$4.0 \times 10^{-2}$	152	500
	$3.5 \times 10^{-2}$	196	600
	$3.0 \times 10^{-2}$	247	700
Dentina sana	$9.5 \times 10^{-2}$	25	25
	$1.0 \times 10^{-1}$	32	100
	$5.0 \times 10^{-2}$	57	200
	$4.5 \times 10^{-2}$	82	300
	$4.0 \times 10^{-2}$	115	400
	$4.0 \times 10^{-2}$	146	500
	$4.5 \times 10^{-2}$	188	600
	$5.0 \times 10^{-2}$	220	700

Tabla 3.1. Valores de presión, corriente y temperatura.

Muestra	Vacío (mbar)	Corriente (mA)	Temperatura (° Centígrados)
Esmalte cariado	$6.0 \times 10^{-2}$	22	25
	$4.5 \times 10^{-2}$	35	100
	$5.0 \times 10^{-2}$	54	200
	$4.0 \times 10^{-2}$	87	300
	$3.0 \times 10^{-2}$	115	400
	$3.5 \times 10^{-2}$	147	500
	$4.0 \times 10^{-2}$	178	600
	$5.5 \times 10^{-2}$	238	700
Dentina cariada	$8.0 \times 10^{-2}$	19	25
	$5.5 \times 10^{-2}$	33	100
	$4.5 \times 10^{-2}$	51	200
	$4.0 \times 10^{-2}$	78	300
	$3.5 \times 10^{-2}$	104	400
	$6.5 \times 10^{-2}$	137	500
	$3.0 \times 10^{-2}$	188	600
	$5.0 \times 10^{-2}$	223	700

Tabla 3.1. Valores de presión, corriente y temperatura. Continuación.

### III.2. DIFRACTOGRAMAS RELEVANTES Y SU INTERPRETACIÓN.

Todas las curvas suaves se obtuvieron en el intervalo 30.0 – 35.0 en  $2\theta$ , dado que los picos con intensidades mayores se observaron en ese intervalo.

La línea de referencia observada en las gráficas, corresponde a los valores de la Hidroxiapatita  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$  que están en  $2\theta$  en las posiciones: 31.7, 32.2, 32.9 y 34.0; los picos reportados en las tablas de las 4 muestras son los valores de la muestra analizada.

En general, en las gráficas se observa el corrimiento de los picos conforme aumenta la temperatura, lo cual indica un aumento/disminución de los parámetros de red, esto sugiere la incorporación de componentes iónicas a la red, vía sustitución. Dependiendo del radio iónico, el parámetro de red puede aumentar o disminuir. Es también de esperarse que los iones típicos de la HAP como  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{PO}_4^{+3}$ , sólo podrán sustituirse en la red por otros iones que sean compatibles en carga y radio iónico.

La tabla 3.2. muestra los valores de los radios iónicos de los posibles elementos sustitucionales en la Hidroxiapatita.

Elemento	Carga	Radio iónico
$\text{Ca}^{2+}$	2+	99 pm
$\text{OH}^-$	1-	151 pm
$\text{PO}_4^{3-}$	3-	115 pm
$\text{K}^+$	1+	138 pm
$\text{Na}^+$	1+	102 pm
$\text{Cl}^-$	1-	181 pm
$\text{Mg}^{2+}$	2+	79 pm
$\text{O}^{2-}$	2-	140 pm
$\text{CO}_3^{2-}$	2-	178 pm

**Tabla 3.2. Valores de los radios iónicos de los posibles elementos sustitucionales en la Hidroxiapatita.**

De acuerdo a lo anterior, entonces se encuentran las conocidas sustituciones que ocurren en la celda unidad de la Hidroxiapatita: iones de  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r_{\text{Ca}^{2+}}=99$  pm) por iones de sodio ( $\text{Na}^+$ ) ( $r_{\text{Na}^+}=102$  pm);  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $r_{\text{PO}_4^{3-}} = 115$  pm) por iones carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) ( $r_{\text{CO}_3^{2-}}=178$  pm) y iones magnesio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) ( $r_{\text{Mg}^{2+}}= 79$  pm); y iones hidroxilo  $\text{OH}^-$  ( $r_{\text{OH}^-}=151$  pm) por iones carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) y iones cloro ( $\text{Cl}^-$ ) ( $r_{\text{Cl}^-} = 181$  pm) [25].

### III.2.1. Difractogramas

Las gráficas relativas al esmalte sano se presentan en las figuras 3.2. y 3.6, correspondiendo al difractograma en todo el intervalo de  $2\theta$  y a las curvas suaves en el intervalo  $30.0 - 35.0$  en  $2\theta$ , respectivamente.

Las gráficas relativas al esmalte cariado se presentan en las figuras 3.3. y 3.7, correspondiendo al difractograma en todo el intervalo de  $2\theta$  y a las curvas suaves en el intervalo 30.0 – 35.0 en  $2\theta$ , respectivamente.

Las gráficas relativas a la dentina sana se presentan en las figuras 3.4. y 3.8, correspondiendo al difractograma en todo el intervalo de  $2\theta$  y a las curvas suaves en el intervalo 30.0 – 35.0 en  $2\theta$ , respectivamente.

Las gráficas relativas a la dentina cariada se presentan en las figuras 3.5. y 3.9, correspondiendo al difractograma en todo el intervalo de  $2\theta$  y a las curvas suaves en el intervalo 30.0 – 35.0 en  $2\theta$ , respectivamente.

