

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICAS
ESCUELA DE QUÍMICA



TRABAJO DE GRADUACIÓN

**“SINTESIS DE HIDROXIAPATITA POR LOS MÉTODOS DE
PRECIPITACIÓN, ESTADO SÓLIDO, MEDIANTE CALENTAMIENTO
CLÁSICO Y MICROONDAS”**

PRESENTADO POR:

BANLLY LICCENIA CHAVARRÍA CASTELLANOS
MARGOTH MIRANDA JIMÉNEZ

PARA OPTAR AL TITULO DE:
LICENCIADA EN CIENCIAS QUÍMICAS

CIUDAD UNIVERSITARIA, SAN SALVADOR

ABRIL 2010

AUTORIDADES DE LA UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

RECTOR:

MÁSTER RUFINO ANTONIO QUEZADA SÁNCHEZ

VICERECTOR ACADEMICO:

MÁSTER: MIGUEL ÁNGEL PÉREZ RAMOS

FISCAL GENERAL:

DOCTOR: RÉNE MADECADEL PERLA JIMÉNEZ

AUTORIDADES DE LA FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICAS

DECANO:

DOCTOR RAFAEL ANTONIO GÓMEZ ESCOTO

VICE DECANA

MSD. MARTA NOEMÍ MARTÍNEZ

SECRETARIA:

LICENCIADA MARIA TRINIDAD TRIGUEROS DE CASTRO

DIRECTOR DE LA ESCUELA DE QUIMICA

LICENCIADO JOSÉ ALFREDO DÍAZ

BANLLY LICCENIA CHAVARRÍA CASTELLANOS

MARGOTH MIRANDA JIMÉNEZ

**“SINTESIS DE HIDROXIAPATITA POR LOS MÉTODOS DE
PRECIPITACIÓN, ESTADO SÓLIDO, MEDIANTE CALENTAMIENTO
CLÁSICO Y MICROONDAS”**

ASESORES DE TESIS:

Lic. CARMEN ELENA ARÍAS RIVAS

Lic. JOSÉ ALFREDO DÍAZ

AGRADECIMIENTOS

Doy gracias a Dios por haberme dado la vida y darme fortaleza de vencer todos los obstáculos que se me presentaron en esta etapa de mi vida y así poder finalizar con éxito.

A mis asesores Licda. Carmen Elena Arias Rivas y Lic. José Alfredo Díaz, por su dedicación y el aporte de sus conocimientos en esta investigación. A los maestros, colaboradores, personal administrativo y de laboratorios de la Escuela de Química por todos los conocimientos brindados en la formación de mi carrera y su colaboración incondicional. Agradecimientos extensivos al laboratorio de microscopia electrónica de barrido del instituto de investigación científica de la universidad de El Salvador.

LAGEO, Ing. Arturo Quezada y Lic. Elizabeth de Henríquez.

A la Facultad Agronomía y a la Escuela de Ingeniería Química que nos apoyaron con sus equipos para la realización de este trabajo.

Al proyecto de investigación de síntesis orgánicas soportadas y asistidas por microondas de la Escuela de Química.

Laboratorio de polímeros de la Escuela de Química.

A mis padres Irma y Antonio por su apoyo incondicional; mis hermanas Jhana y Carol, mi hermano René que siempre estuvo para darme ánimos de seguir, mantener mi esfuerzo y culminar.

A mi compañera de tesis Margoth, que juntas hemos llevado a feliz término este proyecto, superando tantas dificultades, aprendiendo a entendernos y apoyarnos logrando formar un equipo de trabajo eficiente.

Con especial agradecimiento a mi esposo Luis Gregorio Herrera, por brindarme toda su confianza, comprensión, paciencia e incondicional apoyo para llegar a mi meta, a mis dos hijos Rodrigo y Valery que han sido mi fuente de inspiración y superación. confiando en mí.

Banlly Liccena Chavarría Castellanos

AGRADECIMIENTOS

Doy gracias a Dios por llenarme de paciencia y fortaleza de poder culminar mis objetivos, a mi familia que con sus enseñanzas, camino y ejemplo me han ayudado y guiado siempre.

Por último, mis agradecimiento a mi compañera de tesis, asesores jurado y todos los docentes que incondicional mente me han brindado su amistad y confianza.

Quiero hacer una mención especial a mi padre y a Lic. Aracelí Torres Carballo que descanse. En Paz y a la Dra. Carmen Elizabeth de Navarrete por sus enseñanzas y consejos durante mi carrera.

Al Lic. Oswaldo Napoleón Martínez por su colaboración oportuna.

Agradeciéndoles a la Facultad de Ingeniería, Agronomía, CENSALUD y LAGEO que fueron parte indispensable para la culminación de este trabajo.

MARGOTH MIRANDA JIMÉNEZ



INDICE DE CONTENIDO

INTRODUCCIÒN.....	1
OBJETIVOS.....	2
FUNDAMENTOTEORICO.....	3
PARTE EXPERIMENTAL.....	25
RESULTADOS.....	27
CONCLUSIÓN.....	42
RECOMENDACIONES.....	44
BIBLIOGRAFIA.....	45



APÉNDICE

RESULTADOS PREVIOS	47
EQUIPO UTILIZADO PARA ANÁLISIS.....	68

INTRODUCCIÓN



INTRODUCCION

La hidroxiapatita es considerada como un biomaterial por que este imita al tejido óseo, en tamaño, forma, consistencia y funcionamiento, no provoca infecciones ni causa respuesta de rechazo; debiendo ser tolerado permanentemente por el organismo receptor, en otras palabras, debe ser biocompatible, se han desarrollado diversos materiales utilizados para este fin de origen natural o sintética los cuales pueden ser biodegradable y no biodegradable y también cuentan con ventajas y desventaja.

Es considerado como el principal componente inorgánico del esqueleto y de los dientes de la mayoría de los vertebrados la hidroxiapatita es prácticamente el único material que no forma una reacción de rechazo al ser implantado en el tejido óseo viviente, de ahí el gran interés despertado por las cerámicas y otros material a base de este biomaterial como objeto implantológico.

Se han desarrollado diversas investigaciones con vista a mejorar los métodos de de síntesis. En este trabajo se obtuvo hidroxiapatita partiendo de: Nitrato de calcio tetrahidratado $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1M Fosfato diácido de amonio $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 0.67M y como basificador Hidróxido de amonio NH_4OH se sintetizó por los métodos precipitación y en el estado sólido ambos se le aplicó calentamiento clásico y microondas.



OBJETIVO GENERAL

Sintetizar la hidroxiapatita por los métodos de Precipitación y estado sólido mediante calentamiento clásico y microondas

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- I. Obtener la Hidroxiapatita por el método de precipitación mediante calentamiento clásico y microondas
- II. Obtener la Hidroxiapatita por el método en estado sólido mediante calentamiento clásico y microondas.
- III. Comparar los métodos de síntesis ensayados, para seleccionar el más ventajoso en cuanto a tiempo de reacción y rendimiento.
- IV. Caracterización de reactivos y productos mediante las técnicas de Espectroscopia Infrarroja, difracción de rayos x y análisis térmico.

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA



1. FUNDAMENTOS TEORICO

1.1. MÉTODOS CLÁSICOS DE OBTENCIÓN DE HIDROXIAPATITA.

La hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, es el principal constituyente inorgánico de los tejidos óseo y dental. Por este motivo, ha sido empleada como biomaterial o como uno de los componentes de biomateriales, compuestos destinados a reparaciones o sustituciones óseas. Estas mantienen su estructura dentro de un amplio intervalo de composiciones no estequiométricas: pueden ser deficientes en calcio o hidroxilo y pueden tener iones extraños substituyendo parcialmente el calcio, el fosfato o el hidroxilo en su retículo cristalino. Además, los átomos que componen la red cristalina pueden estar dispuestos de forma imperfecta, es decir, la hidroxiapatita puede presentar cristalinidad variable. Cuando se encuentra en forma de partículas o granulado, la superficie de los cristales de ésta contribuye de forma significativa a determinar las propiedades, e biológicas, del material. Así, el término "hidroxiapatita" comprende en realidad una clase de compuestos con gran variabilidad en sus propiedades fisicoquímicas y morfológicas. Las propiedades sirven de guía para el diseño de biomateriales (aún cuando el desempeño real de un biomaterial solo puede comprobarse mediante costosos y tediosos protocolos que incluyen ensayos. "in vitro" e "in vivo" en modelos animales y clínicos). Por ejemplo, una hidroxiapatita pobremente cristalizada y deficiente en calcio tiene una solubilidad mayor que otra bien

Por otro lado, las fluorapatitas, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, presentan menor solubilidad que las hidroxiapatitas, y por tanto son más estables en el organismo.

Los cristales nanométricos de hidroxiapatita presentan una alta reactividad y frecuentemente interactúan con los tejidos a su alrededor de forma distinta a la de los cristales micrométricos.

La variabilidad en composición, cristalinidad y morfológica afectan la solubilidad y reactividad de la hidroxiapatita. Consecuentemente, dependiendo de las condiciones de síntesis, al ser implantada, la hidroxiapatita puede permanecer estable o ser reabsorbida, ser inerte o enlazarse a los tejidos adyacentes, etc.

Además de la hidroxiapatita, existen otros fosfatos de calcio que también son biocompatibles y pueden emplearse en la fabricación de biomateriales. Ellos amplían el espectro de propiedades del material en relación al que podría obtenerse simplemente con la variabilidad de las hidroxiapatitas. Los fosfatos de calcio más importantes en este contexto son el fosfato de calcio amorfo, ACP; los fosfatos tricálcicos, α - y β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; los fosfatos bicálcicos dihidratado, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, y anhidro, CaHPO_4 ; el fosfato octacálcico, $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, y el pirofosfato de Calcio, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

1.1. 1. HIDROXIAPATITA POR PRECIPITACIÓN.

Los métodos basados en la precipitación de la hidroxiapatita consisten básicamente en mezclar fuentes de iones calcio y fosfato en un medio acuoso conveniente. La fuente de calcio y de fosfato que se muestran en la tabla 1.

Fuentes de calcio	Fuentes de fosfato	Agentes basificadores
CaCl ₂	(NH ₄) ₂ HPO ₄	NH ₄ OH
Ca(NO ₃) ₂	NH ₄ H ₂ PO ₄	NaOH
CaCO ₃	K ₂ HPO ₄	KOH
Ca(CH ₃ COO) ₂	K ₂ HPO ₄	NH ₃
CaCO ₃	Na ₂ HPO ₄	
CaSO ₄ ·2H ₂ O	NaH ₂ PO ₄	

Tabla 1. Fuentes de fosfato y calcio

La regla de Ostwald.

Esta regla permite predecir que, compuestos se formarán en determinadas condiciones del proceso. Según esta regla, la primera fase que se forma será aquella de mayor solubilidad, esa fase se transforma seguidamente por disolución y recristalización en las fases menos solubles. La fase finalmente obtenida es el compuesto menos soluble.

La consecuencia de esta regla, prevista teóricamente y confirmada experimentalmente para los fosfatos de calcio (van Kemenade y de Bruyn, 1987), es que para valores de pH superiores a 7, la primera fase a cristalizar es el ACP, que se convierte lentamente en hidroxiapatita. Para valores de pH entre 5 y 7 puede ocurrir también la formación de precursores como el fosfato octacálcico y el fosfato

bicálcico. De esta forma, se han propuesto diversos procesos de producción de hidroxiapatita, que se basan en la mezcla de los reaccionantes a valores de pH elevados y el empleo de tiempos de envejecimiento prolongados, necesarios para la conversión de la fase precursora inicialmente precipitada (generalmente ACP) en hidroxiapatita. La cristalinidad de los materiales obtenidos por precipitación es típicamente inferior a la de materiales obtenidos por vía hidrotérmica o térmica. El CO_2 presente en el aire atmosférico es absorbido por las soluciones acuosas alcalinas en forma de ion CO_3^{2-} y acaba incorporándose a la hidroxiapatita, bien en sustitución de los iones PO_4^{3-} o de los iones OH^- del retículo de Hidroxiapatita. Esta incorporación se minimiza, pero no se evita totalmente, burbujeando nitrógeno gaseoso durante la reacción de síntesis.

El proceso de precipitación se lleva a cabo en régimen semi-continuo, es decir, por adición lenta de los reaccionantes para evitar variaciones drásticas en las condiciones de reacción.

1.1.2. HIDROXIAPATITA POR VÍA TÉRMICA.

la obtención de hidroxiapatita via térmica se basa en hacer reaccionar los reactivos en estado sólido a alta temperatura en una mezcla de compuestos de calcio y fosfato tal que la relación Ca/P de la mezcla corresponda con el valor teórico de 1,67. Pequeñas desviaciones de esta relación en la mezcla de reacción conducen a la obtención de una mezcla de hidroxiapatita y otros compuestos.

Las reacciones en estado sólido generalmente son controladas por procesos difusivos sólido-sólido. A temperatura ambiente la

La velocidad de tales procesos es casi nula, sin embargo las altas temperaturas los favorecen considerablemente debido al aumento de la movilidad atómica. De la misma forma es necesario un contacto estrecho entre la superficie de las partículas de los sólidos reaccionantes que permita la interdifusión atómica. Para lograr un buen grado de conversión es imprescindible además, lograr una distribución homogénea de los reaccionantes en la mezcla de reacción.

Las hidroxiapatitas obtenidas por vía térmica se caracterizan por su alta cristalinidad, estequiometría regulable, y baja solubilidad. Le Geros (1967) reporta la reacción del CaHPO_4 o del $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como una vía efectiva para la obtención de hidroxiapatita estequiométrica. Sustituyendo los reaccionantes total o parcialmente por los compuestos apropiados se pueden preparar además una serie de hidroxiapatitas sustituidas (Sr^{2+} por Ca^{2+} ; F^- o Cl^- por OH^-). Lehr y col. (1967) emplearon la reacción entre el CaCO_3 y el $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en una relación Ca/P de 1,67 a 1200 °C, con resultados similares a los reportados por LeGeros (1967).

1.1.3. HIDROXIAPATITAS SUBSTITUIDAS

La hidroxiapatita admite sustitución isomórfica de una gran variedad de iones en su estructura. Un compuesto apatítico con la fórmula genérica MaXbYc puede sufrir sustituciones parciales en las tres posiciones, X, Y e Z. Las sustituciones totales solo son posibles para algunos elementos. Las hidroxiapatitas no estequiométricas resultan de una combinación de deficiencia en Calcio, incorporación parcial de HPO_4^{2-} y H_2O , y se representan por la fórmula química $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}(n\text{H}_2\text{O})$ donde $0 < x < 1$ y $0 < n < 2,5$.

Los iones bivalentes Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} pueden substituir totalmente al Ca^{2+} . Los iones monovalentes como el Na^+ y el K^+ , así como los trivalentes como el Al^{3+} , apenas entran parcialmente en la estructura de la hidroxiapatita. El grupo PO_4^{3-} es substituido parcialmente por AsO_4^{3-} , CO_3^{2-} , VO_4^{3-} e SO_4^{2-} , mientras que el OH^- cede lugar al CO_3^{2-} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- . Se puede obtener fluorapatita y cloroapatita puras y con alta cristalinidad mediante reacción en estado sólido de cantidades estequiométricas de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ y, respectivamente, CaF_2 y CaCl_2 , a temperaturas entre 1100 y 1300°C y tiempos de reacción de 1 a 4 horas, en atmósfera exenta de humedad. Alternativamente, se pueden tratar CaHPO_4 , $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sólidos con soluciones conteniendo carbonato.

1.1.4. OTROS FOSFATOS DE CALCIO.

La mayor parte de los fosfatos de calcio pueden ser preparados por vía húmeda, seleccionándose condiciones adecuadas de concentración, temperatura y pH.

El fosfato de calcio amorfo puede ser obtenido a partir de soluciones concentradas de calcio y fosfato, a valores de pH alcalinos, con adición rápida de los reaccionantes, a temperatura ambiente. El producto es totalmente amorfo según difracción de rayos X, tiene dimensiones nanométricas (10 a 70 nm) y alta solubilidad (comparada a la de la hidroxiapatita). El fosfato dicálcico dihidratado, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, puede ser obtenido goteando Ca_2 0,04 M sobre $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 0,01 M con un pH inicial de 6 a 37 °C (LeGeros, 1991; Strates y col., 1957). A temperaturas superiores a 60 °C se

obtiene fosfato dicálcico anhidro, CaHPO_4 . El fosfato octacálcico, $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, se puede obtener a valores de pH entre 4 y 7, directamente o como producto de la recristalización del fosfato de calcio amorfo. Los fosfatos tricálcicos, $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ y $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, no pueden obtenerse por vía húmeda. Se preparan por reacciones en estado sólido de fuentes de calcio y fósforo mezcladas estequiometricamente.

MICROONDAS



1.2. MICROONDAS

Las microondas se sitúan en el espectro electromagnético entre las frecuencias IR y las ondas de radio, en la región correspondiente a las longitudes de onda entre 0.01m y 1m (frecuencias entre 30 GHz y 300 MHz), como aparece representado en la figura 1. La zona correspondiente a las longitudes de onda entre 0.01 y 0.1m, es la que se emplea para los radares, mientras que las secciones restantes están dedicadas a las comunicaciones. Obviamente es importante tener en cuenta que el uso de las microondas no provoque interferencias. Por estas razones, internacionalmente sólo se permite para propósitos industriales y científicos de calentamiento y secado por microondas, los rangos de frecuencia entre: 890 – 940 MHz; 2437 – 2463 MHz; 5725 – 5875 MHz y 22000 – 22250 MHz Como puede verse no toda la región correspondiente a las microondas están disponibles para calentamiento. Los equipos que utilizan las frecuencias de 2450 MHz, son los más comúnmente utilizados.