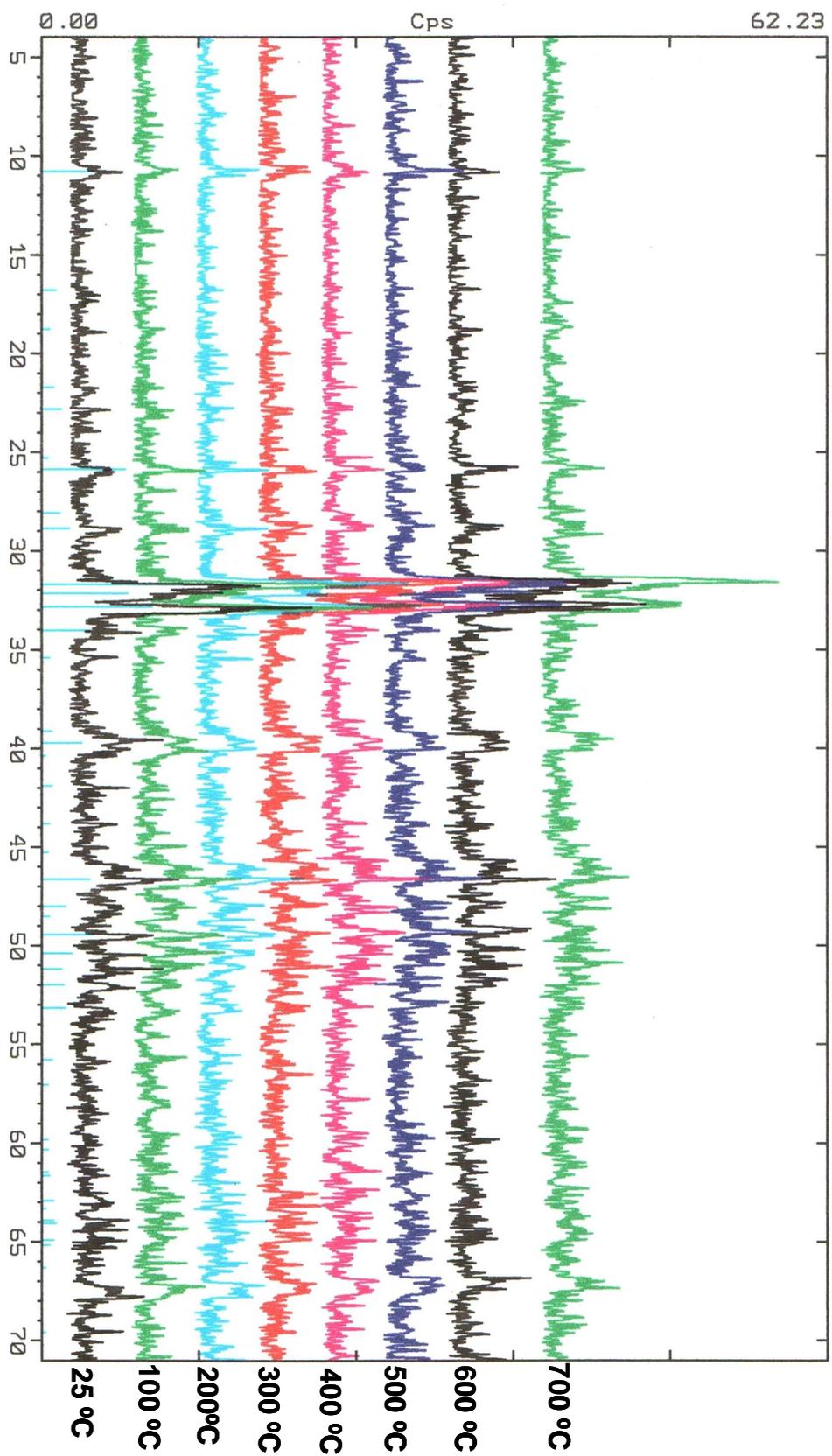


Figura 3.2. Difractograma correspondiente al esmalte sano de 25 a 700 °C.

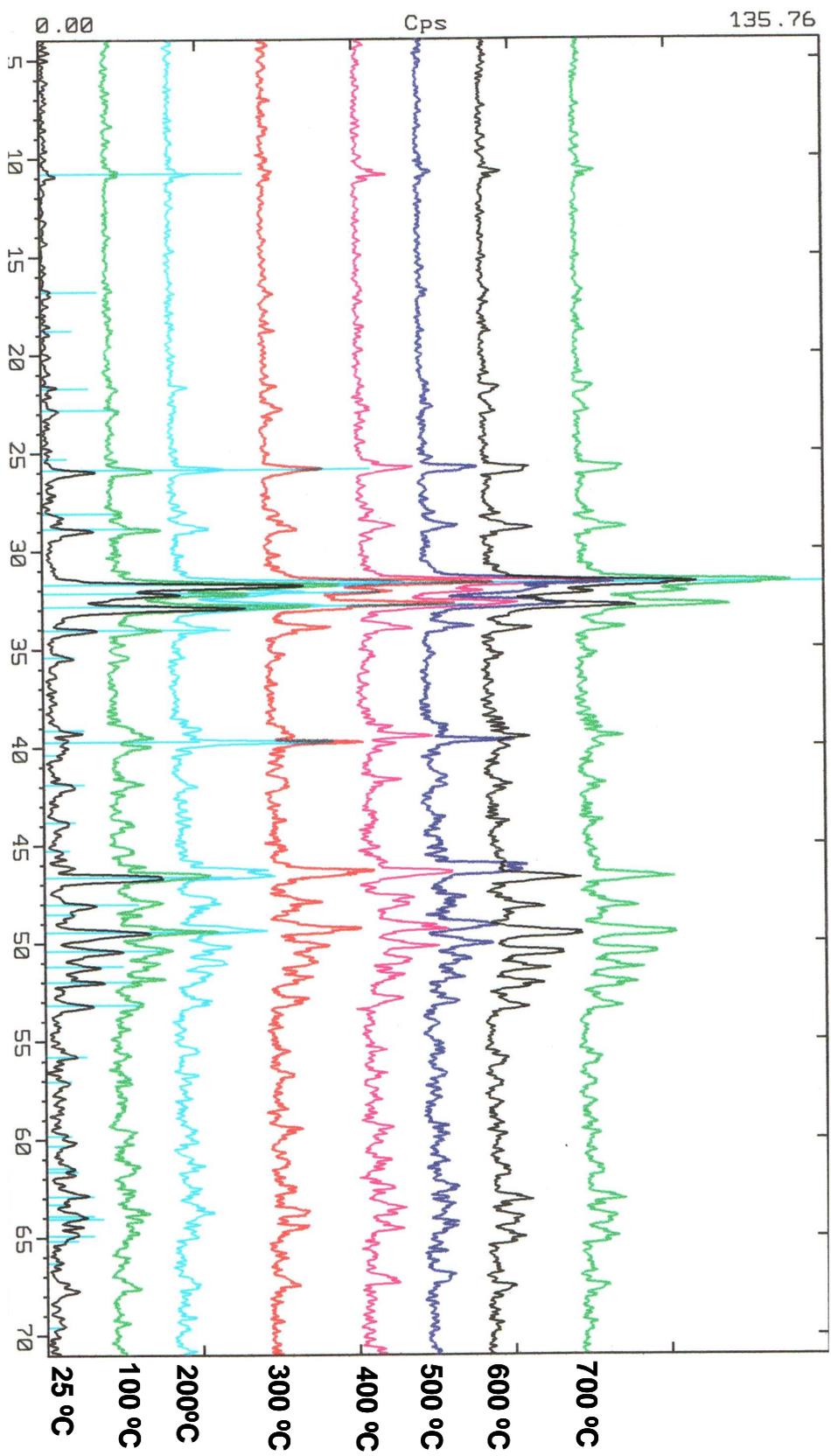


Figura 3.3. Difractograma correspondiente al esmalte cariado de 25 a 700 °C.

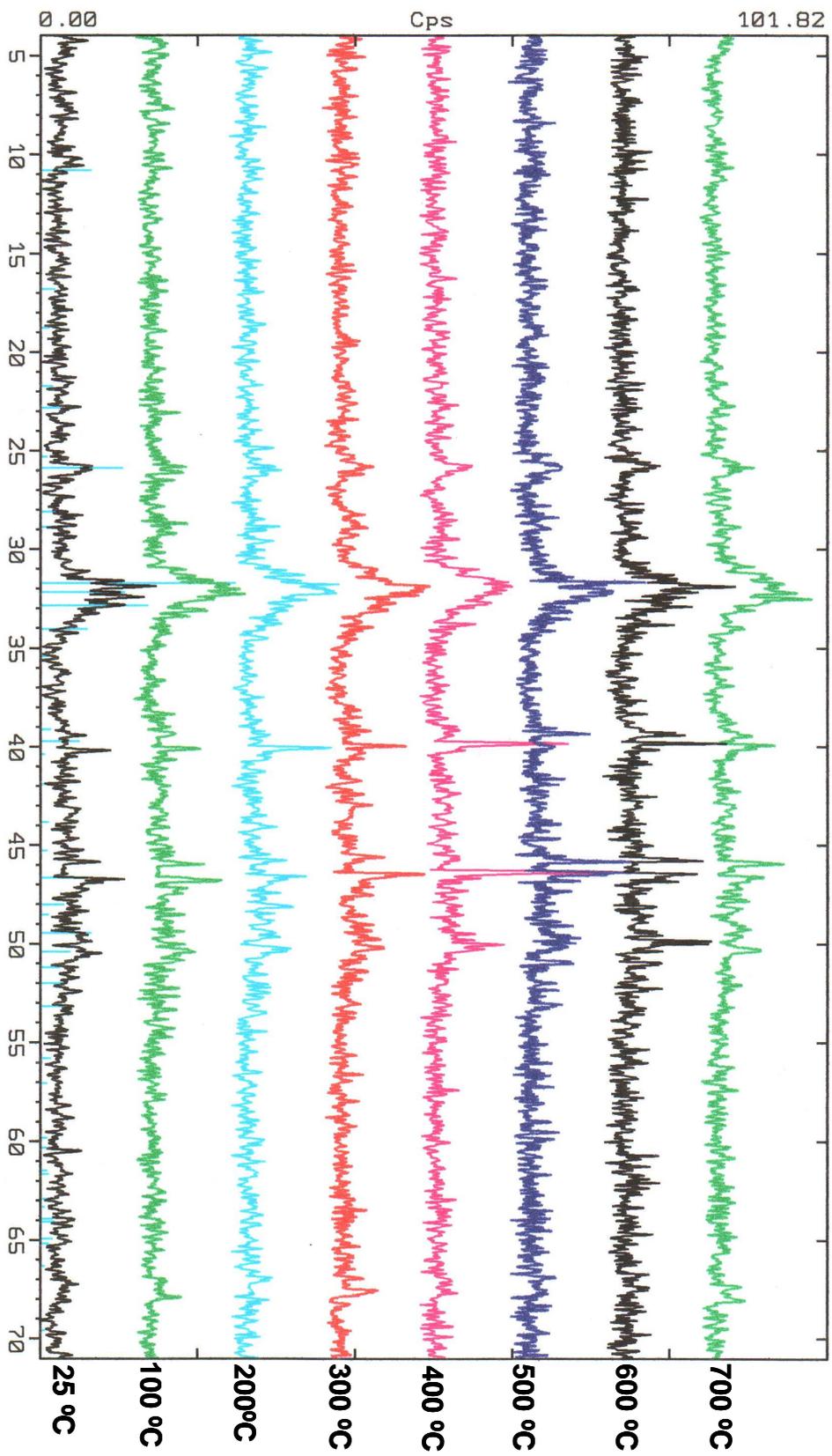


Figura 3.4. Difractograma correspondiente a la dentina sana de 25 a 700 °C.

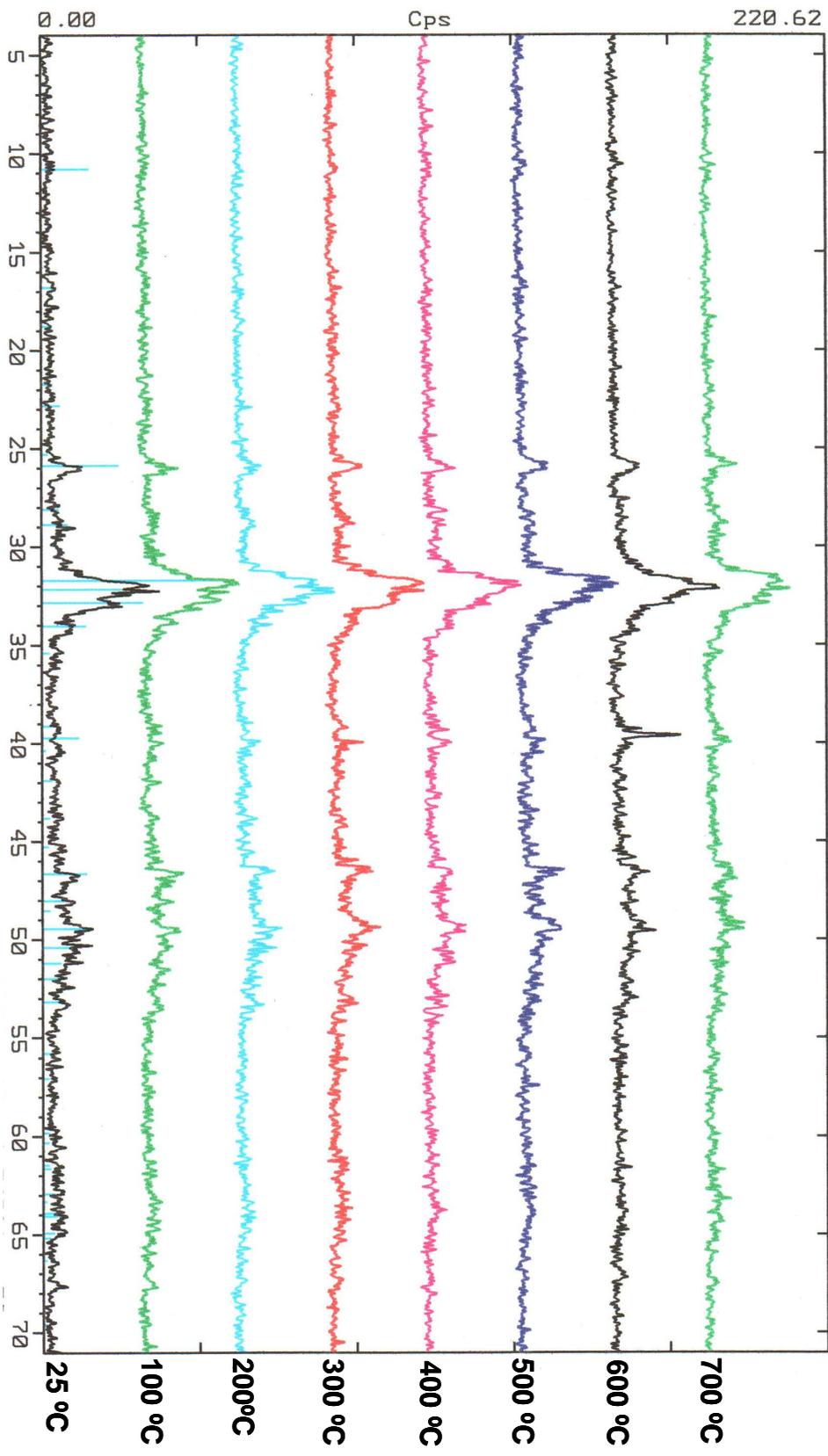


Figura 3.5. Difractograma correspondiente a la dentina cariada de 25 a 700 °C.