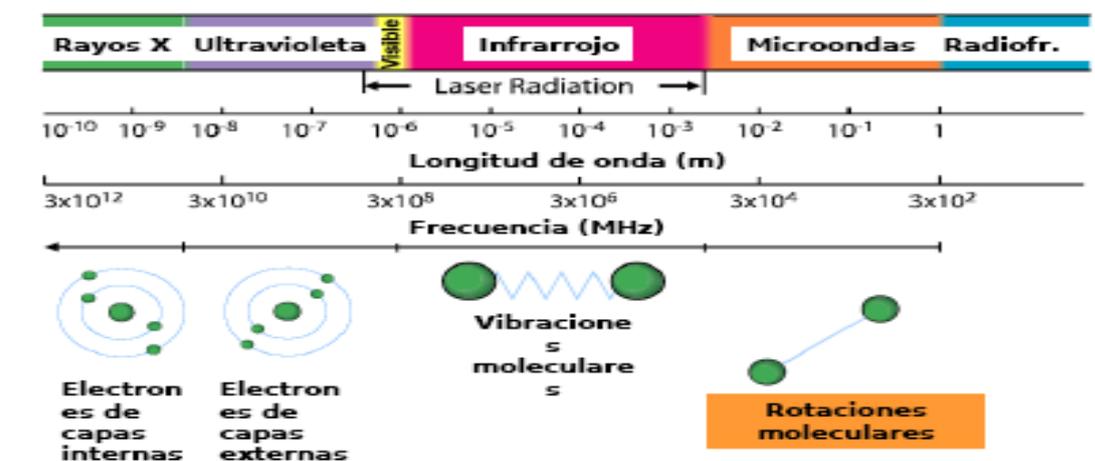


Figura 1. Representación del espectro electromagnético.

Las microondas poseen variadas propiedades que no son disponibles en el procesamiento térmico convencional de materiales dentro de las que se destacan:

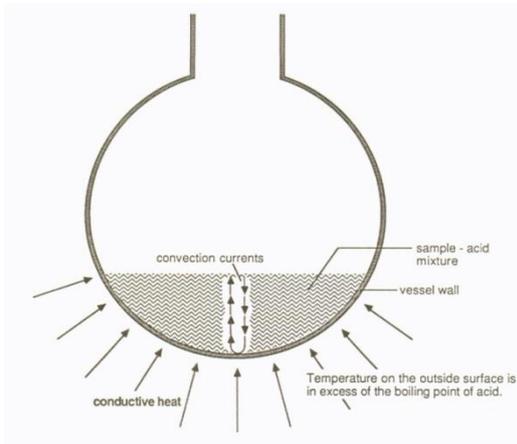
- Penetración de la radiación.
- Distribución de campo controlable.
- Calentamiento rápido.
- Calentamiento selectivo del material a través de una adsorción diferenciada.
- Reacciones autolimitadas.

Estas características tanto en formas simples como combinadas representan oportunidades y beneficios que no están disponibles desde el calentamiento convencional y proporcionan alternativas para el procesamiento de una amplia variedad de materiales que incluyen gomas, polímeros, cerámicas, composites, minerales, aceites, etc.

En efecto, el proceso con microondas permite calentar simultáneamente formas variadas, grandes y pequeñas, de un modo muy rápido y uniforme, eliminar eficientemente constituyentes volátiles (humedad, agentes ligantes) de muestras con secciones gruesas y reducir las tensiones internas que provocan roturas en los procesos de cocción.

Las microondas provocan una generación de calor en el interior del material sobre el que actúan. En contraposición, los métodos convencionales provocan el calentamiento a partir de fuentes de calor externas que transmiten la energía al material de forma indirecta (radiación, convección), así pues, los gradientes térmicos y la transmisión energética, utilizando microondas, son completamente diferentes a los generados por los otros medios, ello posibilita la obtención de resultados únicos

CALENTAMIENTO POR CONDUCCION



CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

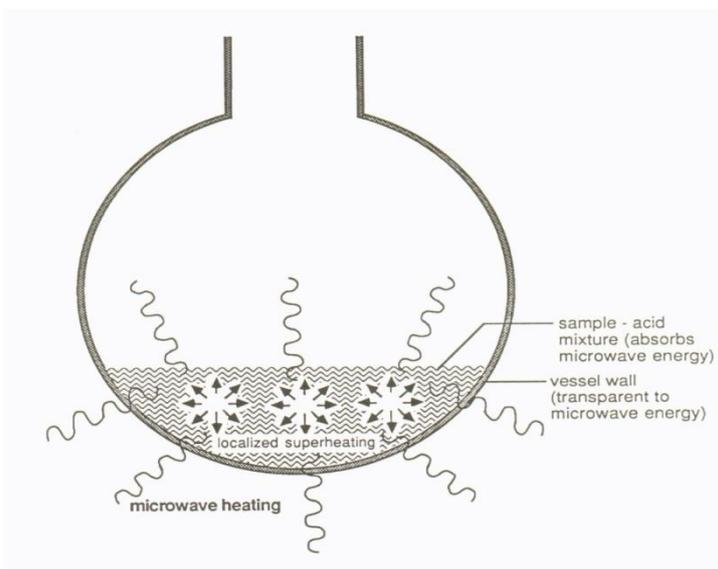


Figura 2: muestra la diferencia entre el método de calentamiento en un horno de microondas y el convencional.

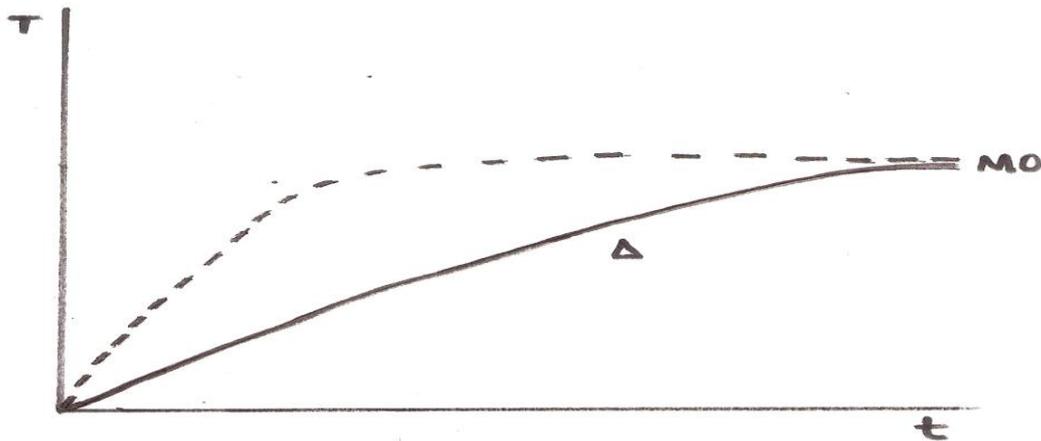


Figura 3: representación gráfica entre el método de calentamiento en un horno de microondas y el convencional.

La absorción de microondas por parte de un material varía en función de la composición y la estructura de las diferentes fases que lo conforman. Por tanto es posible plantear un calentamiento selectivo de la muestra, dándose así la capacidad de diversificar los tratamientos y extender la aplicación de los mismos a una gran variedad de sistemas.

La utilización de las microondas implica un exhaustivo conocimiento de determinadas características de los materiales a tratar, tales como sus propiedades dieléctricas a elevadas temperaturas, y en general la respuesta a radiaciones de distintas frecuencias; que permita desarrollar y optimizar los parámetros del proceso así como el diseño de equipos, para el uso de las mismas con los fines señalados. Por otro lado, las microondas provocan otros fenómenos de disipación de calor en el seno de los materiales dieléctricos a partir de las corrientes eléctricas inducidas, pero este fenómeno solo comienza a ser significativo a elevadas temperaturas.

Finalmente, la resistencia a los movimientos inducidos por el campo externo provoca la aparición de fuerzas elásticas y de fricción, que a menudo son interdependientes. Como consecuencia de la aparición de estas fuerzas, la energía del campo se disipa, generándose pérdidas que se manifiestan en forma de calor de modo volumétrico en toda la masa del material.

La capacidad de un material para convertir la energía de microondas en calor va a estar determinada por la estructura del mismo, es decir, por su naturaleza. Así pues, el grado de interacción o capacidad de absorción de las microondas por un material viene definido por la Permitividad compleja del mismo,

1.2.1. RESPUESTA DE LOS DIFERENTES MATERIALES AL CALENTAMIENTO.

Las microondas generadas por un magnetrón son ondas coherentes y polarizadas, en contraste con la luz visible, pero, al igual que esta, obedecen las leyes de la óptica y pueden ser transmitidas, absorbidas o reflejadas, dependiendo de la naturaleza del material. En la figura 6 se muestran distintos tipos de materiales y estructuras en relación con su capacidad de interacción con las microondas.

En los conductores, los electrones se mueven libremente en el material en respuesta al campo eléctrico y se produce una corriente eléctrica.

Sin embargo, las microondas son grandemente reflejadas por los conductores metálicos y, además, ellos no son efectivamente

calentados por este tipo de energía; son opacos a las microondas e incluso se comportan como reflectores de estas. Precisamente en esto se basa el principio de funcionamiento de los radares y la utilización de metales en las paredes de las cavidades de los hornos de microondas. En los aislantes, los electrones no se mueven libremente, pero la reorientación electrónica ó distorsión de los dipolos inducidos o permanentes pueden elevar el calentamiento. Los materiales cerámicos de naturaleza dieléctrica (aislantes eléctricos) son transparentes a las microondas a temperatura ambiente, pero por encima de una temperatura crítica ($T_{crit.}$), estos materiales comienzan a absorber la misma de manera más eficiente. Hay, además, otros materiales cerámicos capaces de interactuar con las microondas a temperatura ambiente.

La absorción de las microondas por parte de materiales teóricamente transparentes a las mismas, puede verse incrementada y llevada a cabo satisfactoriamente, mediante la adición de fases conductoras no metálicas o magnéticas en forma de fibras, partículas u otros aditivos a una matriz cerámica transparente.

En estos sistemas, las fases conductoras no metálicas o magnéticas absorben la energía de las microondas de un modo más rápido que la matriz, provocando un calentamiento rápido y selectivo. En ocasiones, la temperatura del conjunto puede incrementarse hasta alcanzar la T_{crit} de la matriz, a partir de la cual, el material se vuelve receptivo a las microondas y la eficiencia del calentamiento se ve incrementada de forma brusca.

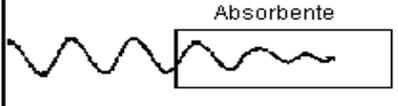
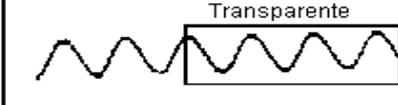
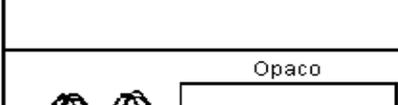
	Tipo de material	Penetración
	Dielectrico de cargas poco ligadas o muy polar	Parcial o total
	Dielectrico de cargas muy ligadas o poco polar AISLANTE	Total
	Matriz Dielectrico de cargas muy ligadas poco polar Fibras,particulas, aditivos. Dielectrico de cargas poco ligadas , polar	Parcial o total
	Conductor	Ninguna (reflexión)

Figura 4: Interacción de las microondas con diversos materiales.

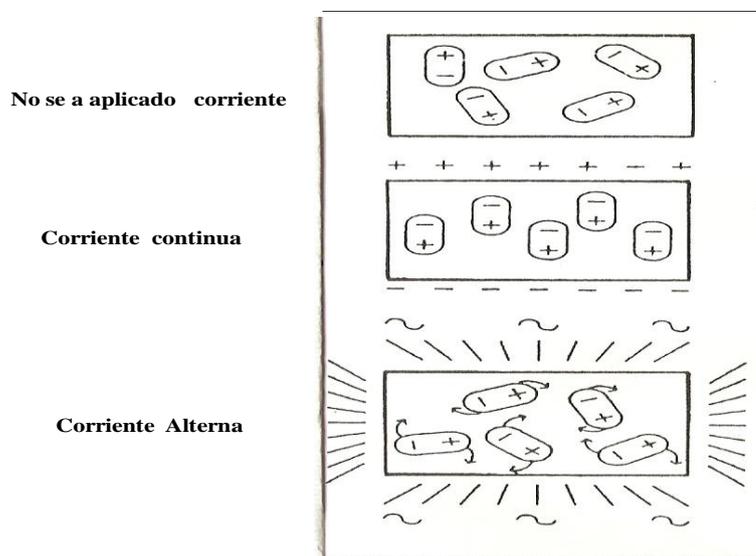


Figura 5: representación de la influencia de un campo eléctrico sobre un producto dieléctrico.

Se puede añadir materiales con gran receptividad a las microondas bajo cualquier temperatura pueden ser añadidos a otros relativamente transparentes para incrementar la susceptibilidad de estos últimos.

El crecimiento súbito de la temperatura es una etapa crítica en los procesos de calentamiento por microondas. Aunque existen varias formas de controlar este fenómeno, las técnicas apuntan fundamentalmente en tres direcciones:

- 1 Control del nivel de potencia de las microondas (pequeños cambios en la Potencia tienen una respuesta inmediata sobre el material).
- 2 Diseño de sistemas de aplicación de microondas que concentren la energía de una forma controlada dentro de la muestra a tratar.
- 3 Uso de equipos de frecuencia variable.

Material	Conductividad ($\square.m$)	Calentamiento característico (10°C/ min).
Sulfuros semiconductores FeS ₂ PbS CuFeS ₂	10 ⁻⁵ – 10 ⁻³	Fácilmente calentados 1019 / 6.25 956 / 7 920 / 1
Grafito	~10	Fácilmente calentado
Haluros alcalinos KCl KBr NaCl	10 ⁴ - 10 ⁵	Muy poco calentado 31 / 1 46 / 2 83 / 7

Tabla 4. Características del calentamiento de una serie de materiales bajo la acción de microondas. Parámetros reportados para 1 kw y 2.45 GHz

TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN



TECNICAS DE CARACTERIZACION

5 TECNICAS DE CARACTERIZACION DE REACTIVOS Y PRODUCTOS

5.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción por Rayos X (XRD) es un método de alta tecnología no destructivo para el análisis de una amplia gama de materiales, incluso fluidos, metales, minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, productos farmacéuticos, recubrimientos de capa fina, cerámica y semiconductores. En las instituciones de la industria y de la investigación, XRD ha llegado a ser un método indispensable para la investigación y caracterización de materiales y el control de calidad. Ejemplos de aplicación incluyen el análisis de fase cualitativo y cuantitativo, la cristalografía, la determinación de estructura y relajación, investigaciones de textura y tensión residual, el entorno de muestra controlado, la micro difracción, nanomateriales, la automatización de laboratorio y proceso y el screening polimorfo de alto flujo.

5.1.2. APLICACIONES

Identificación: El uso más común de polvo (policristalino) la difracción es análisis químico. Esto puede incluir identificación de la fase (búsqueda de un procedimiento), investigación de las fases de temperatura, soluciones sólidas y determinaciones de parámetros unidad celular de nuevo materiales.

Cristalinidad de polímero:

Un polímero puede ser considerado parte cristalino y parte amorfo. El cristal actúa como una reja reforzada, como el armazón férreo en hormigón, y mejoran la actuación encima de una gama amplia de temperatura. Sin embargo, la cristalinidad presenta carácter quebradizo. Las partes del cristal dan crestas de la difracción estrechas afiladas y el componente amorfo da una cresta muy ancha. La proporción entre éstos pueden usarse para calcular la cantidad de cristal en el material.

Tensión residual:

Se define tensión como fuerza por unidad de área. Los valores positivos indican tensor (expansión), los valores negativos indican un estado de compensación.

La deformación por longitud de la unidad se llama tensión.

La tensión residual puede introducirse por cualquier proceso mecánico, químico o térmico. Ej. es mecánico como, chapando y soldando. Lo principal de análisis de tensión por la difracción de la Radiografía es basado en medición angular y distribuciones de tensión de celosía. Es decir, se escogemos una reflexión a alto 2θ y medimos el cambio en el "d" espacio con orientaciones diferentes de la muestra. Usando algo que puede calcularse de la distribución de tensión.

Análisis de la textura:

La determinación de la orientación preferida de los cristales en agregados policristalinos se refiere a un análisis de textura, y el término textura se usa como sinónimo amplio para la orientación

cristalográfica preferida en los materiales policristalinos, normalmente una sola fase. La orientación preferida normalmente se describe en términos de polifiguras. Una polifigura se examina midiendo la intensidad de la difracción de una reflexión dada (2θ son constantes) a un número grande de orientaciones angulares diferentes de la muestra. Un mapa del contorno de la intensidad se traza entonces como una función de orientación angular del espécimen.

La representación más común de la figura es de forma gráfica o proyecciones de área iguales. La intensidad de una reflexión dada (h, k, l) es proporcional al número de h, k, l reflejando condición (la ley de Bragg). la polifigura da la probabilidad de hallazgo un dado cristal-avión-normal como función de orientación del espécimen. Si los cristales en la muestra tienen una orientación del azar la intensidad grabada será uniforme.

Es posible acostumbrar la orientación de la celda unidad a describir direcciones del cristal. En lo inverso la polifigura da una dirección del espécimen dada a la probabilidad de hallazgo paralelo a las direcciones del cristal (célula de la unidad) Coleccionando datos para varias reflexiones y los varios polifigura combinando es posible llegar a la función de distribución de orientación completa (ODF) del cristal dentro de una sola fase cristalina que constituye el material.

Considerado un sistema coordinado definido del espécimen, cualquier orientación de los planos del cristal (celda unidad) con respecto al sistema coordinado del espécimen puede ser definido por la rotación de Euler (tres valores angulares) necesario para relacionar el cristal.

5.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

No solo compuestos Orgánicos pueden ser analizados por esta técnica sino también Inorgánicos y mostrando los espectros con resolución muy buena.

En la técnica de espectroscopia infrarroja la muestra es irradiada con luz infrarroja lo que causa que algunas de las moléculas o agrupamientos atómicos presentes vibren u oscilen y consecuentemente la energía luminosa es absorbida por la muestra. La longitud de onda de la energía absorbida depende del tipo de molécula o agrupamiento atómico que oscile.

De este modo se genera un espectro infrarrojo cuando cada grupo funcional de la muestra absorbe energía del haz incidente a una determinada longitud de onda. Cuando la radiación IR incide sobre la superficie de la muestra ocurre alguno de los siguientes eventos: absorción, reflexión, o penetración superficial seguida de dispersión difusa. En dicha técnica un accesorio enfoca el haz de luz IR sobre la muestra y colecta la radiación dispersada difusivamente enviándola finalmente al detector.