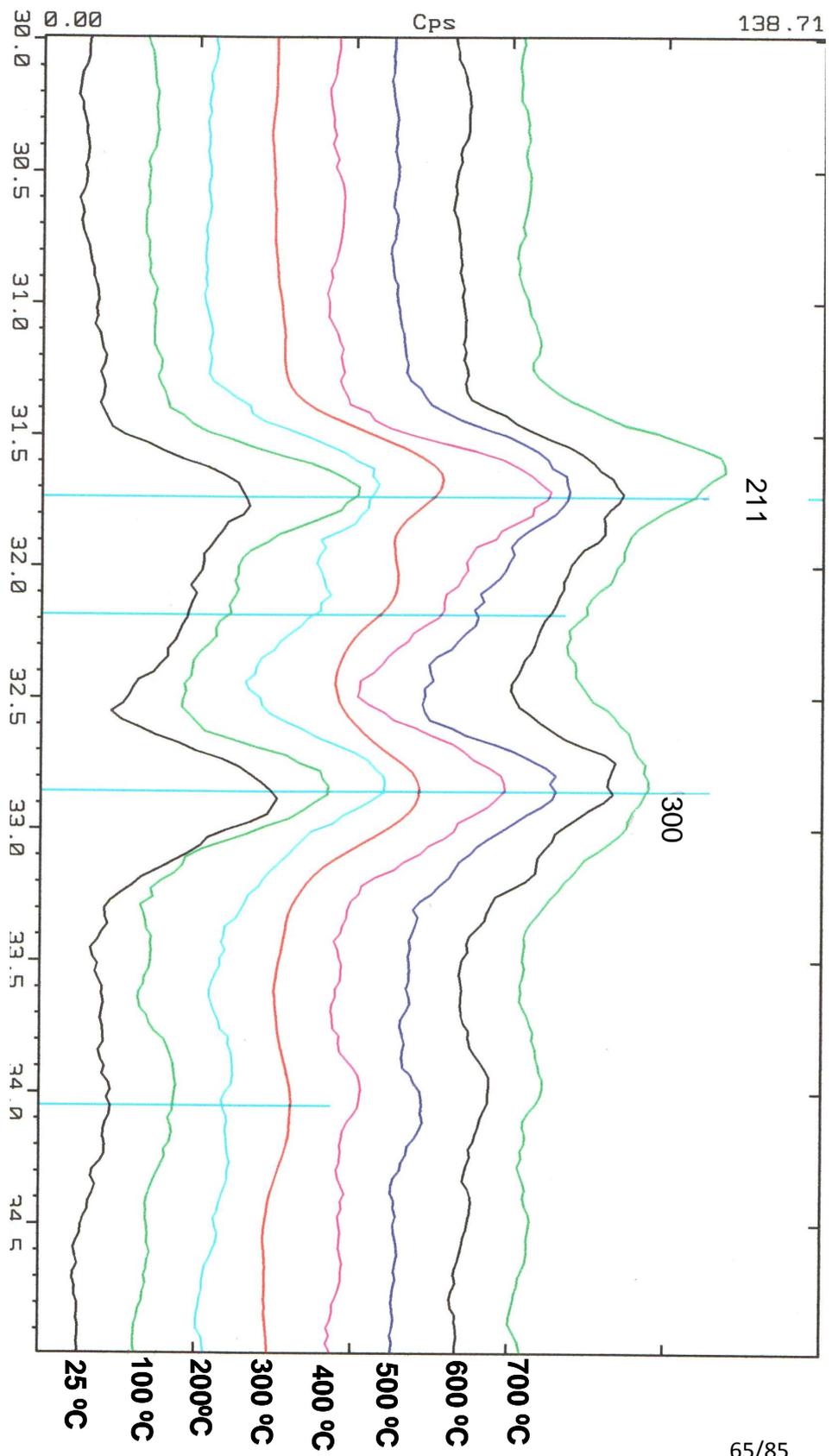


Figura 3.6. Difractograma suave correspondiente al esmalte sano, de 30 a 35 en  $2\theta$ , identificando los parámetros de red.

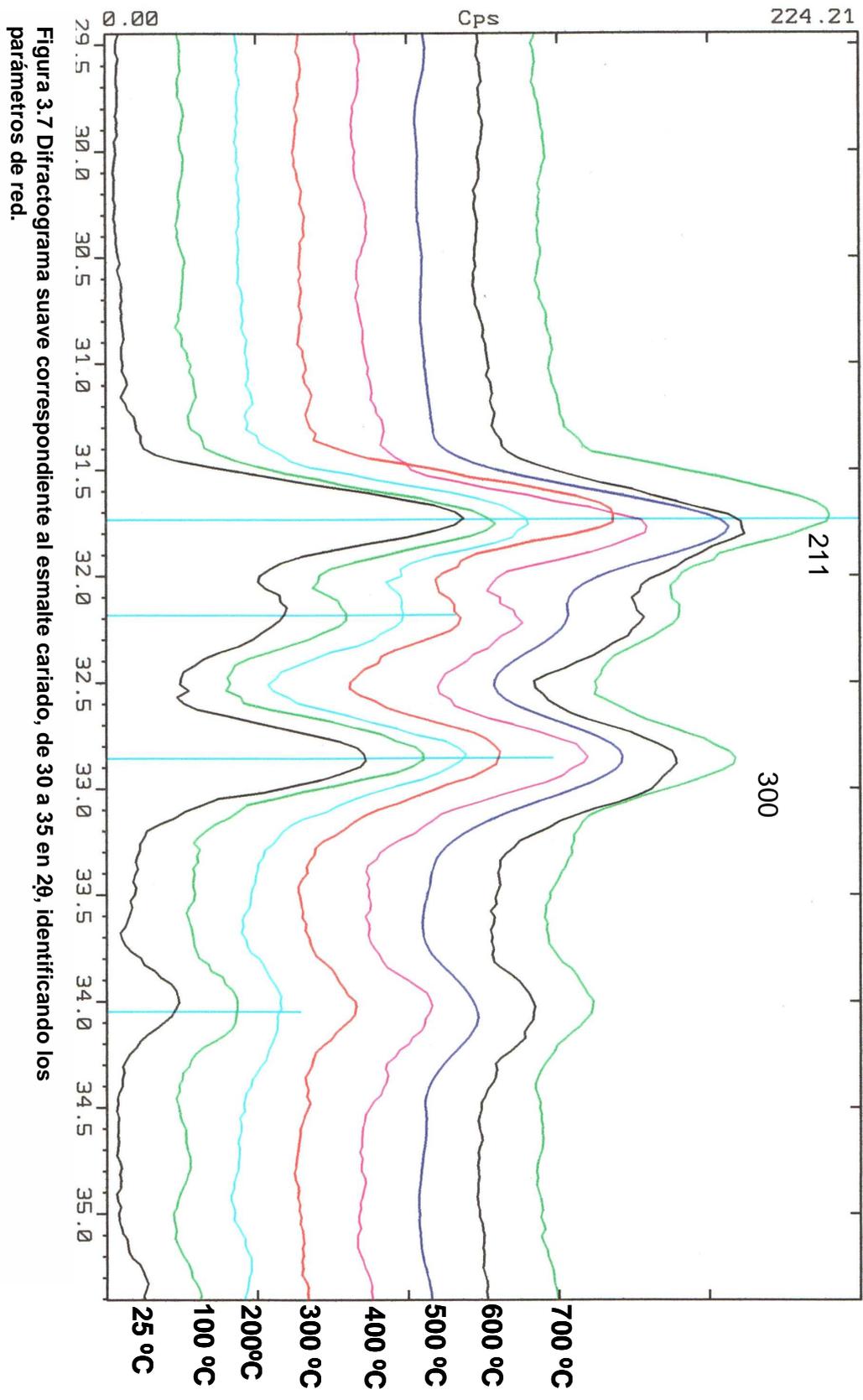


Figura 3.7 Difractograma suave correspondiente al esmalte cariado, de 30 a 35 en 2θ, identificando los parámetros de red.

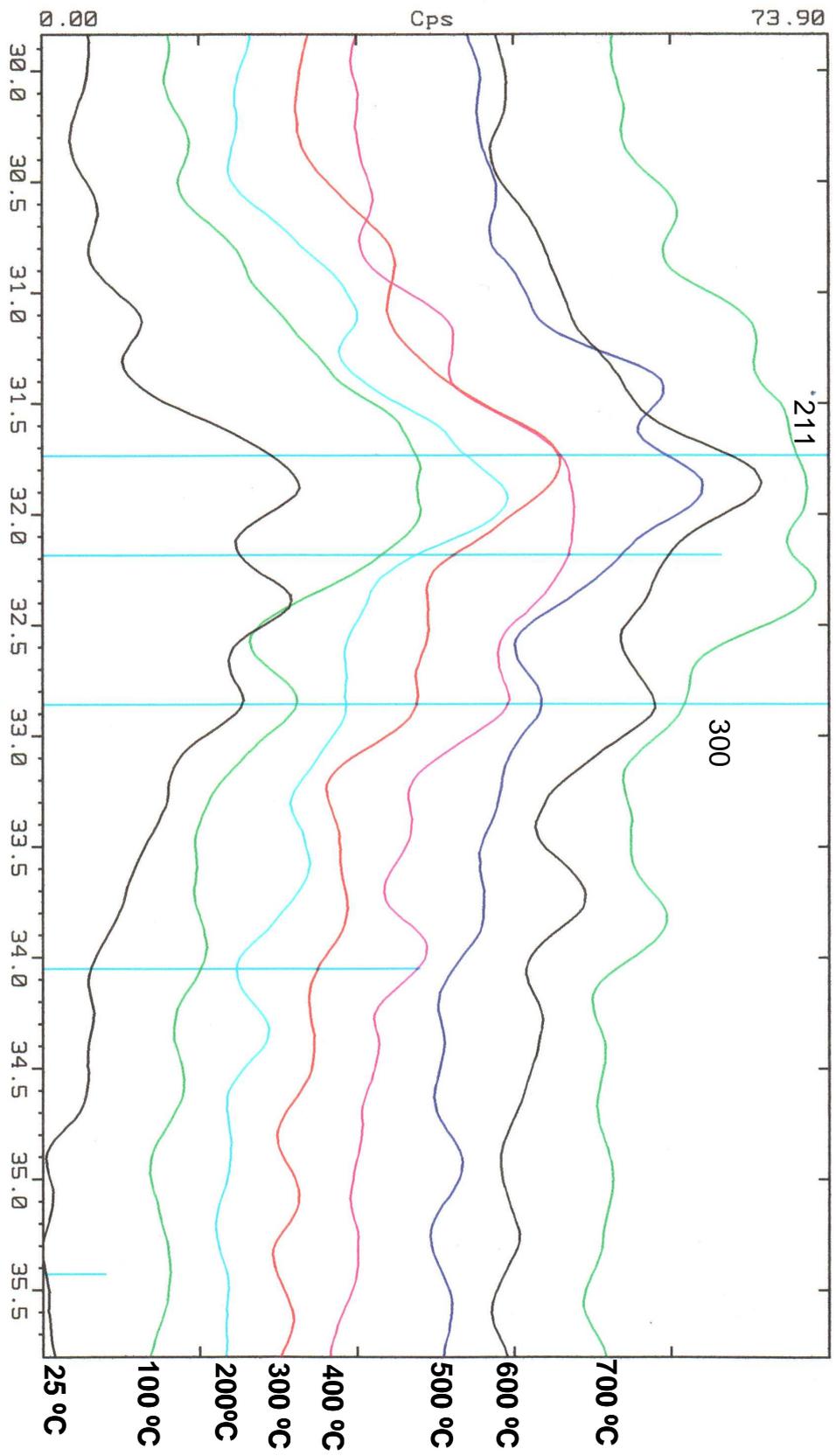


Figura 3.8. Difractograma suave correspondiente a la dentina sana, de 30 a 35 en  $2\theta$ , identificando los parámetros de red.

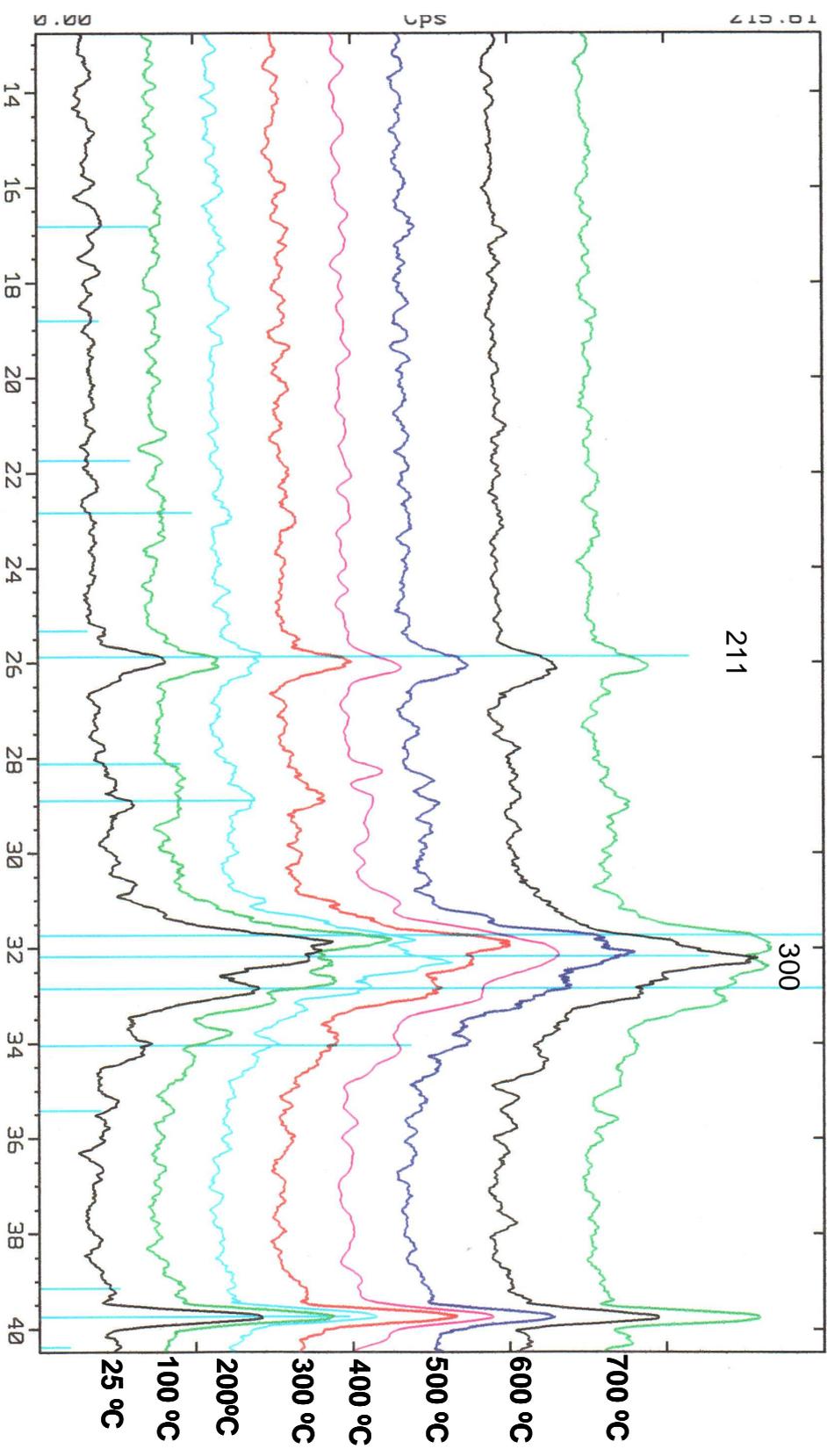


Figura 3.9. Difractograma suave correspondiente a la dentina cariada, de 30 a 35 en  $2\theta$ , identificando los parámetros de red

### III.2.2. Interpretación de los difractogramas presentados.

#### ESMALTE SANO

Respecto a la gráfica 3.2, los valores en  $2\theta$  de los picos referenciados para cada temperatura, se presentan en la tabla 3.3.

Temp. °C	1er pico (2 1 1)	2do. Pico (3 0 0)
25	31.78	32.90
100	31.75	32.85
200	31.70	32.82
300	31.65	32.85
400	31.72	32.82
500	31.70	32.78
600	31.72	32.69
700	31.60	32.82

Tabla 3.3. Posiciones en  $2\theta$  de los picos en la gráfica 3.2., para el esmalte sano.

A la temperatura de 25°C, la posición del primer pico (2 1 1) en 31.78, se encuentra a la derecha del valor de referencia; conforme aumenta la temperatura, el pico se va moviendo hacia la izquierda o derecha oscilando en torno al valor de referencia.

El segundo pico (3 0 0) en 32.90 a 25 °C, se encuentra a la izquierda del valor de referencia; conforme aumenta la temperatura, se va moviendo hacia la izquierda o derecha oscilando en torno al valor de referencia.

## ESMALTE CARIADO

Respecto a la gráfica 3.3, los valores en  $2\theta$  de los picos referenciados para cada temperatura, se presentan en la tabla 3.4.

Temp. °C	1er pico	2o. pico
25	31.85	32.87
100	31.75	32.87
200	31.80	32.86
300	31.75	32.87
400	31.80	32.86
500	31.79	32.87
600	31.85	32.90
700	31.70	32.90

Tabla 3.4. Posiciones en  $2\theta$  de los picos en la gráfica 3.3., para el esmalte cariado.

A la temperatura de 25 °C, la posición del primer pico (2 1 1) en 31.85 se encuentra a la derecha del valor de referencia, lo cual se mantiene al aumentar la temperatura; finalmente a 700 °C disminuye, llegando al valor de referencia.

El segundo pico (3 0 0) en 32.87 está a la derecha del valor de referencia; conforme aumenta la temperatura, se va moviendo hacia la izquierda o derecha en torno al valor de referencia.

## DENTINA SANA

Respecto a la gráfica 3.4, los valores en  $2\theta$  de los picos referenciados, para cada temperatura se presentan en la tabla 3.5.