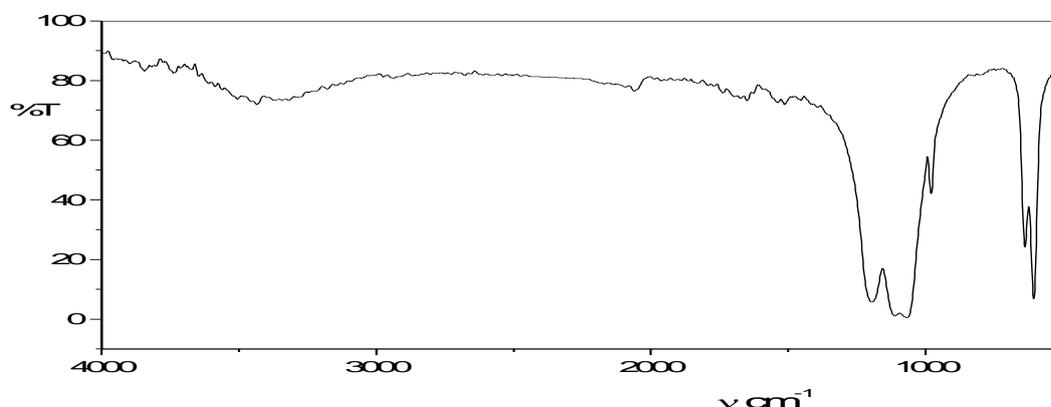


Figura 6: análisis realizados por espectroscopía infrarroja del Sulfato de Bario compuesto, BaSO_4 .

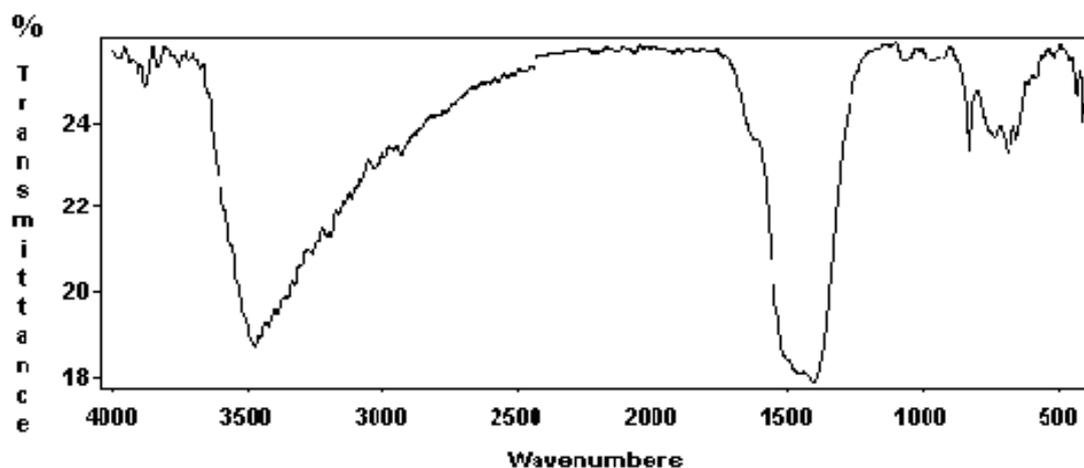


Figura 7: análisis realizados por espectroscopía infrarroja del carbonato básico de cobalto, $\text{CoCO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2(\text{s})$.

5.3.MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM).

Los análisis de nuestro proyecto se realizaran por (SEM) debido a que a este equipo se tiene acceso en la Universidad.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es similar al microscopio electrónico de transmisión. Ambos tienen ciertas características comunes tales como un cañón de electrones donde se genera el haz de electrones, lentes condensadores y objetivo, sistema de vacío. La diferencia principal entre ellos es la manera en que forman y magnifican la imagen. Esto hace que la información que se obtenga de cada uno sea distinta. Mientras el TEM permite el estudio de la ultra estructura de muestras delgadas, el SEM posibilita conocer la morfología superficial.

En el microscopio electrónico de barrido, el haz electrónico, atraviesa la columna y llega a la muestra. Un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz, de manera que barra la muestra punto a punto. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores adecuados para cada una de ellas. El detector capta una señal y las convierte en una señal electrónica que es proyectada en un tubo de rayos catódicos (CRT).

El barrido del haz está sincronizado con el barrido del CRT y produce una relación uno a uno entre puntos de la muestra y puntos en el CRT.

Mediante el SEM se estudian:

1. Morfología superficial de minerales, catalizadores, etc.
2. Electro depósitos
3. Adherencia fibra-matriz en polímeros.
4. Cambios morfológicos de materiales sometidos a tratamientos químicos.
5. Formas de cristalización de minerales.
6. Control de calidad de catalizadores industriales.
7. Morfología superficial interna de partículas poliméricas.
8. Morfología de tejidos u órgano animal y vegetales.
9. Estudio de moléculas
10. Reconocimiento de fósiles.

INTERACCION HAZ INCIDENTE Y MUESTRA EN LA SEM.

Naturaleza de la interacción: Cuando el haz de electrones choca contra la muestra, ocurren interacciones entre dichos electrones y los átomos que componen la muestra. De allí surgen señales tales como: electrones secundarios, electrones retro difundidos, rayos x característicos, electrones Auger, catodoluminiscencia. Todas estas señales se producen simultáneamente pero cada una de ellas es captada por detectores diferentes.

Uno de los detectores más comunes es el de electrones secundarios. Los mismos son emitidos desde la muestra como consecuencia de las ionizaciones surgidas de las interacciones inelásticas. Por esta razón, Poseen baja energía (50 ev). Ellos brindan una imagen de la morfología superficial de la muestra.

UNIDADES DE MEDIDA EN MICROSCOPIA

La unidad que se usa en microscopía de luz es el micrón (μ) que es la milésima parte del milímetro.

En microscopía electrónica la unidad más conocida es el angstrom (\AA), definido como la diez millonésima parte del milímetro. También se emplea el nanómetro (nm), que es la millonésima parte del micrón.

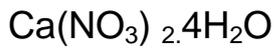
$$1 \text{ mm} = 10^3 \mu = 10^6 \text{ nm} = 10^7 \text{\AA}$$

Así, por ejemplo, la resolución de un microscopio de luz es 0.25μ ó 2500\AA ; y la de un microscopio electrónico de 2.5\AA .

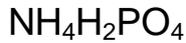
PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos

Nitrato de calcio tetrahidratado



Fosfato diácido de amonio

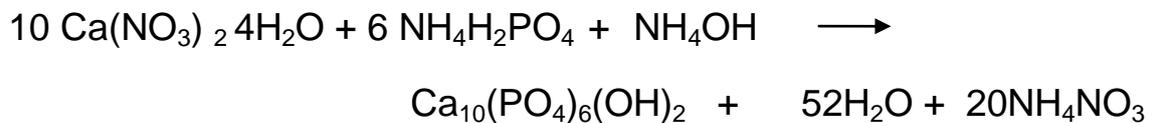


BASIFICADOR

Hidróxido de amonio



Ecuación estequiometrica para la obtención de hidroxiapatita



Calculo del reactivo límite

$$M = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \quad 3.92\text{gr} \quad \times \quad \frac{1 \text{mol Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{236.2932\text{gr/mol}} = 0.165\text{mol}$$

$$M = \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \quad 1.143\text{gr} \quad \times \quad \frac{1 \text{mol NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4}{115.0224 \text{gr}} = 0.00124\text{mol}$$

Partiendo de la ecuación balanceada cuantos moles de fosfato reaccionaran con el nitrato

$$0.00124 \text{ mol NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \quad \times \quad \frac{10 \text{mol Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{6 \text{ moles NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4} = 0.00206\text{mol}$$

Cantidad de hidroxiapatita obtenida a partir de reactivo limite

$$0.0165\text{mol Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \quad \times \quad \frac{1 \text{mol HA}}{10\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} \quad \times \quad \frac{1004.636\text{gr/mol}}{1 \text{molHA}}$$

La cantidad a obtener será 1.666gr de HA

La cantidad de HA experimental es 1.402

$$\% = \frac{1.402}{1.666} = 84.15\% \text{ resultados para precipitación}$$

% para el estado sólido

$$\% = \frac{1.365\text{gr}}{1.666\text{gr}} = 0.8193 \times 100 = 81.93$$

Equipos utilizados

pH Meter, Hanna Instruments HI- 931401

Difractometro Marca SIEMENS D500

Infrarrojo AVATAR 330 FT- IR THERMO NICOLET

Microscopio electrónico de barrido JEOL 5510

Mufla thermoline Furmance 1300°C

Horno microondas Modelo JE831WFO1

RESULTADOS

TABLA 5: RESUMEN DE LOS ENSAYOS PREVIOS POR PRECIPITACION

Reactivos	pH	T° de adición	Tiempo de Agitación	Tiempo de reposo	centrifugado	Tiempo y T° de secado	Tipo de Calentamiento del producto
Ensayo 1. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1 mol) + $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (0.67 mol) + NH_4OH (3.08 mL)	8-9	85°C		1 día (100°C)			Clásico. 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C y 1050°C°
Ensayo 2. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1 mol) + $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (0.48 mol) + NH_4OH (3.08 mL)	10	40 °C	1 h 250 rpm	5 días			Clásico. 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C y 1050°C°
Ensayo 3. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1 mol) + $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$ (0.6 mol) + NH_4OH (14 mol) Se basificaron las soluciones por separado	11 12			5 días	30 min 300 rpm	12 h 80°C	Clásico. 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C y 1050°C°

Reactivos	pH	T° de adición	Tiempo de Agitación	Tiempo de reposo	centrifugado	Tiempo y T° de secado	Tipo de Calentamiento del producto
Ensayo 4. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1 mol) + $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (0.67 mol) + NH_4OH (3.08 mL) Se basifico las soluciones de los reactivos por separados	11		2 horas a 750 rpm durante la adición del Fosfato y 1 h a 1150 rpm a la solución	5 días	1 h a 250 rpm	90°C, 2 h	1 h a 1050°C 5 min, m.o a p. 10
Ensayo 5 CaCl_2 (0.2 mol) + NH_4HPO_4 (0.1 mol) + NH_4OH (3.08 mL)	7.4			1 día		90°C, 2 h	5,10,15,20 minuto a potencia 8,9,10

TABLA 6: RESUMEN DE LOS ENSAYOS PREVIOS EN EL ESTADO SOLIDO

Reactivos	forma	Temperatura
Ensayo 1 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1mol) + $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (0.6mol)	pastilla	Clásico. 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C y 1050°C
Ensayo 2 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1mol) + $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (0.6mol)	pasta Semi sólida	Clásico. 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C y 1050°C



RESULTADOS DE LA HIROXIAPATITA CARACTERIZADOS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJO

La hidroxiapatita obtenida fue caracterizada por análisis químico. En el caso específico de los resultados de IR (comenzamos la caracterización con la vibración ν (OH^-) en los 3574 cm^{-1} y la banda de los 3461 cm^{-1} asignable a la vibración de H-O-H de agua absorbida por la muestra

en las zonas de los pequeños números de onda se observan un par de señales de poca intensidad, una sobre los 1629 cm^{-1} y las otras, pues es una señal doble en 1449 y 1418 cm^{-1} . La primera de ellas (1629 cm^{-1}) se debe a la vibración H-O-H del agua y el par de señales indicadas se asignan al grupo carbonato (CO_3^{2-}), posibles impureza debido al método de síntesis.

Si continuamos disminuyendo los números de onda llegamos a las señales fundamentales en 1093 y 1041 cm^{-1} que se asignan a la ν_3 (PO_4^{3-}), la de 957 cm^{-1} a la vibración ν_1 (PO_4^{3-}), la de 871 cm^{-1} a la vibración de P-OH del HPO_4^{2-} que puede estar enriquecida por el hecho de que a los 874 cm^{-1} salen los doblajes del grupo CO_3^{2-} . También aparecen las señales a los 636 cm^{-1} producto del δ (OH^-), 601 y 569 cm^{-1} asignables a ν_4 (PO_4^{3-}) y la de 468 cm^{-1} , muy pequeña, casi al final del recorrido atribuible a la vibración $\nu_2(\text{PO}_4^{3-})$

$\lambda \text{ cm}^{-1}$	3570	3400	1640	1450-1420	1100-1039	962	870	632	603-566	470
	$\nu(\text{OH})$	H-O-H	H-O-H	CO_3^{2-}	$\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$	$\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$	P-OH	$\delta(\text{OH})$	$\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$	$\nu_2(\text{PO}_4^{3-})$

Tabla 7: Señales principales de la HAP (ν en cm^{-1})

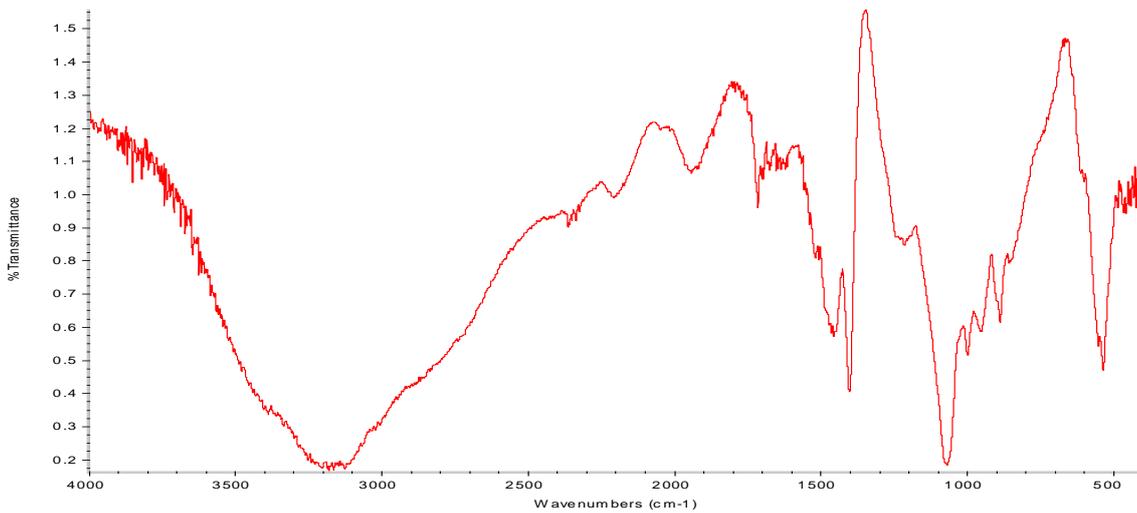


Figura 8: Espectro Infrarrojo de fosfato diácido de Amonio puro

MÉTODO POR PRECIPITACIÓN

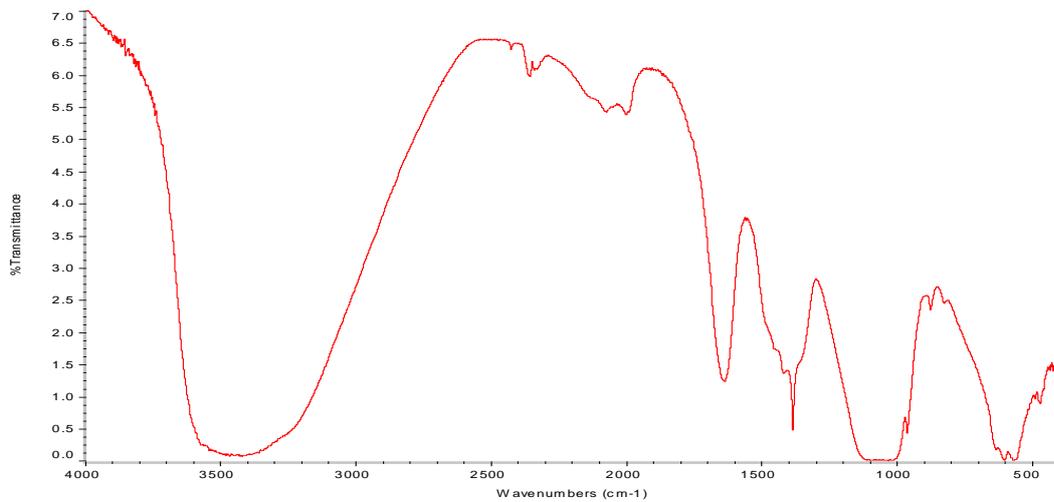


Figura 9: Espectro infrarrojo de la hidroxiapatita sin aplicarle ninguna fuente de calor.

λ cm ⁻¹	3570	3400	1640	1450-1420	1100-1039	962	870	632	603-566	470
	$\nu(\text{OH})$	H-O-H	H-O-H	CO_3^{2-}	$\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$	$\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$	P-OH	$\delta(\text{OH})$	$\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$	$\nu_2(\text{PO}_4^{3-})$

En este espectro podemos observar las señales correspondiente a los diferentes vibraciones del ión fosfato, el hidróxido unido a fosforo, hidróxido debido a la presencia de agua de constitución de la hidroxiapatita.

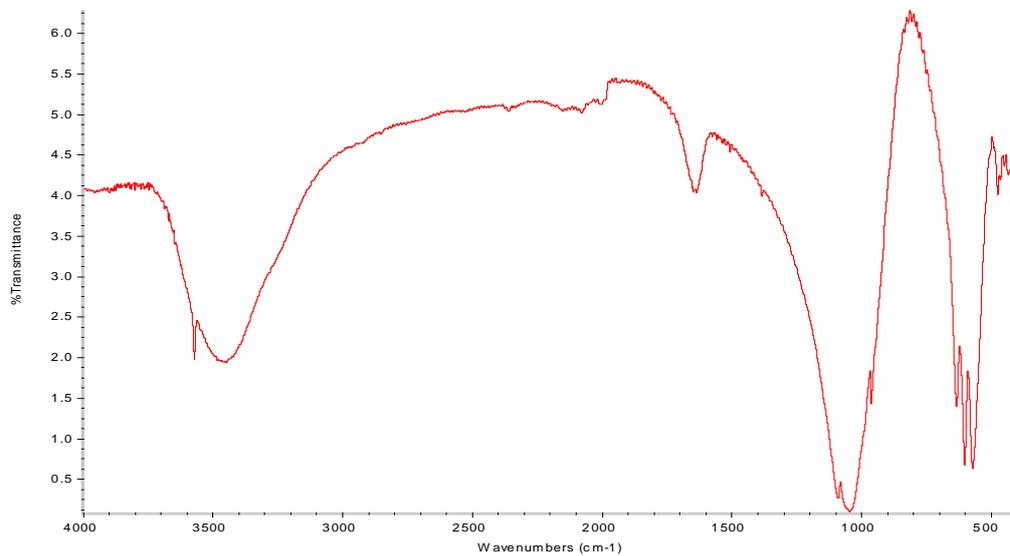


Figura 10: Hidroxiapatita por calentamiento clásico a 1 hora y 1050°C.

Este espectro observar señales débil de hidróxido debido a la

λ cm^{-1}	3570	3400	1640	1450-1420	1100-1039	962	870	632	603-566	470
	$\nu(\text{OH})$	H-O-H	H-O-H	CO_3^{2-}	$\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$	$\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$	P-OH	$\delta(\text{OH})$	$\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$	$\nu_2(\text{PO}_4^{3-})$

hidroxiapatita, también el hidróxido correspondiente al agua de constitución, a demás aparecen las señales correspondiente a fosfatos.