<b>Temp. (°C)</b>	<b>1er pico</b>	<b>2o. pico</b>
25	31.90	32.40
100	31.92	32.87
200	32.00	32.90
300	31.72	32.85
400	32.05	32.87
500	31.9	32.90
600	31.82	32.90
700	32.00	32.87

**Tabla 3.5. Posiciones en  $2\theta$  de los picos en la gráfica 3.4., para la dentina sana.**

A la temperatura de 25 °C, la posición del primer pico (2 1 1) en 31.90 se encuentra a la derecha del valor de referencia, lo cual se mantiene al aumentar la temperatura; finalmente a 700°C disminuye, llegando al valor de referencia.

El segundo pico (3 0 0) en 32.40 coincide con el valor de referencia; conforme aumenta la temperatura, se va moviendo hacia la izquierda o derecha en torno al valor de referencia.

## DENTINA CARIADA

Respecto a la gráfica 3.5, los valores en  $2\theta$  de los picos referenciados, para cada temperatura, se presentan en la tabla 3.6., así como el aumento/disminución de la distancia interplanar.

Temp. (°C)	1er pico	2o. pico
25	31.9	32.9
100	31.8 se bifurca	33.9
200	31.9	33.5
300	31.8	33.8
400	31.9 se aplana	*
500	31.8	33.2
600	31.9	*
700	*	*

Tabla 3.6. Posiciones en  $2\theta$  de los picos en la gráfica 3.5., para la dentina cariada.

\* no se puede establecer el valor en  $2\theta$

A la temperatura de 25 °C, la posición del primer pico (2 1 1) en 31.8 se encuentra a la derecha del valor de referencia lo cual se mantiene al aumentar la temperatura; finalmente a 700 °C disminuye, llegando al valor de referencia.

El comportamiento de los picos en esta muestra en particular es anómalo; los picos se presentan en algunos intervalos de temperatura, desapareciendo o bifurcándose en el siguiente intervalo.

La dentina cariada difiere del valor de los picos con respecto a estudios *ex situ*.

En general, para las cuatro muestras analizadas, el corrimiento de los picos implica un aumento/disminución del parámetro de red de la celda unitaria, debido al aumento de temperatura que genera la energía necesaria para que se presenten en el material las sustituciones de algunos componentes por impurezas del medio que rodea al cristal. Además, se deriva que el mecanismo podría estar asociado al tamaño de iones que se intercambian, por lo que solo iones compatibles son participantes con componentes de hidroxiapatita.

### III.3. Parámetros de red.

Los parámetros de red de las muestras de hidroxiapatita usando como referencia los valores almacenados en la base de datos PDF "Powder Diffraction File" de la hidroxiapatita con fórmula  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  se obtuvieron, usando las reflexiones para el cálculo (2,1,1) y (3,0,0) para un sistema hexagonal  $a = b = 9.432$  y  $c = 6.881$ , estos valores se muestran en la tabla 3.7, presentada a continuación.

<b>Esmalte Sano. T (°C)</b>	<b>(3,0,0) - a (Å)</b>	<b>(2,1,1) - c (Å)</b>
25	9.430	6.880
100	9.431	6.881
200	9.430	6.886
300	9.432	6.891
400	9.431	6.892
500	9.431	6.892
600	9.431	6.891
700	9.432	6.971
<b>Esmalte cariado</b>		
25	9.431	6.885
100	9.430	6.871
200	9.430	6.871
300	9.431	6.885
400	9.431	6.869
500	9.431	6.869
600	9.430	6.867
700	9.430	6.889
<b>Dentina sana</b>		
25	9.431	6.851
100	9.430	6.875
200	9.430	6.841
300	9.430	6.875
400	9.431	6.866
500	9.431	6.853
600	9.430	6.841
700	9.430	6.851

Tabla 3.7. Parámetros de red para las cuatro muestras, a las temperaturas analizadas.

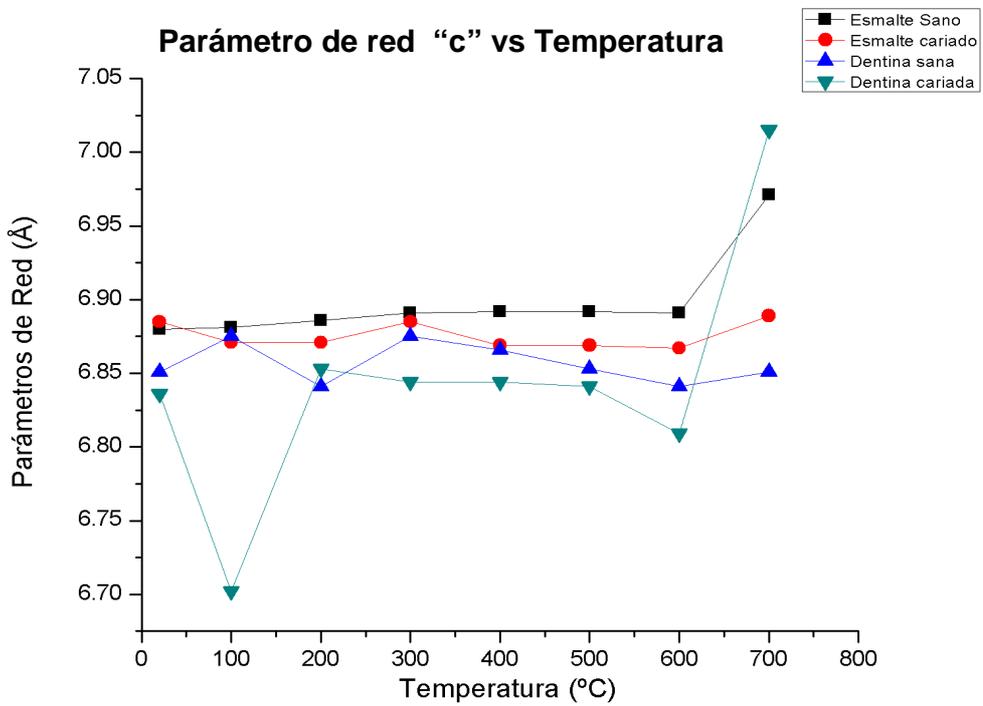
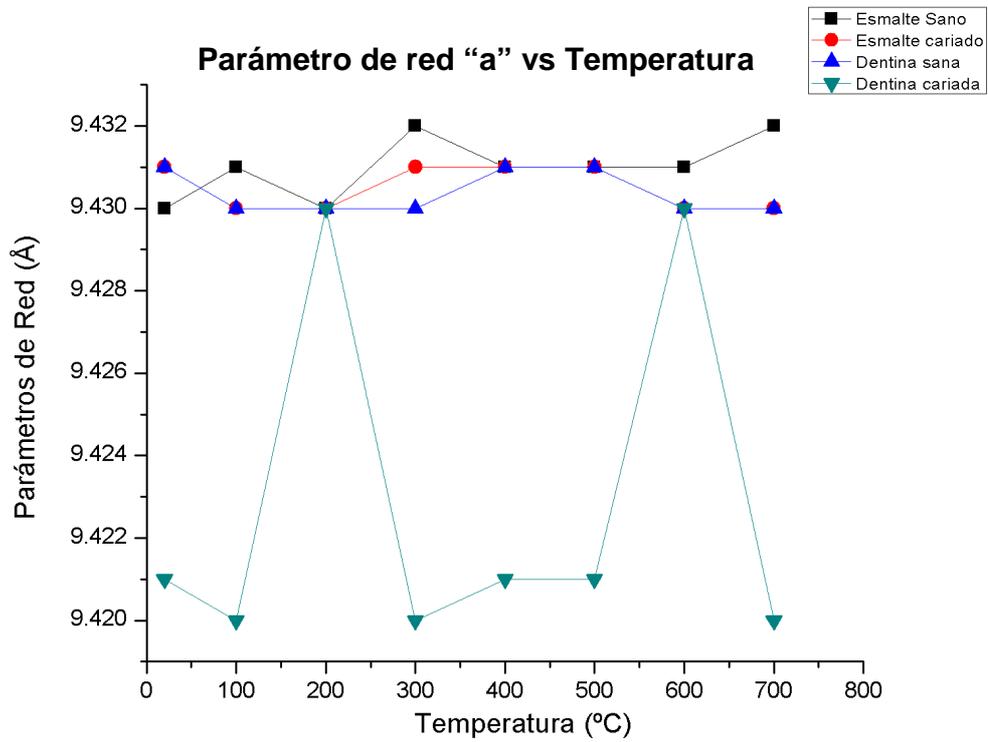
Dentina cariada. T (°C)	(3,0,0) - a (Å)	(2,1,1) - c (Å)
25	9.421	6.836
100	9.420	6.702
200	9.430	6.853
300	9.420	6.844
400	9.421	6.844
500	9.421	6.841
600	9.430	6.809
700	9.420	7.015

Tabla 3.7. Parámetros de red para las cuatro muestras, a las temperaturas analizadas. Continuación.

En las figura 3.10 y 3.11 se presentan los resultados obtenidos de los parámetros de red “a” y “c” y los comparativos con [9], que se obtuvieron al analizar el mismo tipo de muestras considerando un análisis de difracción de Rayos X *ex situ*. Los valores obtenidos para la dentina presentan un comportamiento anómalo, es decir, se desvía de un comportamiento regular.

Los valores obtenidos en el presente trabajo para el parámetro “a” son menores a los encontrados en [9]; la diferencia no es tan significativa tratándose del parámetro “c”, excepto para la dentina cariada que presenta un valor anómalo en especial a la temperatura de 100°C.

**Parámetros de red para las cuatro muestras.**



**Figura 3.10. Gráficas de los parámetros de red "a" y "c" obtenidos en este trabajo.**

Comparativo con los resultados obtenidos en [9].

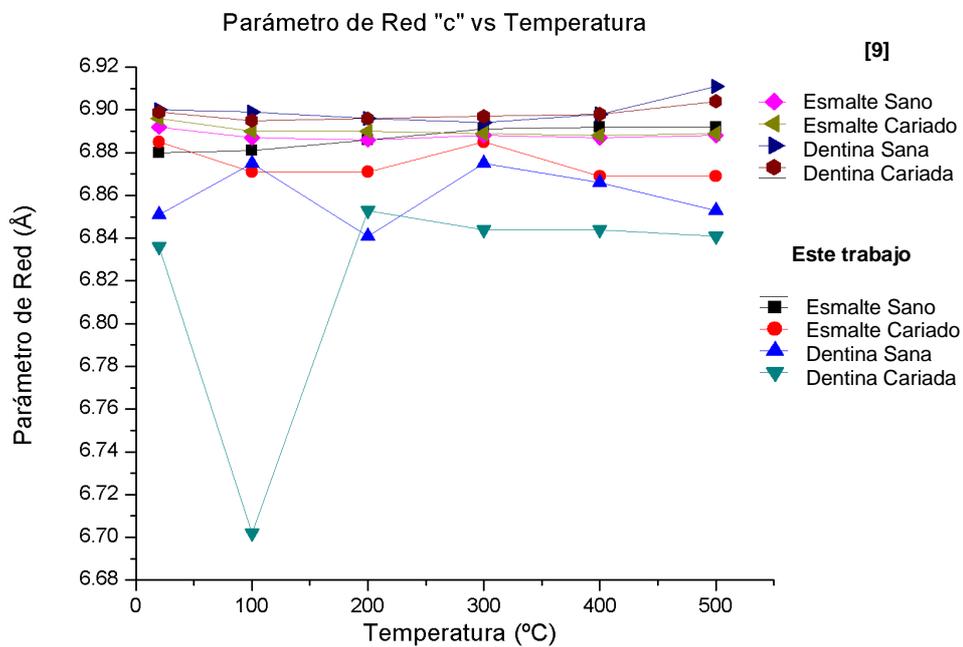
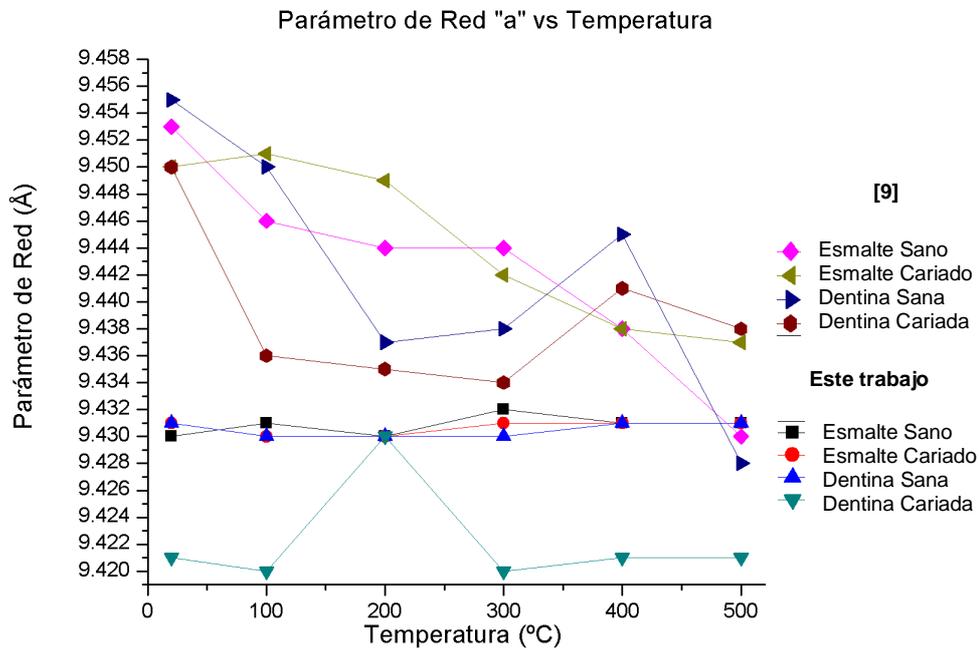


Figura 3.11. Gráficas comparativas de los parámetros de red obtenidos en el presente trabajo y [9], relacionadas con los valores presentados en la tabla 3.8.

<b>ESMALTE SANO</b>						
	parámetro "a"			parámetro "c"		
	Este trabajo	[9]	% dif.	Este trabajo	[9]	% dif.
TA	9.430	9.453	0.243	6.880	6.892	0.174
100°C	9.431	9.446	0.159	6.881	6.887	0.087
200°C	9.430	9.444	0.148	6.886	6.886	0.000
300°C	9.432	9.444	0.127	6.891	6.888	0.044
400°C	9.431	9.438	0.074	6.892	6.887	0.073
500°C	9.431	9.430	0.011	6.892	6.888	0.058

<b>ESMALTE CARIADO</b>						
	parámetro "a"			parámetro "c"		
	Este trabajo	[9]	% dif.	Este trabajo	[9]	% dif.
TA	9.431	9.450	0.201	6.885	6.896	0.160
100°C	9.430	9.451	0.222	6.871	6.890	0.276
200°C	9.430	9.449	0.201	6.871	6.890	0.276
300°C	9.431	9.442	0.117	6.885	6.889	0.058
400°C	9.431	9.438	0.074	6.869	6.888	0.276
500°C	9.431	9.437	0.064	6.869	6.889	0.290

<b>DENTINA SANA</b>						
	parámetro "a"			parámetro "c"		
	Este trabajo	[9]	% dif.	Este trabajo	[9]	% dif.
TA	9.431	9.455	0.254	6.851	6.900	0.710
100°C	9.430	9.450	0.212	6.875	6.899	0.348
200°C	9.430	9.437	0.074	6.841	6.896	0.798
300°C	9.430	9.438	0.085	6.875	6.894	0.276
400°C	9.431	9.445	0.148	6.866	6.898	0.464
500°C	9.431	9.428	0.032	6.853	6.911	0.839

Tabla 3.8. Comparativo de los Parámetros de red entre este trabajo y los referenciados en [9]

DENTINA CARIADA						
	parámetro "a"			parámetro "c"		
	Este trabajo	[9]	% dif.	Este trabajo	[9]	% dif.
TA	9.421	9.450	0.307	6.836	6.899	0.913
100°C	9.420	9.436	0.170	6.702	6.895	2.799
200°C	9.430	9.435	0.053	6.853	6.896	0.624
300°C	9.420	9.434	0.148	6.844	6.897	0.768
400°C	9.421	9.441	0.212	6.844	6.898	0.783
500°C	9.421	9.438	0.180	6.841	6.904	0.913

Tabla 3.8. Comparativo de los Parámetros de red entre este trabajo y los referenciados en [9]. Continuación.