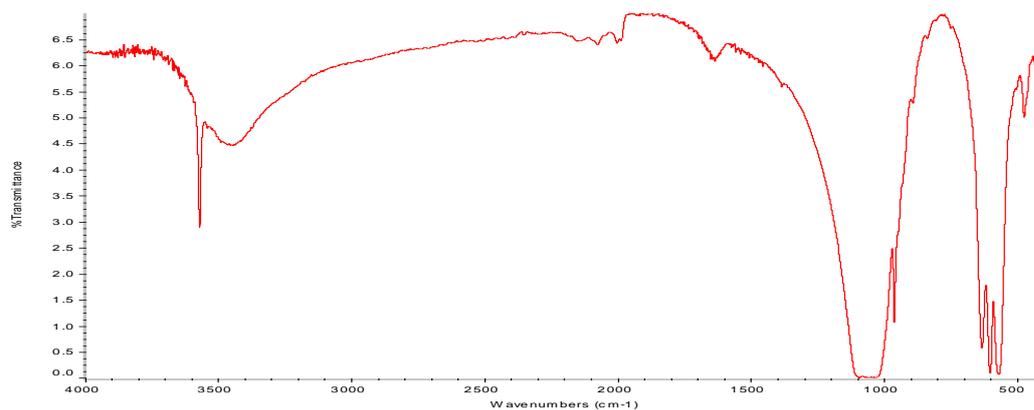


Figura 10: Hidroxiapatita calentada en microondas por 5min.

λ cm^{-1}	3570	3400	1640	1450-1420	1100-1039	962	870	632	603-566	470
	$\nu(\text{OH})$	H-O-H	H-O-H	CO_3^{2-}	$\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$	$\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$	P-OH	$\delta(\text{OH})$	$\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$	$\nu_2(\text{PO}_4^{3-})$

El espectro obtenido cuando se calienta la hidroxiapatita da todas las señales correspondientes a la hidroxiapatita ya que presenta bien definida las bandas para PO_4^{3-} y el OH^-

MÉTODO EN EL ESTADO SÓLIDO

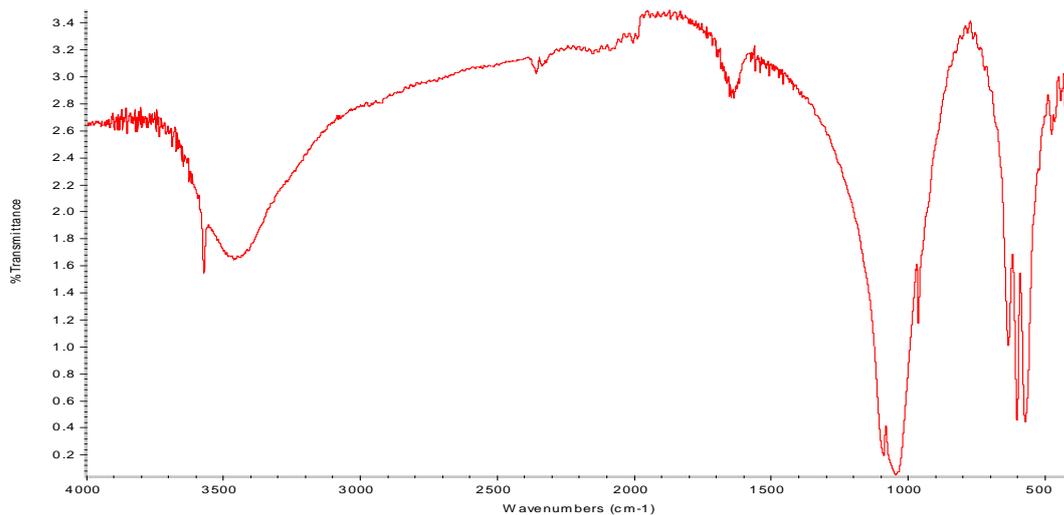


Figura 11: Hidroxiapatita calentada en microondas por 3 min.

λ cm^{-1}	3570	3400	1640	1450-1420	1100-1039	962	870	632	603-566	470
	$\nu(\text{OH})$	H-O-H	H-O-H	CO_3^{2-}	$\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$	$\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$	P-OH	$\delta(\text{OH})$	$\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$	$\nu_2(\text{PO}_4^{3-})$

Quando la muestra es irradiada por microondas el espectro infrarrojo muestra las señales más importantes correspondientes a la hidroxiapatita PO_4^{3-} y el OH^- , con la presencia de carbonatos

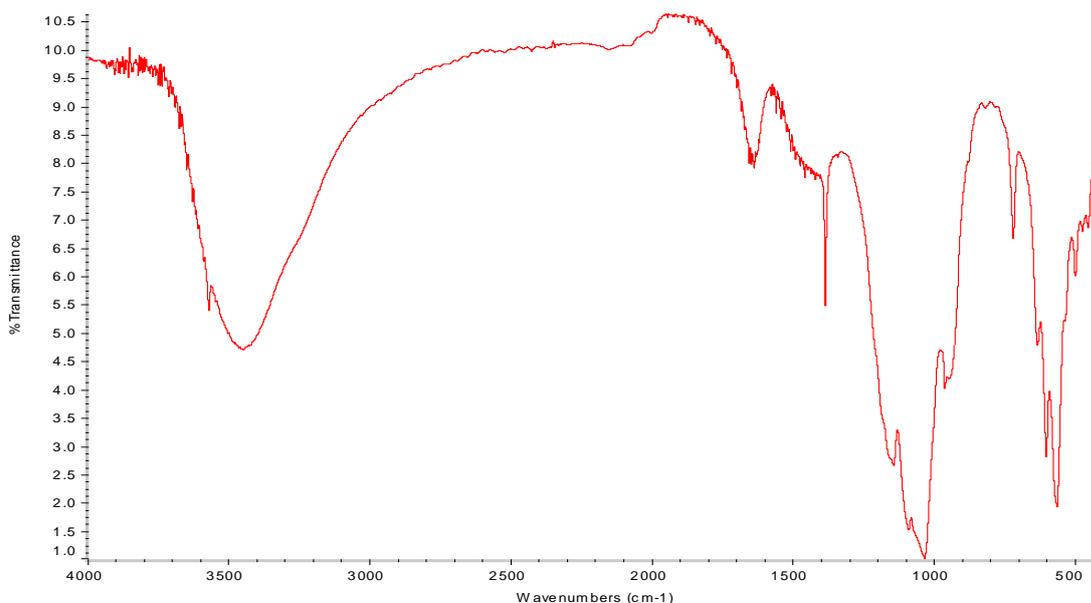


Figura 12: Hidroxiapatita calentada en microondas por 5 min.

λ cm ⁻¹	3570	3400	1640	1450-1420	1100-1039	962	870	632	603-566	470
	$\nu(\text{OH})$	H-O-H	H-O-H	CO_3^{2-}	$\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$	$\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$	P-OH	$\delta(\text{OH})$	$\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$	$\nu_2(\text{PO}_4^{3-})$

Quando la muestra se calienta en microondas por 5min T818°C el espectro infrarrojo muestra las señales más importantes de la hidroxiapatita y también la señal de 1450-1420 nos dice que hay presencia de carbonatos

RESULTADOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En cuanto al difractograma de Rayos X se presenta el rango de 2 theta entre 20° y 60° donde se encuentran la mayoría de las señales más significativas de la hidroxiapatita.

MÉTODO POR PRECIPITACIÓN

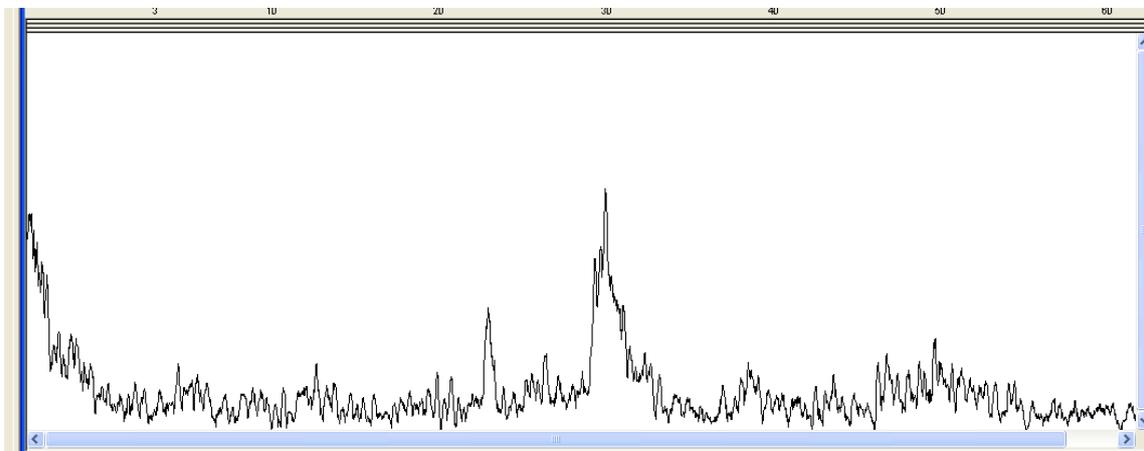


Figura 13: Hidroxiapatita sin aplicar calor ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) – 100%

El difractograma presenta picos que corresponden a la hidroxiapatita deficiente de calcio, además se observa una baja cristalinidad de dicho mineral

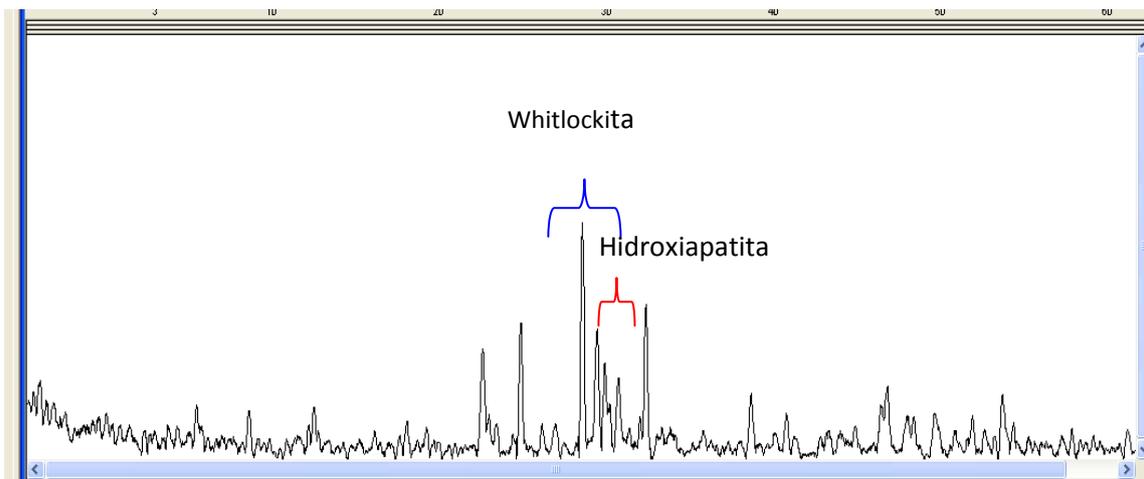


Figura 14: Hidroxiapatita, ($\text{Ca}_{10.042}(\text{PO}_4)_5.952(\text{OH})_{2.292}$) – 36% y Whitlockita, ($\text{Ca}_{2.993}\text{H}_{0.014}(\text{PO}_4)_2$) – 64% tratada a 1050° C.

El difractograma muestra claramente un mayor porcentaje que corresponde Whitlockita y poca cantidad de la hidroxiapatita .

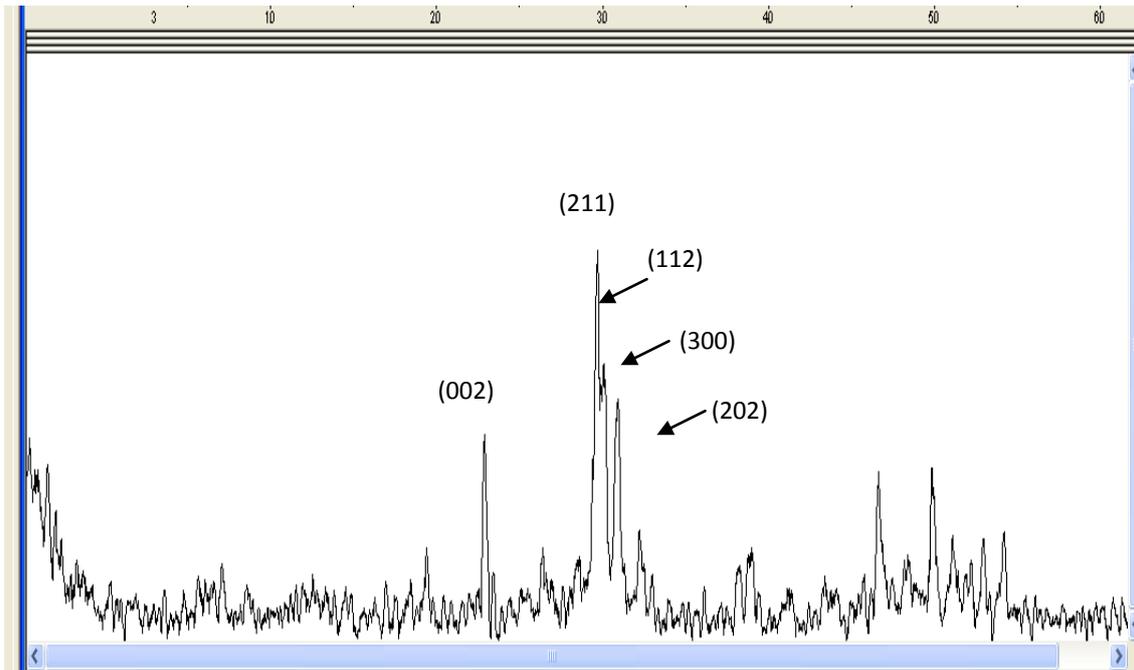


Figura 15: Hidroxiapatita, $(Ca_5 (PO_4)_3(OH))$ – 84%, Whitlockita, $(Ca_{2.993}H_{0.014} (PO_4)_2)$ – 16% y trazas de calcita tratada en microondas por 5 min.

En este caso los picos con mayor intensidad son los de la hidroxiapatita, la cual se observa bien cristalizada mientras que los de la Whitlockita son poco cristalinos. En los espectros, nos permite obtener los índices de Miller que representan cada uno de los grupos del plano cristalográfico

MÉTODO EN EL ESTADO SÓLIDO.

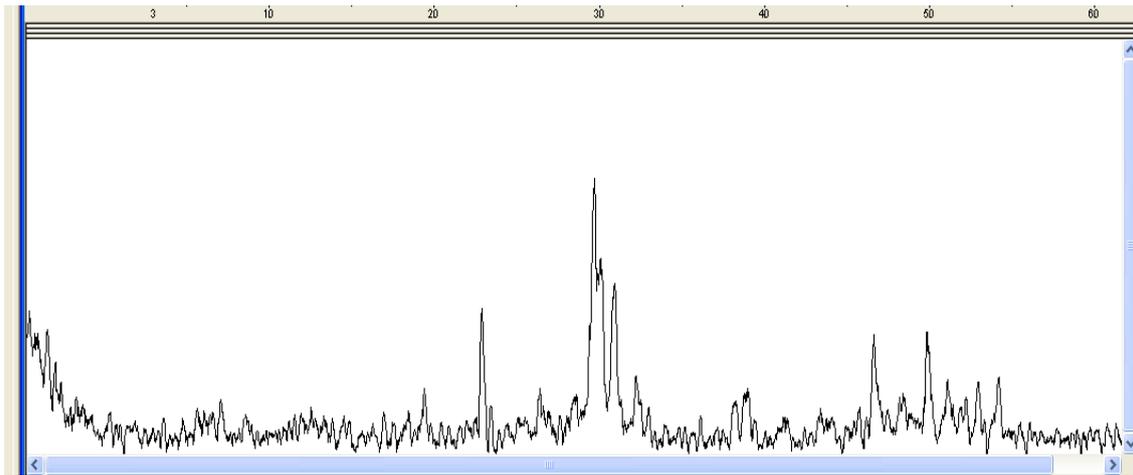


Figura 16: Hidroxiapatita, $(Ca_5 (PO_4)_3(OH))$ – 100%, con trazas de calcita obtenida por microondas 3 min. (202)

Se puede observar la presencia de la hidroxiapatita en mayor porcentaje.

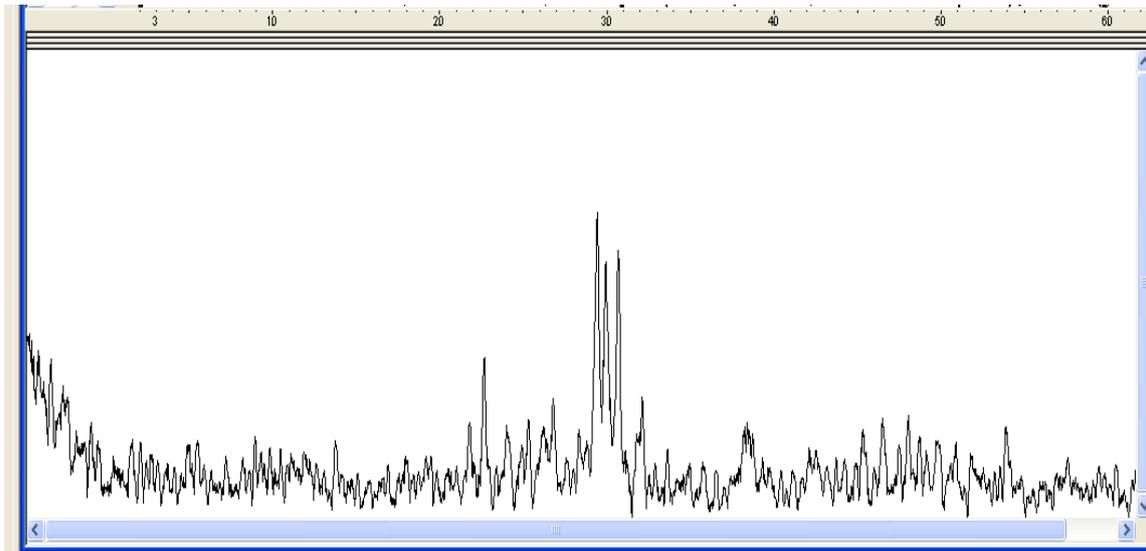


Figura 17: Hidroxiapatita, $(Ca_{9.74} (PO_4)_6(OH)_{2.08})$ – 74%, y calcita $(CaCO_3)$ - 26% tratada en microondas por 5 min.