## CAPITULO IV

### DISCUSION DE RESULTADOS

Por medio de la difracción de Rayos X se obtuvieron los patrones de difracción de las 4 muestras analizadas. Los resultados son los difractogramas presentados en el capítulo anterior, los cuales nos sirven para identificar el grado de cristalinidad y sus características cristalográficas (parámetros de red, simetría, etc).

Se midió el ángulo  $2\theta$  entre los picos característicos y se compararon con los planos seleccionados en tablas, con estas comparaciones generalmente dos o tres familias  $\{hkl\}$  se acoplan tanto a las distancias como al ángulo, así conocemos los planos en los que difracta la radiación X; de esta forma se calcularon los parámetros de red.

Los resultados de los parámetros de red obtenidos (Tabla 3.7.), denotan un ligero corrimiento de la posición de los picos correspondientes a los planos (211) y (300) con respecto a la temperatura, lo cual es indicativo de un aumento/disminución del parámetro de red de la celda unitaria.

La figura 3.10, presenta las gráficas de los parámetros de red obtenidos en el presente trabajo. Se observa el comportamiento anómalo de la dentina cariada a la temperatura de 100 °C; La figura 3.11, presenta el comparativo de los parámetros de red obtenidos en el presente trabajo y los obtenidos en trabajos previos; en el caso del esmalte sano y el esmalte cariado, los parámetros de red obtenidos presentan un diferencia menor al 0.3% con respecto a los obtenidos en

la referencia [9]; para el caso de la dentina cariada se presenta una diferencia del 3.0 %, principalmente a la temperatura de 100 °C.

La muestra que presentó la mayor variación fue la dentina al ser comparada con el esmalte. Entre los dos tipos de dentina analizada, la que presentó mayor variación fue la dentina cariada.

## CONCLUSIONES

En relación con la comparación de los resultados obtenidos *in situ* y los resultados derivados de los experimentos *ex-situ*, se observa que tienen en general un comportamiento similar, excepto para el caso careado de la dentina. En este caso se observa una variación anómala en función de la temperatura y se requieren más mediciones para su interpretación.

Por lo anterior, se puede concluir que la variación de los parámetros de red de la HAP, está asociada a las sustituciones de algunos componentes por impurezas del medio que rodea al cristal y su incorporación está asistida por energía térmica suministrada durante el calentamiento. Además, se deriva que el mecanismo podría estar asociado al tamaño de iones que se intercambian, por lo que solo iones compatibles en carga y radio iónico, son participantes con componentes de HAP.

En estudios previos y en el presente se tienen variaciones de los parámetros de red *a* y *c*, mostrando sustituciones de componentes de la HAP por impurezas del medio. Al parecer solo ciertos iones pueden ser inducidos para cambiar "*a*"  $\text{CO}_3$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Sr}$  y otros  $\text{Na}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Mn}$  y  $\text{Sn}$  para cambiar "*c*". Una causa muy probable es que el tamaño de radios atómicos deberán ser comparables entre el sustituto y el sustitucional. Desde luego que el efecto térmico sobre la red está asociado con la transferencia de energía para producir el desplazamiento correspondiente ya que a temperatura ambiente dicho efecto es menos probable, y tendría que ver con efectos químicos reactivos.

Se sabe que la hidroxiapatita natural es deficiente en Calcio y rica en Carbono, por lo que es factible que se den las sustituciones de  $\text{CO}_3^{2-}$  por  $\text{PO}_4^{3-}$ [22] y es a estas sustituciones a las que atribuimos el aumento/disminución de los parámetros de red obtenidos en el presente trabajo.

## BIBLIOGRAFIA.

1. Marisol Reyes Reyes. Tesis para obtener el grado de Maestría en Ciencias con Especialidad en Ciencias de Materiales. Estudio Cristalográfico del Esmalte Dental Humano por Microscopía Electrónica, Difracción Electrónica y de Haz Convergente. UNAM.
2. De Bruijn JD, Bovell YP and Van Blitterswijk CA 1994 Biomaterials 15 543-550.
3. KAY, M.I., Young, R.A., Crystal Structure of Hydroxyapatite
4. J.I. Goldstein. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. N.Y. Plenum Press, 1984.
5. Aragón Vera J.L. Notas: Fundamentos de Cristalografía, Sociedad Mexicana de Cristalografía A.C., México 1999.
6. Williams D.F., Carter C.B. Transmission Electron Microscopy, Vol II., Plenum Press, New York and London, 1996.
7. Banhart, F., 1994, Phil. Mag. Lett., 69, 45; Phys. Rev., 52. 5156.
8. Zhou, J., Zhang., X., Chen, J., Zeng, S., and Groot: High temperature characteristics of synthetic hydroxyapatite, J. Mater In Medicine, 4, 83, 1993.
9. Gaby E. Tiznado-Orozco, R. García-García and J. Reyes-Gasga, "Structural And Thermal Behavior Of Hydroxyapatite In Cariuos And Sound Powders Of Human Tooth Enamel And Dentine".
10. Gabriela Gómez Gasga. Tesis para obtener el grado de Maestría en Ciencias con Especialidad en Ciencias de Materiales. Síntesis y Caracterización de Hidroxiapatita. IPN.
11. F. Banhart. Laplacian Growth of Amorphous Carbon Filaments in a non-diffusion-Limited Experiment. Phy. Rev. E. Vol. 52, No.

12. R. A. Young, Elliot, J.C., Atomic-Scale Bases for Several Properties of Apatites, (Arch. Orl Biol., Pergamon Press Ltd., Gt. Britain, 1966), Vol. , pp. 699-707.
13. C. Giacovazzo, H.L. Monaco, G. Artioli, D. Viterbo, G. Ferraris, G. Gilli, G. Zanotti, and M. Catti. Fundamentals of Crystallography. Second Edition.
14. Cullity, B.D. , Stock, S.R. Elements of X-Ray diffraction.
15. Reyes-Gasga, J., García, G.R., Vargas-Ulloa, L., In situ Observations of fractal structures and Electrical Conductivity in Human Tooth Enamel, (Philosophical Magazine A.M., 1997), vol. 75,4, 1023-1040.
16. Reyes-Gasga, J., Reyes-Reyes, M., García, G.R., TEM Observance and Analysis of the (000l),  $l = 2n+1$ , Forbidden Reflections in Synthetic and Biological Hydroxyapatites, (Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 2000), 599.
17. Fabiana Oliva, hidroxiapatitas e hidroxiapatitas sustituidas
18. Ma. Luisa Ramón García, Introducción al Método Rietveld.
19. R. A. Young, The Rietveld Method, Internacional Union Crystallography, Oxford. Science Publications, 1995.
20. Zavgorodniy AV, Rohanizadeh R, Bulcock S and Swain MV 2008 Acta Biomaterialia 4 1427-1439.
21. Porter AE, Nalla RK, Minor A, Jinschek JR, Kisielowski C and Radmilovic VA 2005 Biomaterials 26 7650-7660.
22. Rodriguez-Carbajal J 1993 Physica B 192 55-69.
23. Marshall GW, Marshall SJ, Kinney JH and Balooch M 1997 J. Dent. Res 78 1326-1335.
24. <http://www.unioviado.es/qcg/DetEst/Tema2-AAP.pdf>