Este difractogramas muestra mayor intensidad que corresponden a la hidroxiapatita y poca intensidad de calcitas

REASULTADOS DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado.

Reactivos.

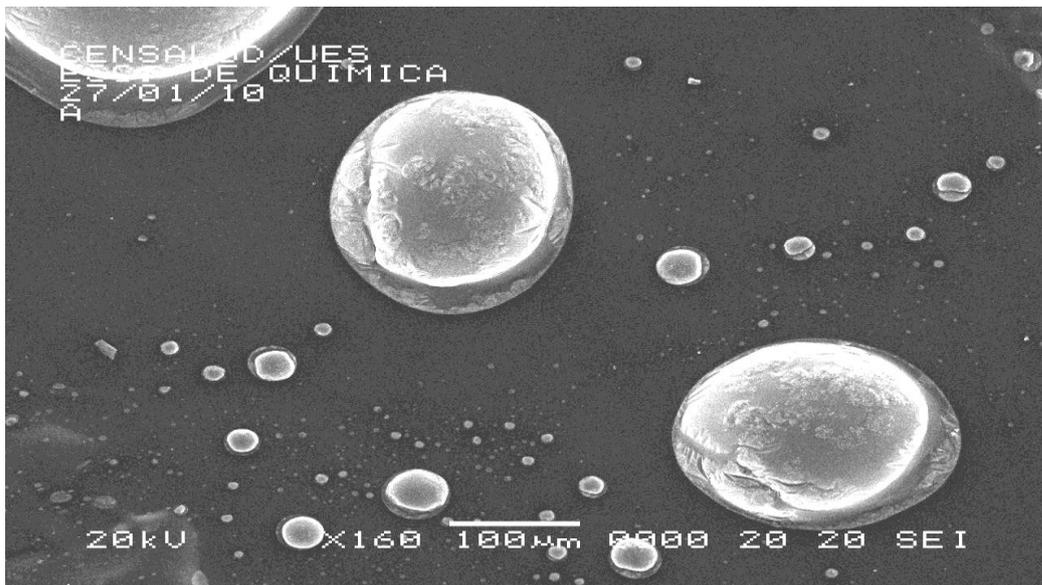


Figura 18: Micrografía del Nitrato de calcio tetrahidratado puro.

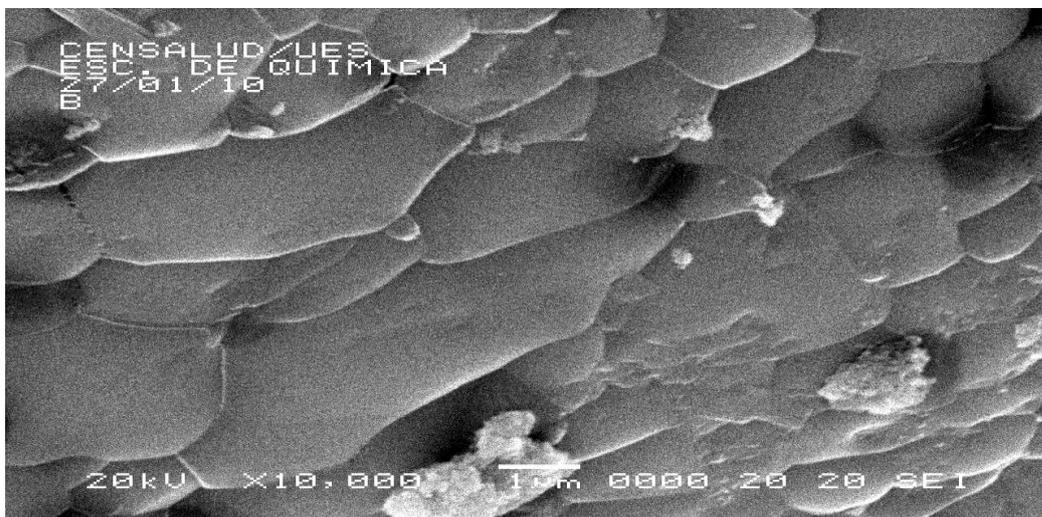


Figura 19: Micrografía del Fosfato diácido de amonio puro.

MÉTODO POR PRECIPITACIÓN



Figura 20: Micrografía de la Hidroxiapatita, obtenida por precipitación sin tratamiento de calor.

Esta imagen permite observar los grumos blancos que demuestran la presencia de la hidroxiapatita deficiente de calcio obtenida en un 100% con un tamaño de poro de 1 micrómetro.

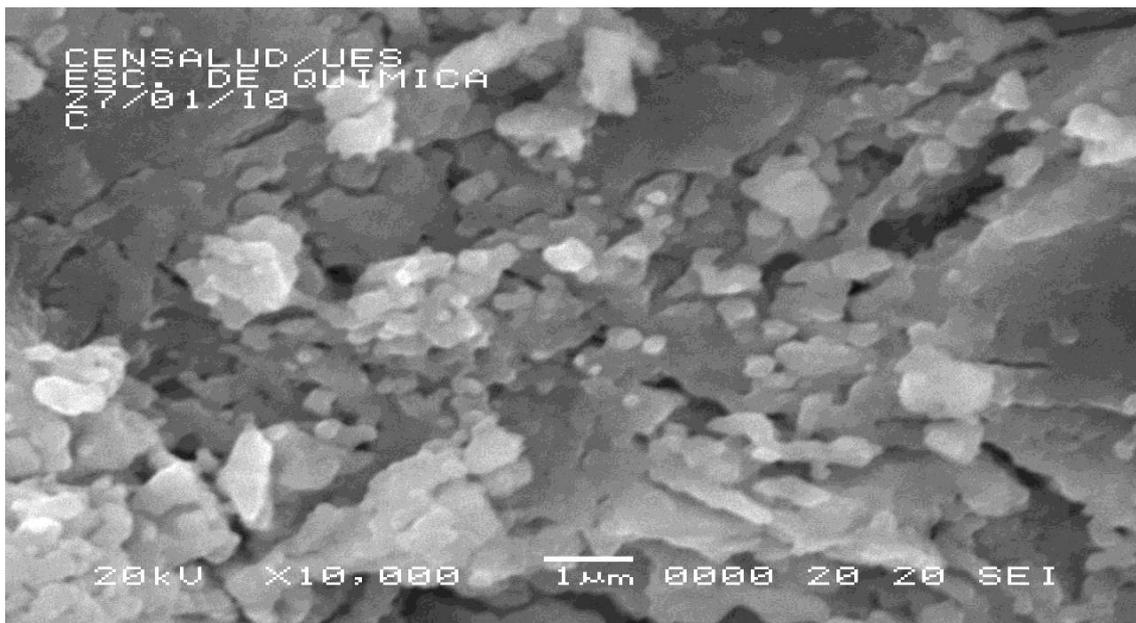


Figura 21: Micrografía de la Hidroxiapatita tratada a 1050°C

En esta imagen la fase blanca que se encuentran en menor cantidad corresponde a la hidroxiapatita con una estequiometría aceptable y un porcentaje de 36%. La fase oscura que se percibe en mayor cantidad corresponde a la Whitlockita con un porcentaje de 36%, ambas fases tienen un tamaño de poro de un micrómetro.

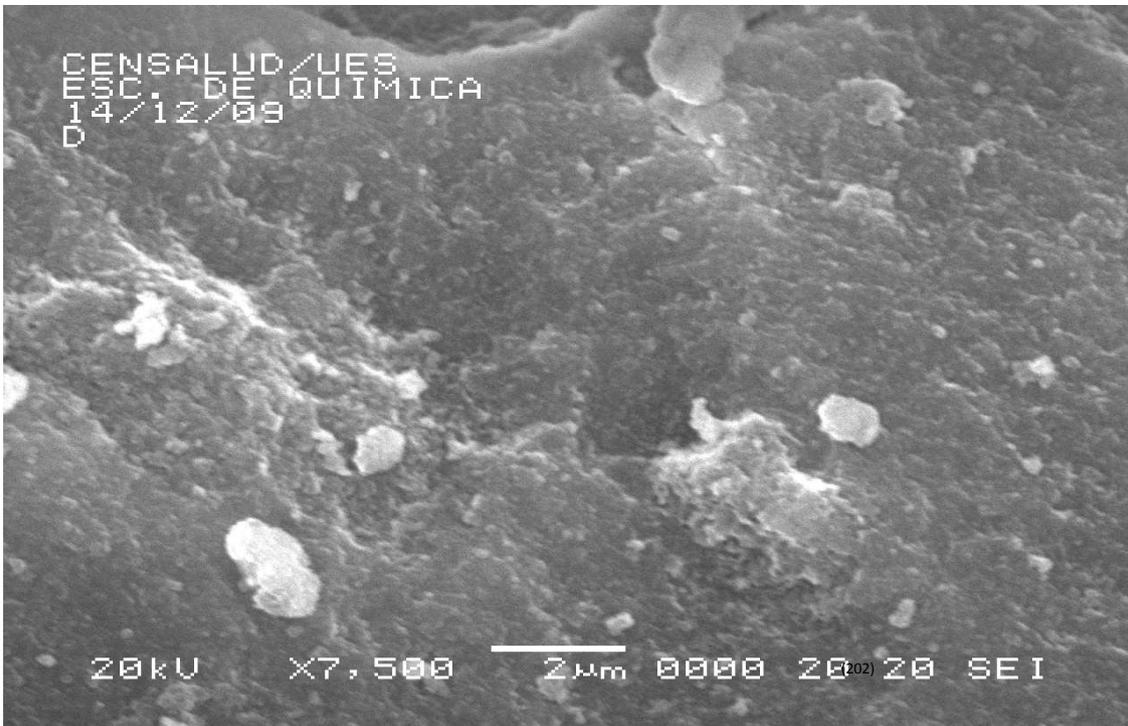


Figura 22: Micrografía de la Hidroxiapatita tratada en microondas por 5 min.

Esta micrografía muestra la fase más concentrada que corresponde a la hidroxiapatita deficiente de calcio obtenida en un 84%, mientras que la fase más clara evidencia la presencia de Whitlockita con un porcentaje del 16%; en ambos casos el tamaño de poro es de dos micrómetros.

MÉTODO POR EL ESTADO SÓLIDO.

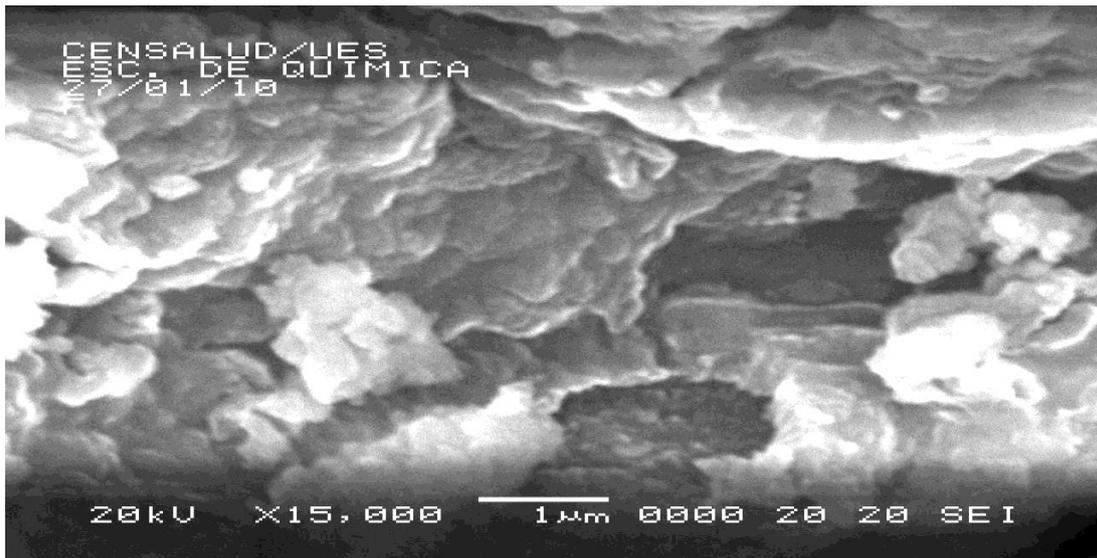


Figura 22: Micrografía de la Hidroxiapatita tratada en microondas por 3 min.

Esta la mina muestra la morfología de la superficial de hidroxiapatita con una estequiometria deficiente de calcio obtenida en un 100% que corresponde a los grumos blancos de la lamina y las pequeñas trazas de calcita que no se pueden apreciar.

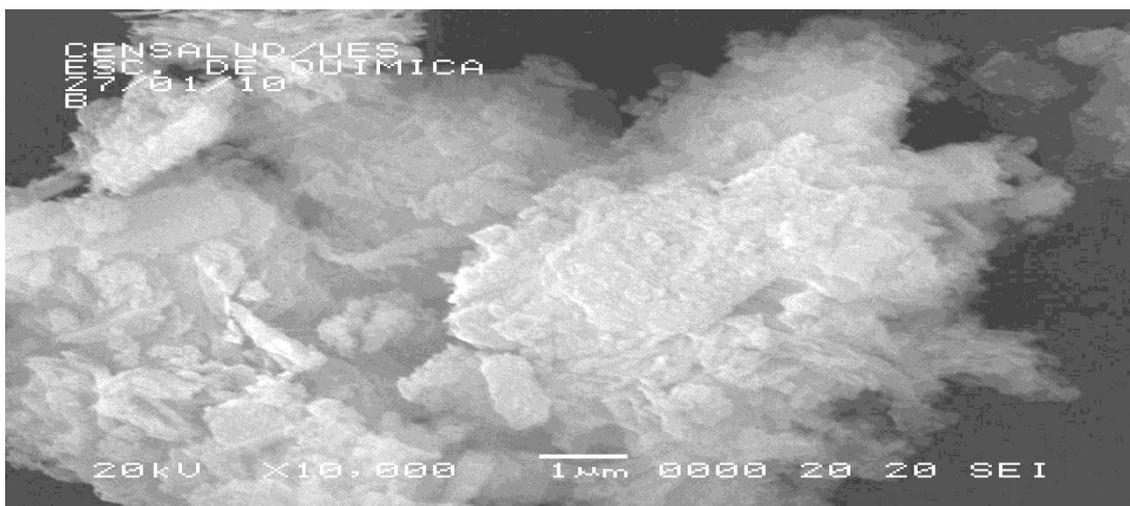


Figura 22: Micrografía de la Hidroxiapatita tratada en microondas por 5 min.

Esta micrografía muestra la morfología de la Hidroxiapatita, obtenida en un 74% con la estequiometria en el rango de la aplicaciones en implantes óseos con un tamaño de poro de un micrómetro.

CONCLUSIONES



CONCLUSIONES

En la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas se logró obtener la hidroxiapatita por el método de precipitación y estado sólido mediante calentamiento clásico y microondas.

Cuando se utiliza el método por precipitación permite la conversión en un 100% de los reactivos a Hidroxiapatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, con Estequiometría deficiente de calcio sin la aplicación de algún tipo de calentamiento. Si este producto es sometido a calentamiento clásico 1050°C durante una hora ocurre transformación a hidroxiapatita $\text{Ca}_{10.024}(\text{PO}_4)_{5.952}(\text{OH})_{2.92}$ en 36%. Por este método la influencia de las microondas no favorece la reacción.

Por el método del estado sólido utilizando calentamiento clásico hasta 1050°C , no se obtuvo ningún tipo de hidroxiapatita; mientras que cuando la mezcla de reactivos es irradiada por microondas durante 3 minutos se obtiene en 100% hidroxiapatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, en menos tiempo comparando con el método de precipitación (de 5 días, 7.5 horas a 3 minutos en microondas). Además se elimina el uso de basificadores provocando que sea una síntesis limpia amigable con el medio ambiente, menores costos, procedimientos más sencillos.

Cuando la mezcla de reactivos es irradiada en el microondas durante 5 minutos, se obtiene hidroxiapatita, $\text{Ca}_{9.74}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2.08}$, en 74 %. Cuya estequiometría se encuentra en el rango de la utilizada en implante óseo.

La utilización de las microondas en el método de estado sólido permite sintetizar hidroxiapatitas con estequiometría deseada, según la aplicación para la cual se requiera el material. Esto depende del tiempo de exposición de la mezcla de reactivos a la radiación de las microondas. Además la aplicación de las microondas es en este tipo de síntesis es novedoso e innovador.

La hidroxiapatita, obtenida mediante los métodos de precipitación y estado sólido se caracteriza por las siguientes técnicas: espectroscopia infrarroja la cual resulta una herramienta útil en el análisis de la formación de la hidroxiapatita de manera que se identifican los grupos funcionales y se le puede dar seguimiento al avance de la reacción, difracción de rayos X permite determinar la estructura cristalina y la fase de la hidroxiapatita, la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido(MEB) permite determinar la morfología y así se pudo apreciar la etapas de reacción cuando se sometía a calentamiento clásico y microondas

RECOMENDACIONES



RECOMENDACIONES

En el método de precipitación, el tiempo de reposo juega un papel importante en la síntesis de la Hidroxiapatita (HA) pura, para tiempos de reposo menores a 5 días se obtiene una mezcla de el producto con fosfatos dicalcico y fases amorfas no definidas.

En el método de precipitación, el procedimiento y tiempo de mezclado de los reactantes es determinante para la síntesis de la Hidroxiapatita (HA) por lo que se recomienda adicionar la solución de fosfato de amonio 4 gotas por minuto a la solución de nitrato de calcio a una velocidad de 750 rpm utilizando un agitador magnético.

Para el calentamiento de microondas de la muestra o reactantes es necesario utilizar recipientes transparentes a las microondas y resistentes a altas temperaturas, no es recomendable el uso de crisoles de porcelana ya que estos absorben las microondas, disminuyendo el efecto de éstas sobre el compuesto de interés.

Para obtener hidroxiapatita libre de calcita mediante calentamiento microondas o clásico es necesario utilizar atmósfera inerte.

BIBLIOGRAFIA



BIBLIOGRAFIA

1. **Blardoni.F, González R, Maestre. H.** “Aplicaciones de hidroxiapatita HAP-200 como sustituto de injertos óseos en ortopedia”2004.
2. **Cardona JJ.** “Obtención y caracterización de Hidroxiapatita sintética”. Proyecto de Grado, Universidad de Antioquia, Facultad de Ingeniería, Medellín, 1997; 68 p.
3. **Castillo, García C P; Fair Gaviria.** “Estudios de algunos parámetros que determinan la síntesis de hidroxiapatita por la ruta de precipitación”, Colombia 2005.
4. **Colley, R. T.** “Espectroscopia infrarroja” Madrid: ALH AMDRA: 1979
5. **Delgado Hernández G, Mesa Olazabal E, Ramírez de Lahaye B, Socorro Trujillo M, Courturejuzón L.** “Evaluación de la hidroxiapatita porosa cubana como material de implante óseo en periodoncia”. Rev Cuba Medicina Militar 1994; 23(1): 26 – 30
6. **Echavarría, C. Riaño, A. Noreña.** “Hidroxiapatita Sintética de porosidad inducida: Comparación del Hueso calcinado” Rev. Faca. Ing. Univ. Antioquia. Vol. 19. 1999. pp. 56-64.
7. **Jarcho M, Bolen CH, Thomas MB, Bobick J, Kau JF, Doremus RH.** “Hydroxyapatite synthesis and Characterization in dense polycrystalline form.” J. Matr Sci., 11: 2027-2035, 1976
8. **Jarcho M.** “Calcium phosphate ceramic as hard tissue prosthetics.” Clin. Orthop., 157: 259-277, 1981.

9. **Gomez Ortega. J.L, Villarreal,N.E**
 “Visualización cristalográfica de la hidroxiapatita”, Facultad Ciencias Físico Matemáticas-UANL vol. VII. Julio-Septiembre 2004,

9. **Legeros, S. Lin, R. Rohanizadeh, D. Mijares, J. Legeros, M.** “Biphasic calcium phosphate bioceramics: preparation, properties and applications” Journal of materials science: Materials in Medicine. Vol. 14. 2003. Pp. 201-209

10. **Londoño M. E.** Influencia del tratamiento térmico en Las propiedades cristaloquímicas de la hidroxiapatita sintética. Universidad Pontificia Bolivariana. 2005.

11. **Loupy, A.** “laboratoire des Reactions Selectives sur Supports Université Paris.sud bâtiment 410 91405 ORSAY

12. **LLopez, Yucel, J.C. Romero Ramírez, M. Rodríguez,A.V.**
 “La difracción de los rayos X por los cristales.” La Habana: ministerio de educación superior (1986)

13. **Riaño C, Echevarría A, Ramírez G, Escobar I, Cardona J, et al.** “Características osteoconductoras de la hidroxiapatita sintética y la derivada de corales marinos injertadas en conejos”. Análisis descriptivo. Rev. Col. Cienc. Pec. 1999; 12: 97 –107.

14. **Ruiz. S. C, Mendoza. E, Delgado, M..**
 “Propuesta y evaluación de una síntesis rápida y selectiva de algunos fosfatos de calcio por el método ácido base”. Bogotá Colombia, Jun-3-2005

15. **Suárez R.** “Síntesis y caracterización de hidroxiapatita Macroporosa”. Universidad de Antioquia. Medellín (2002).

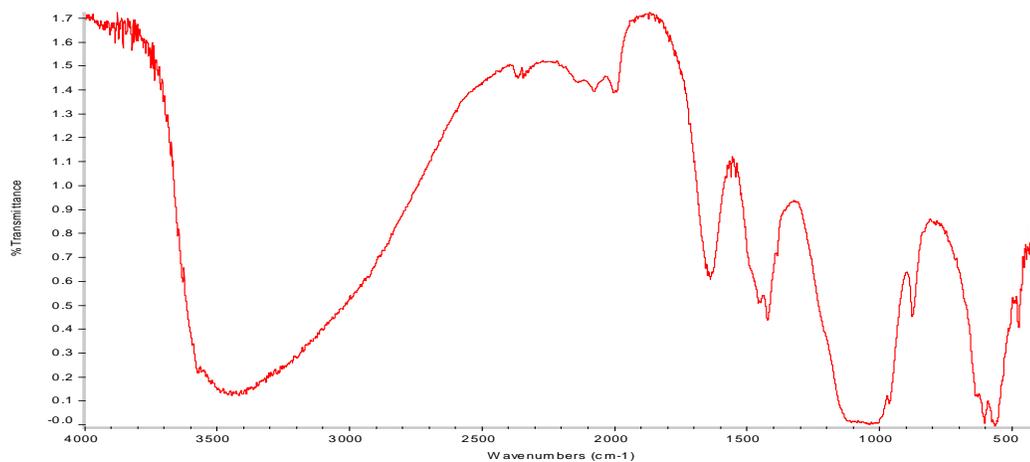
16. **Yang. X, Zhuhong, W..** “Synthesis Of biphasic Ceramics of hidroxyapatita and β - tricalcium phosphate. With controlad phase content and porosity” 1998.

APÉNDICE

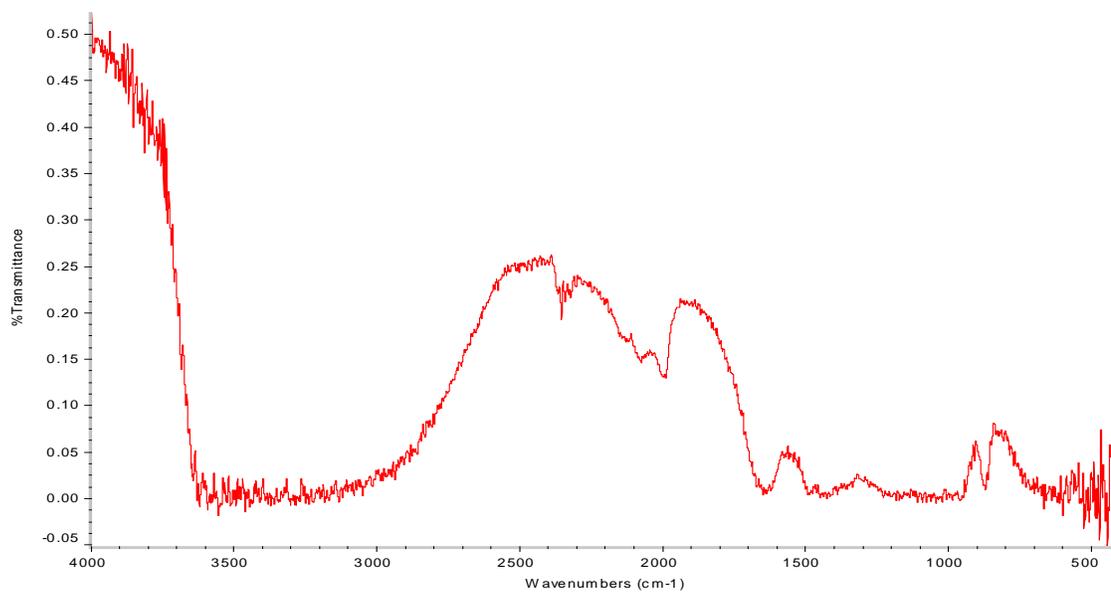


Resultado del análisis por espectroscopía infrarroja aplicado a los productos obtenidos en el ensayo 1

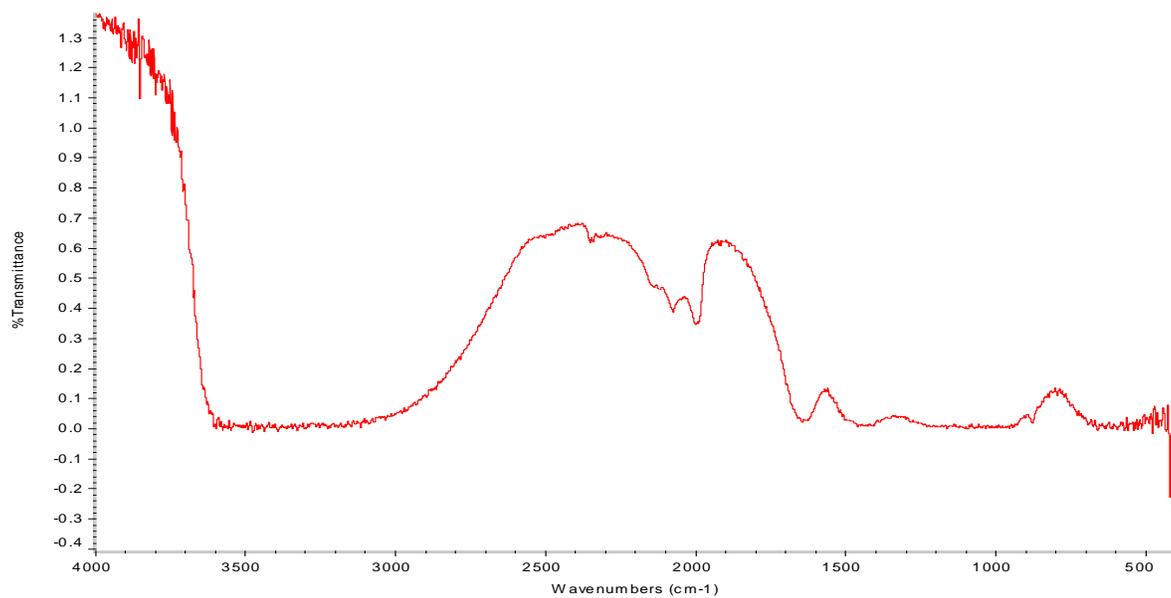
100°C



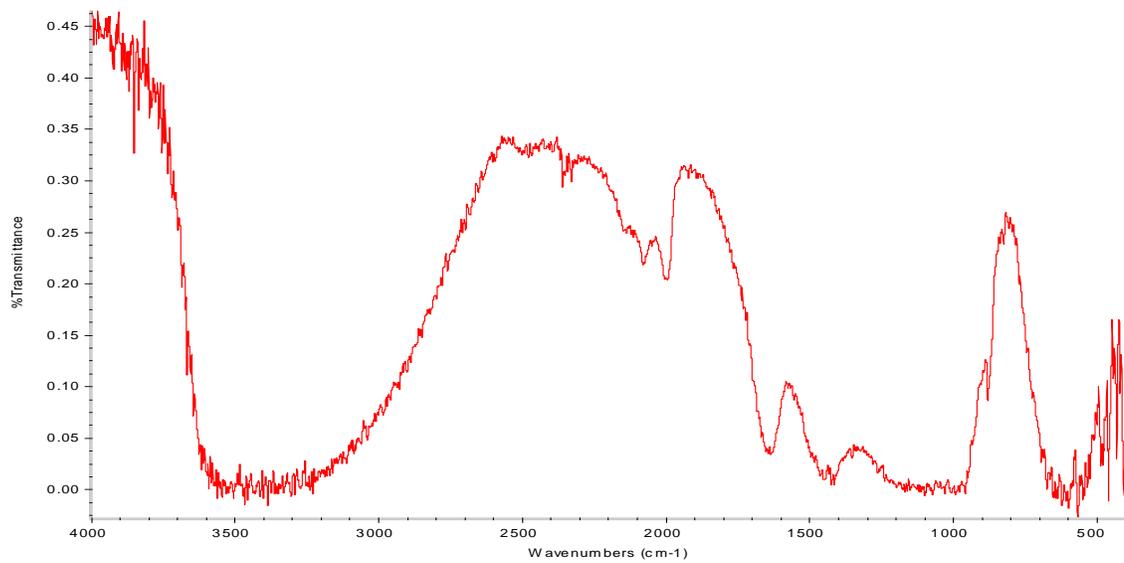
200°C



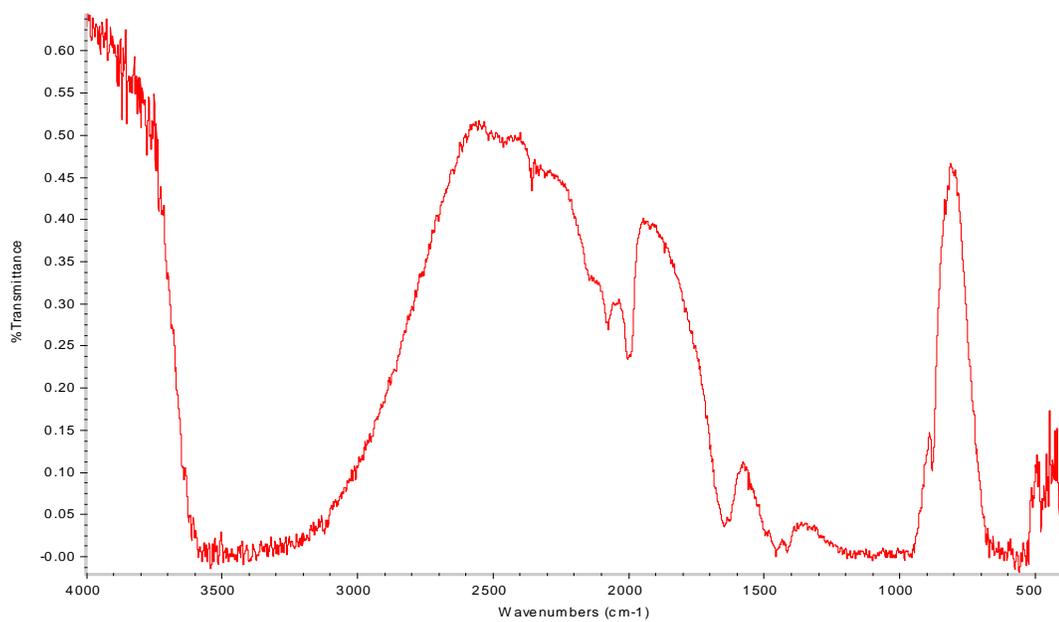
300°C



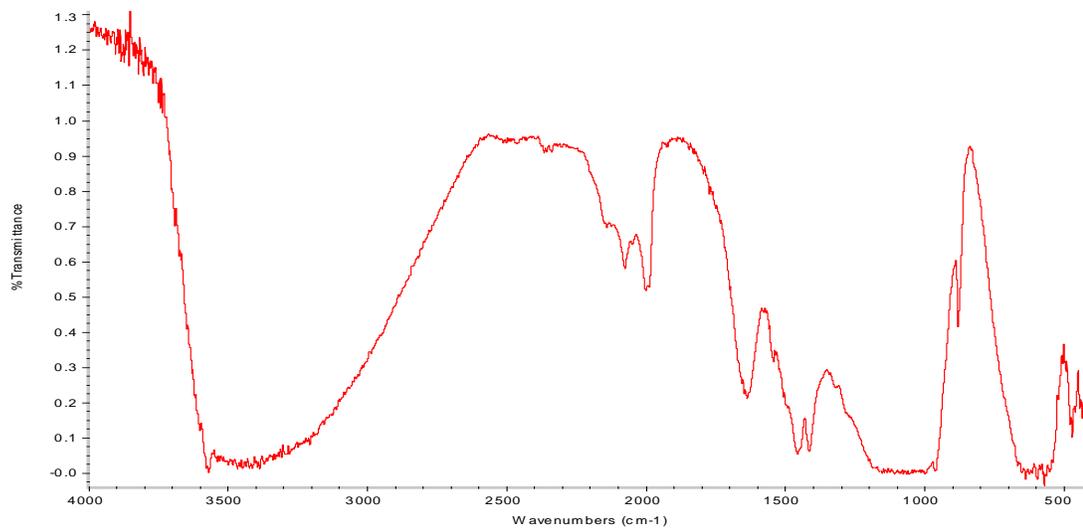
400°C



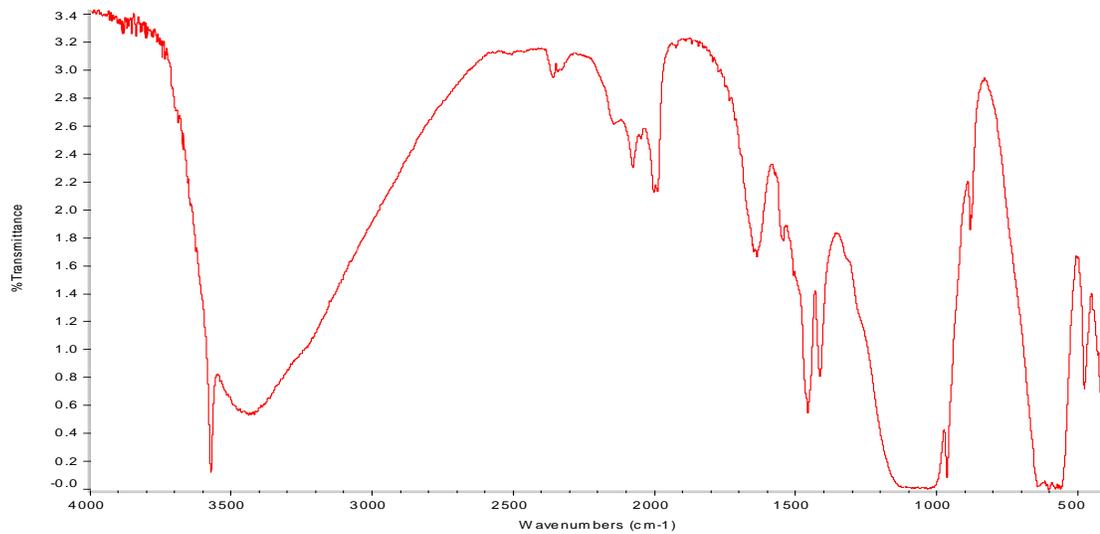
500°C



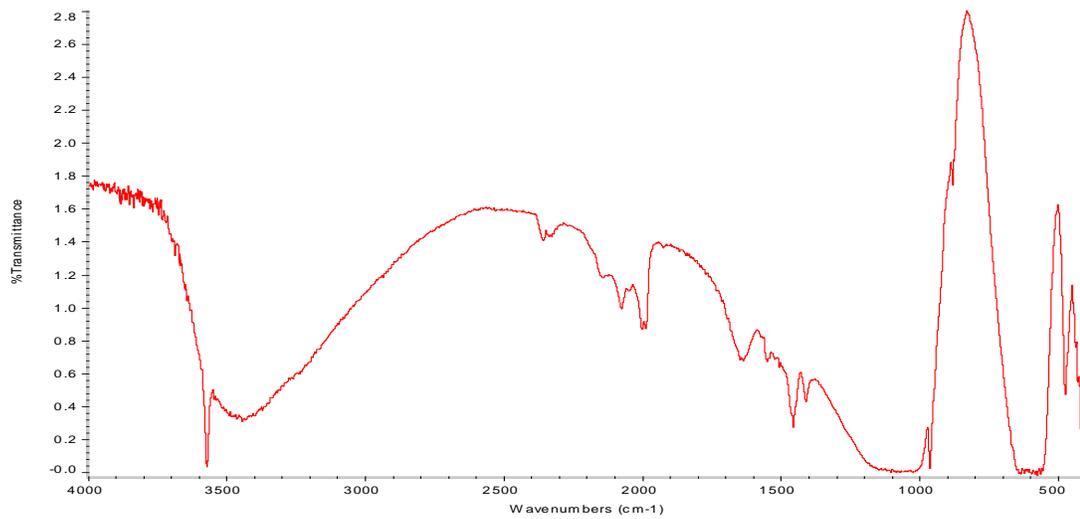
600°C



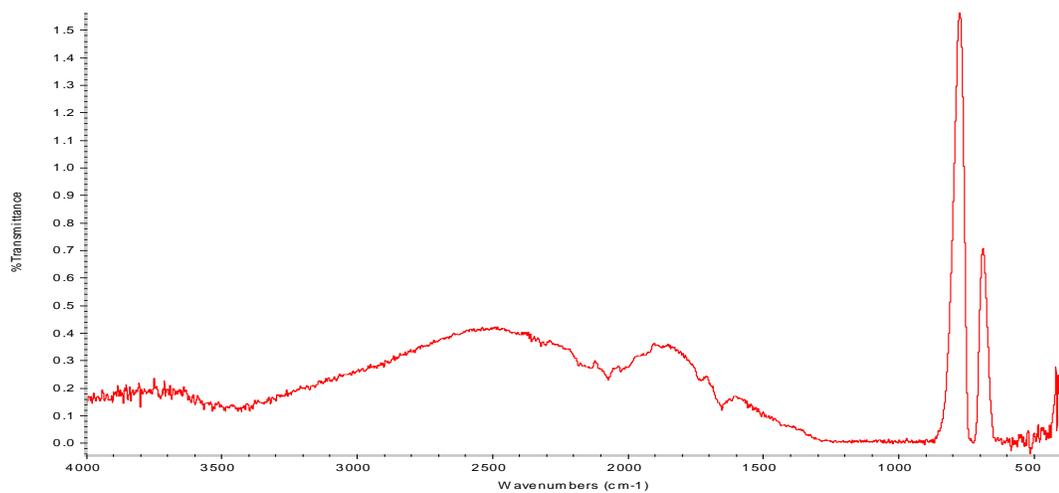
700°C



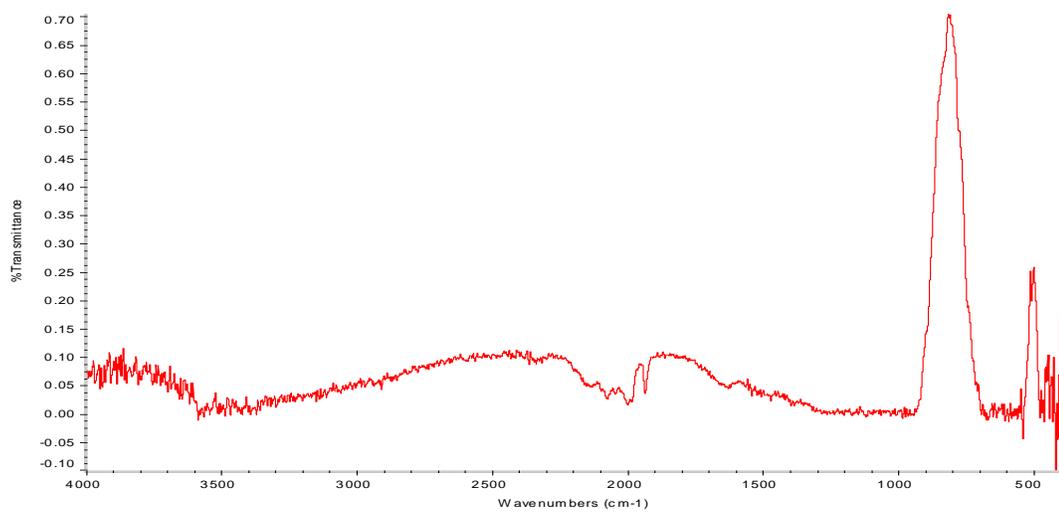
800°C



900°C

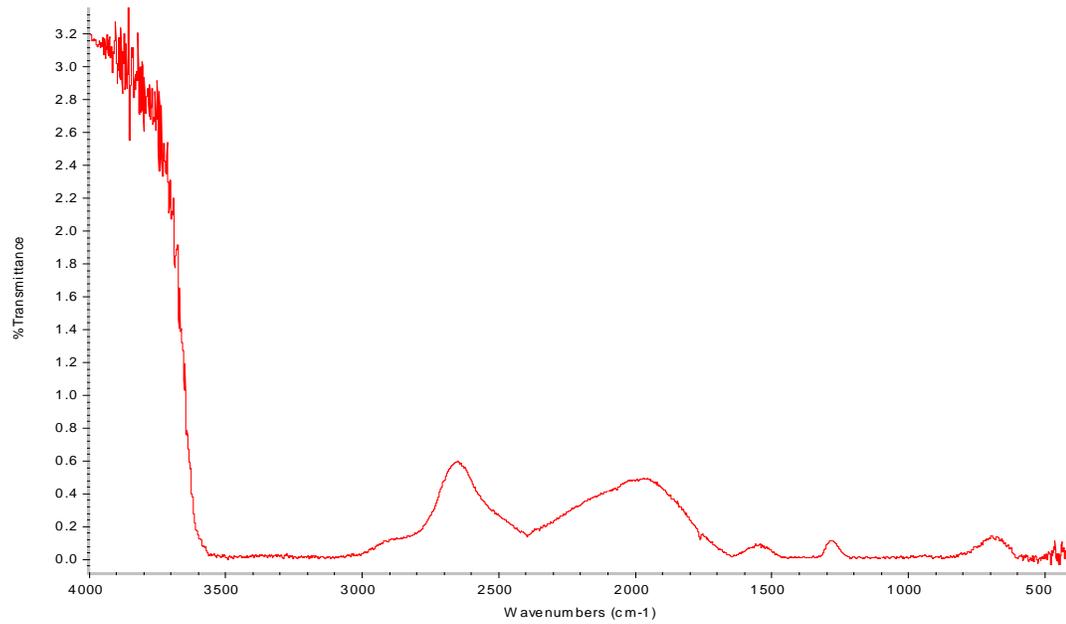


1050°C

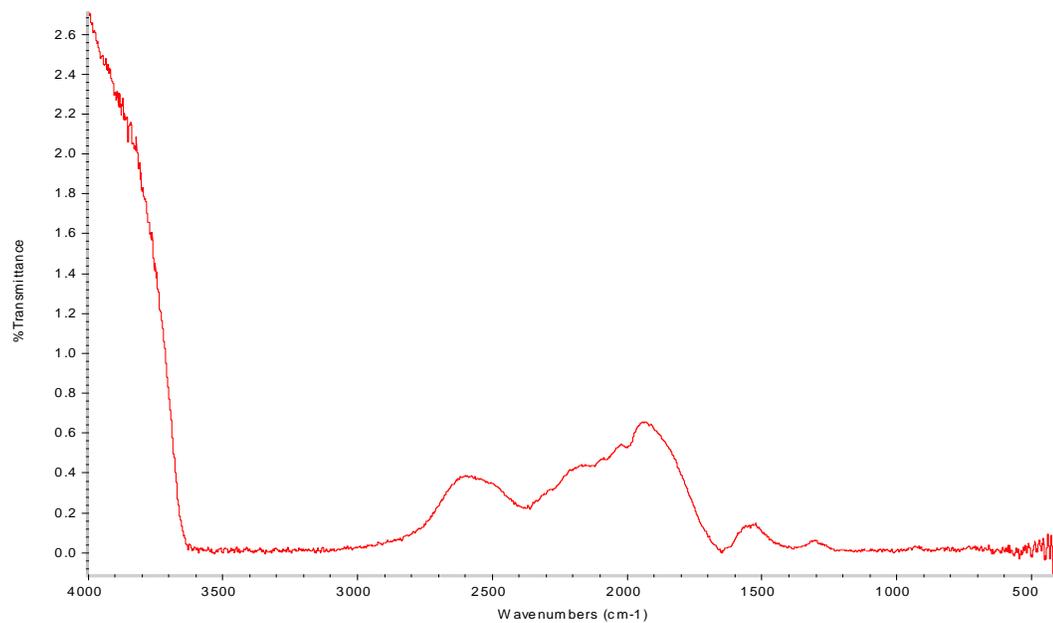


Resultado del análisis por espectroscopía infrarroja aplicado a los productos obtenidos en el ensayo 2

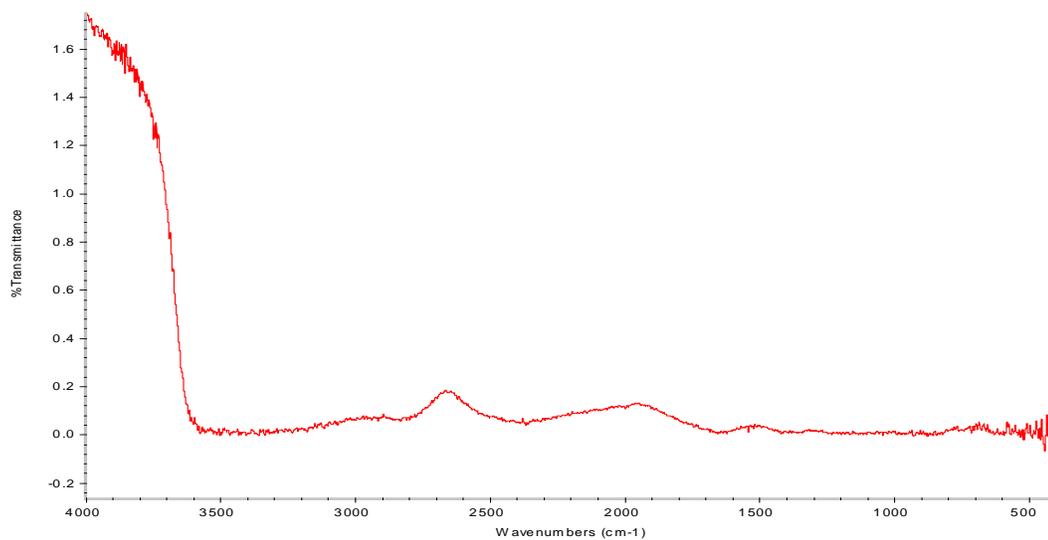
100°C



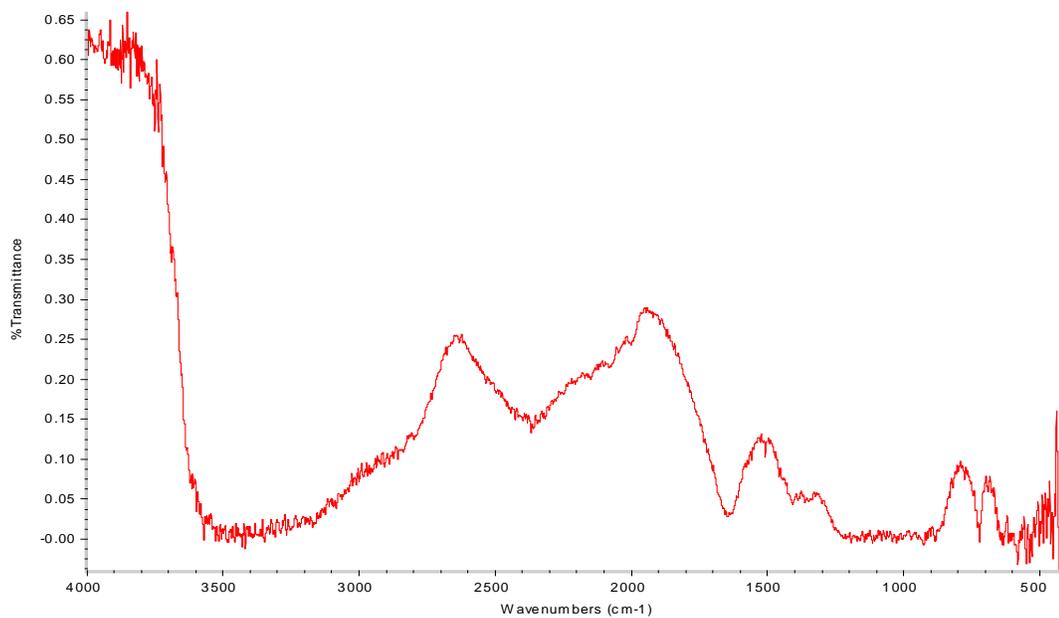
200°C



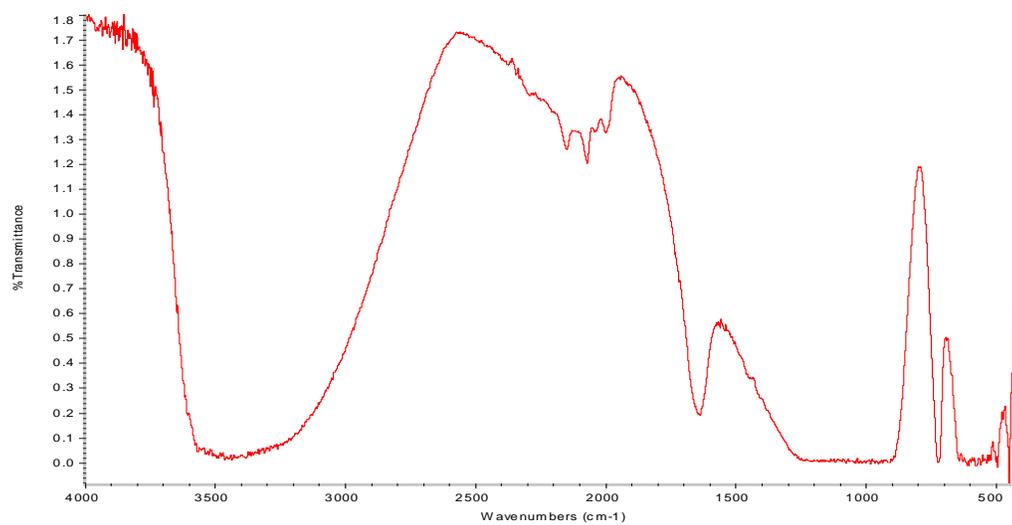
300°C



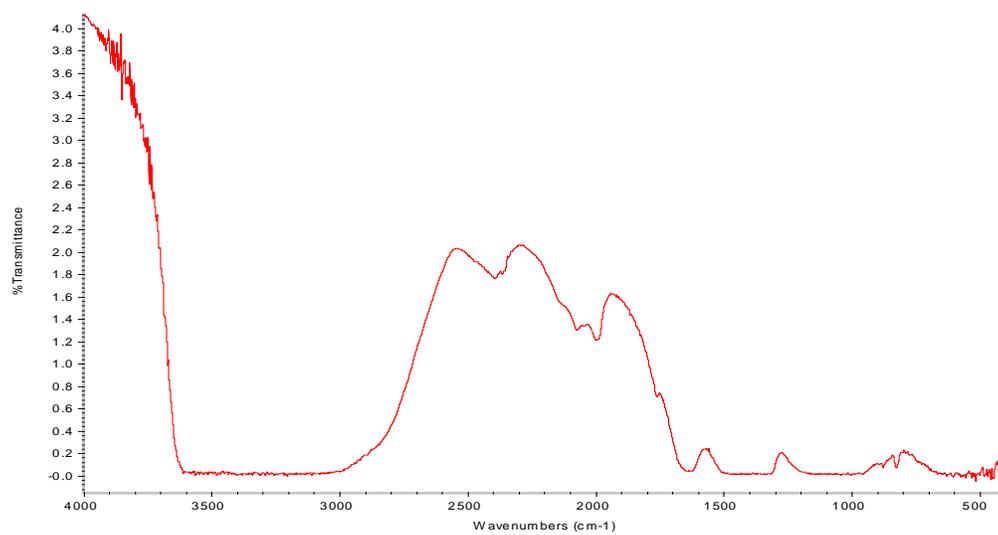
400°C



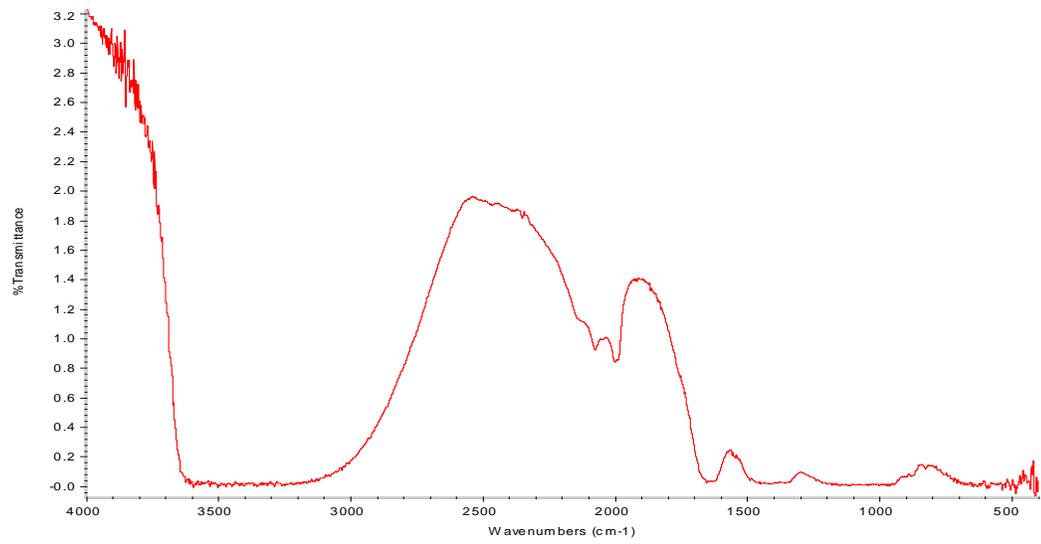
500°C



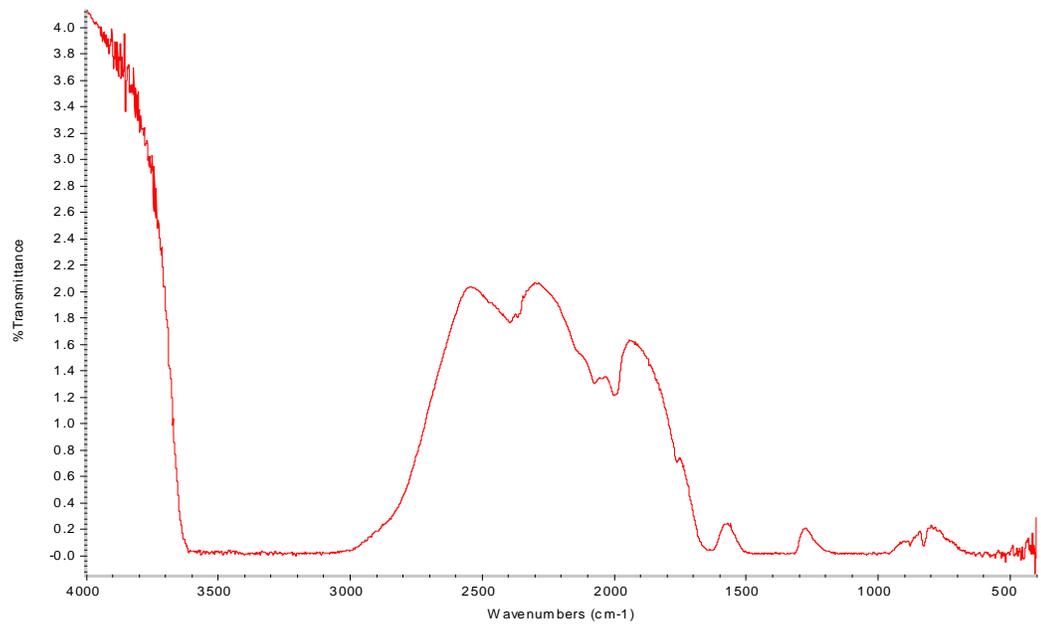
600°C



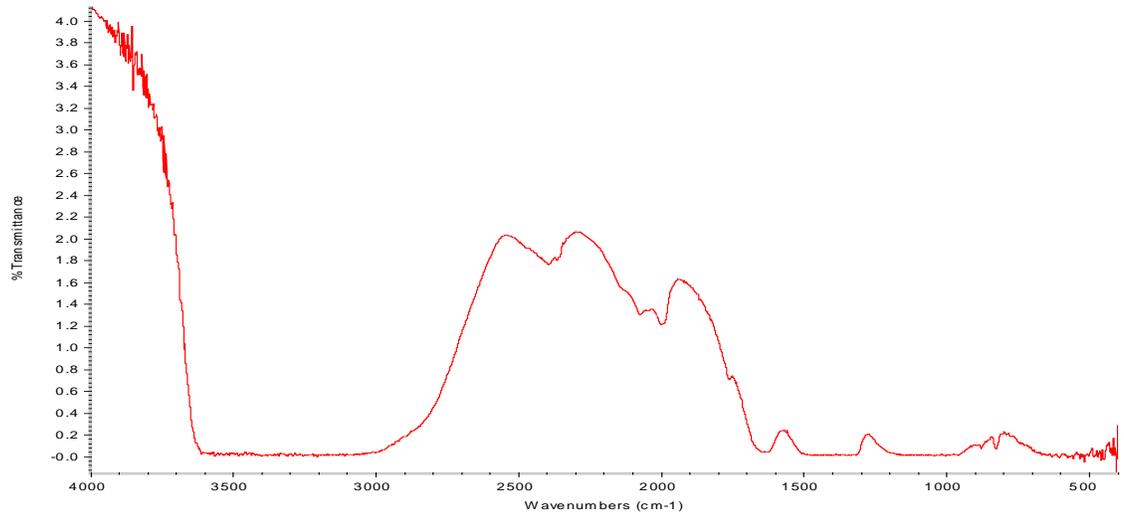
700°C



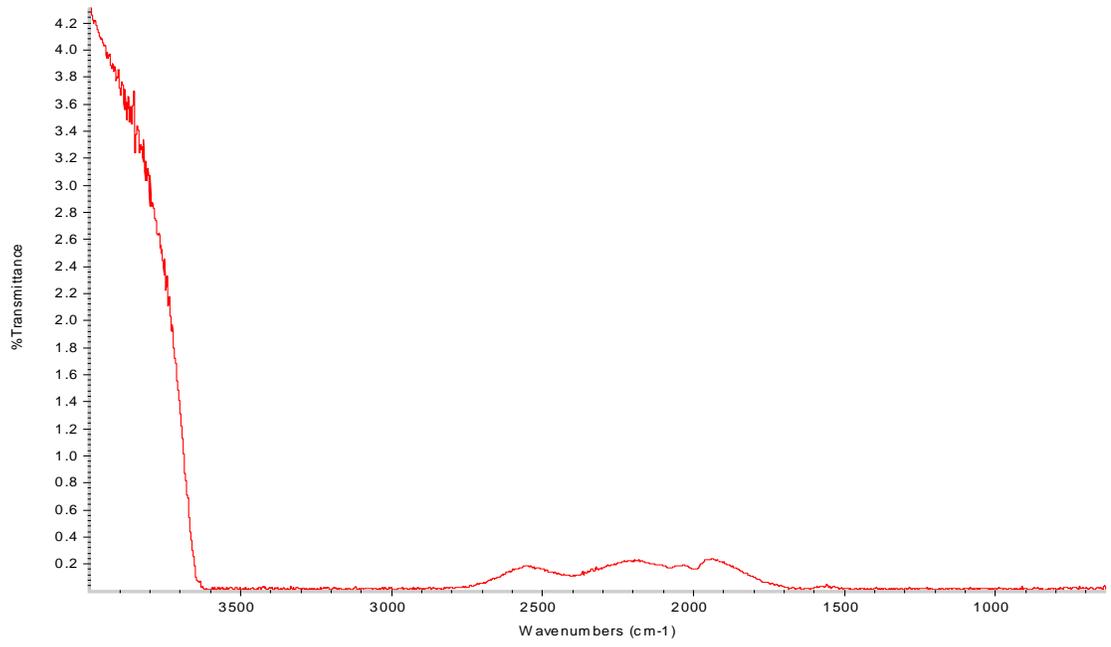
800°C



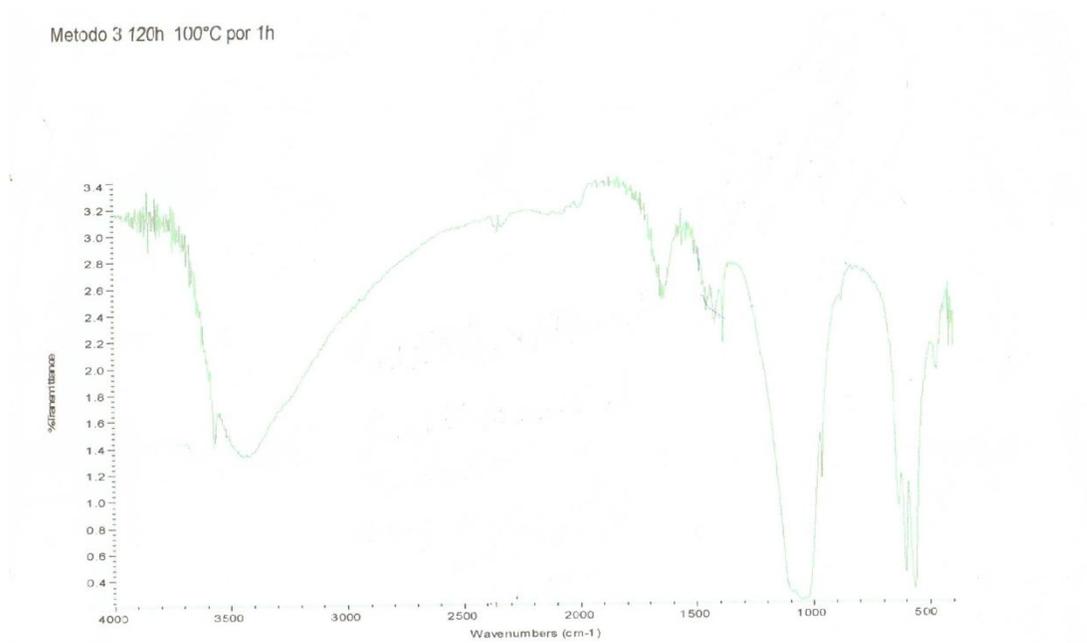
900°C



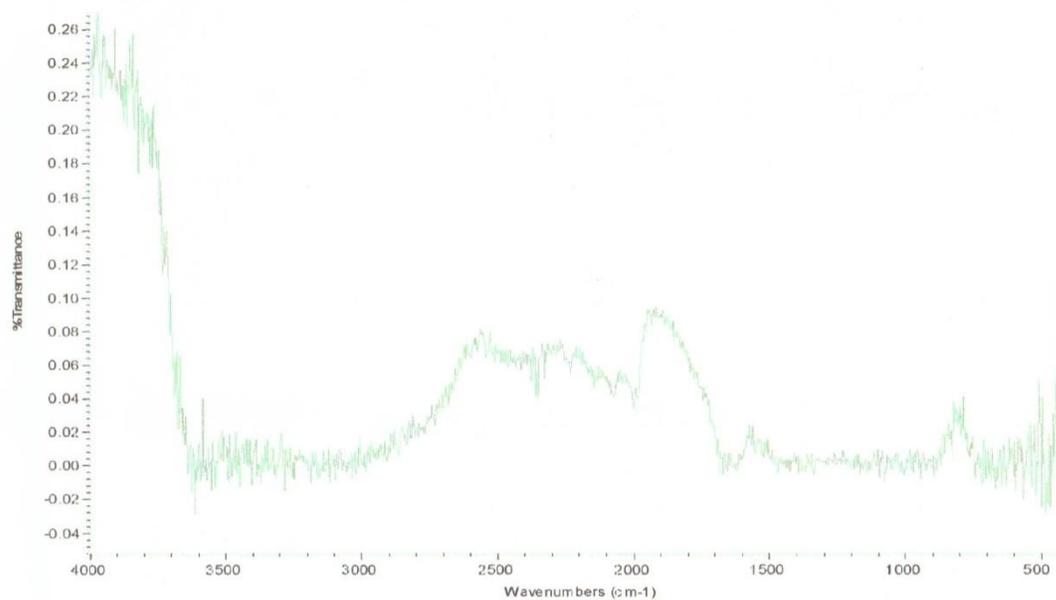
1050°C



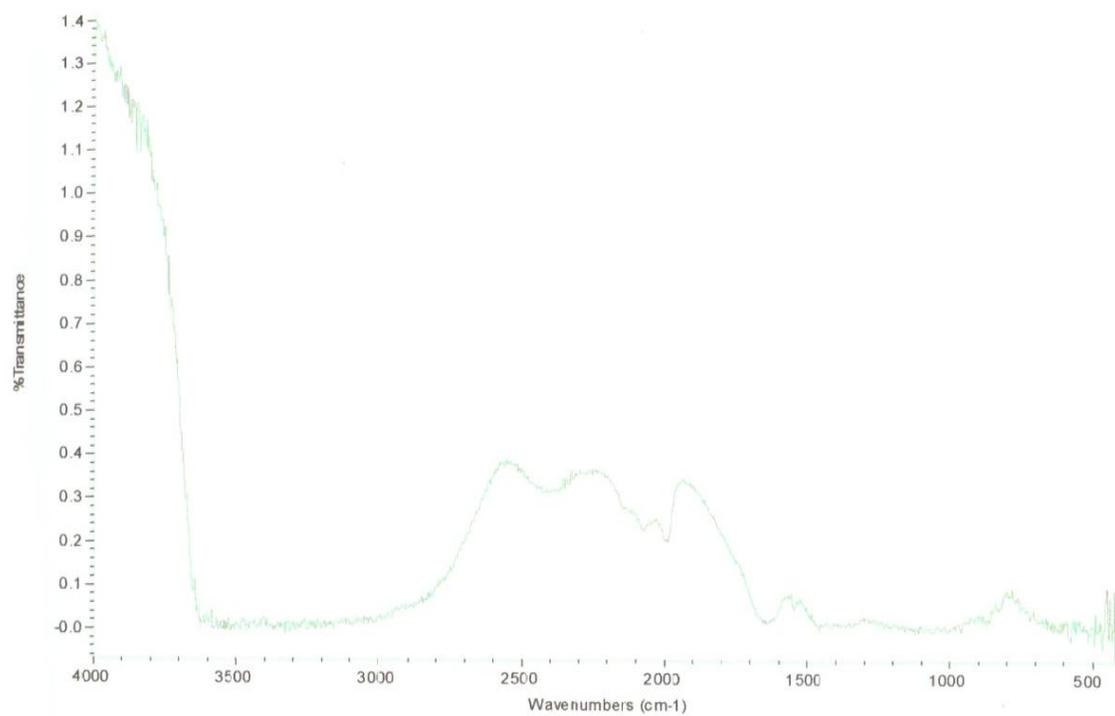
Resultado del análisis por espectroscopía infrarroja aplicado a los productos obtenidos en el ensayo 3



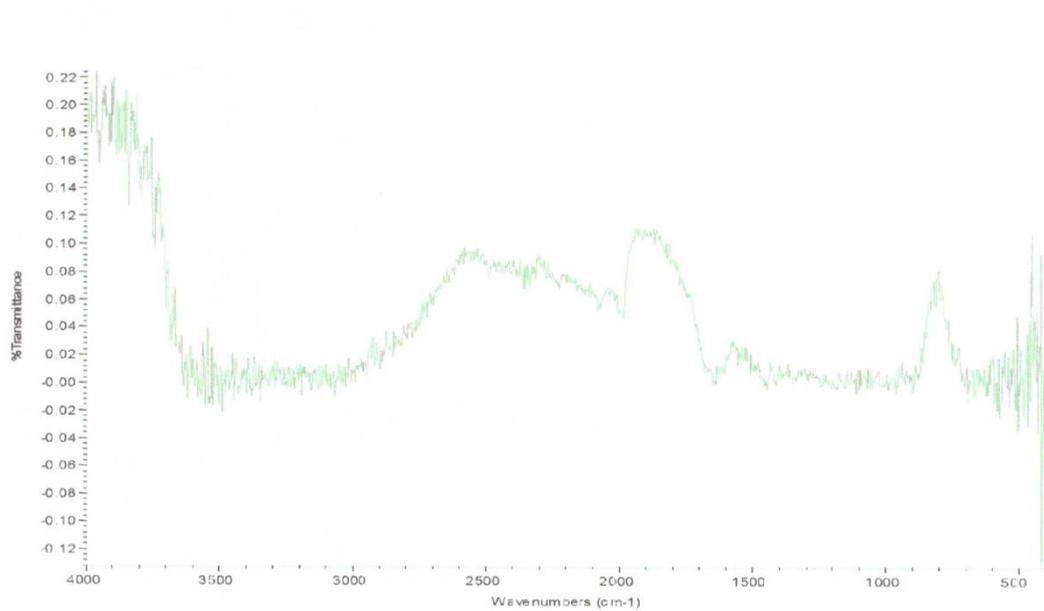
Metodo 3 120h 200°C por 1h



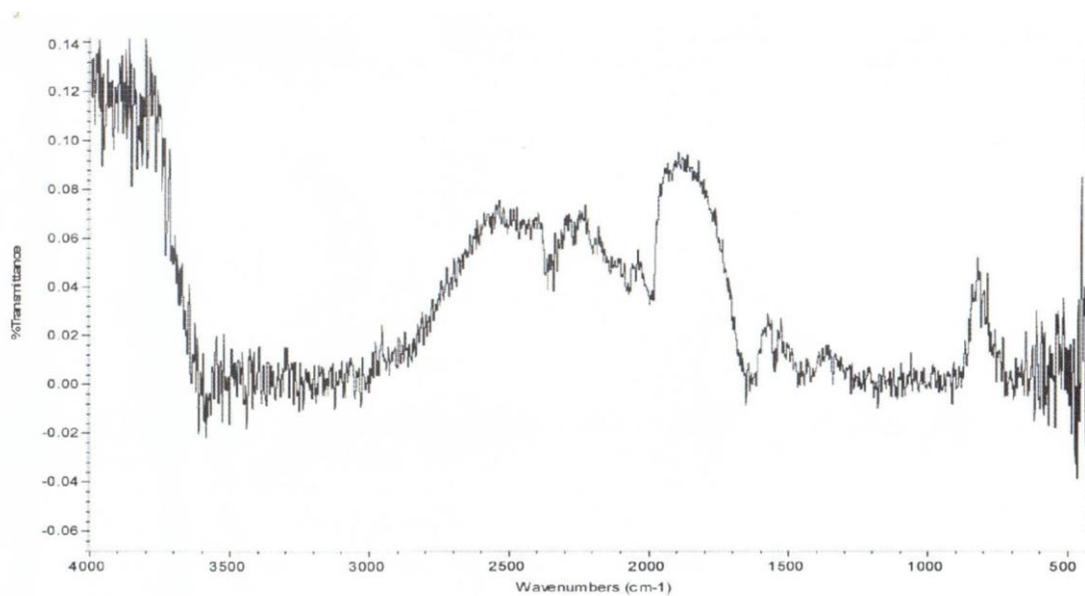
Metodo 3 120h 300°C por 1h



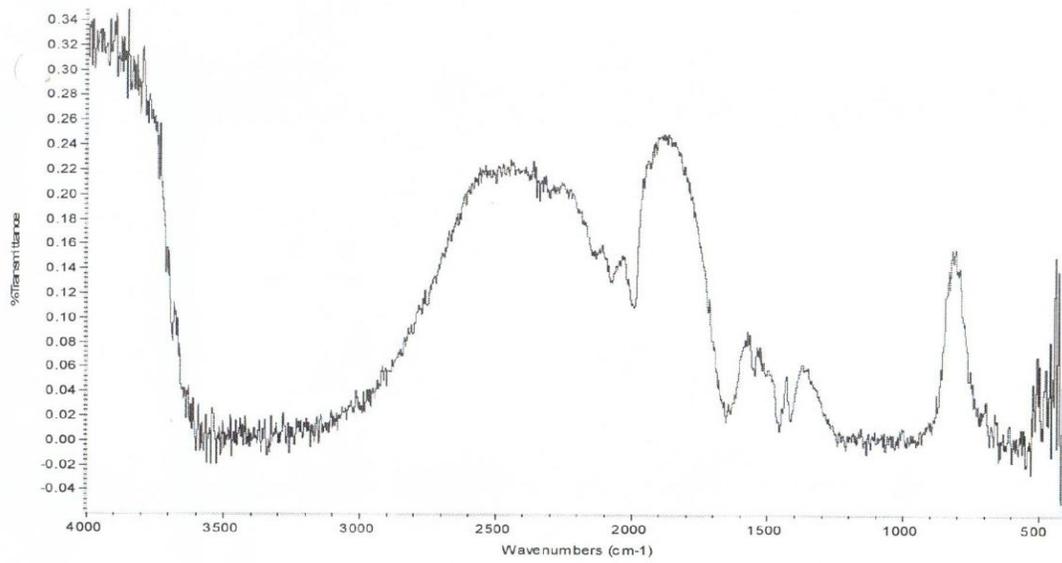
Metodo 3 120h 400°C por 1h



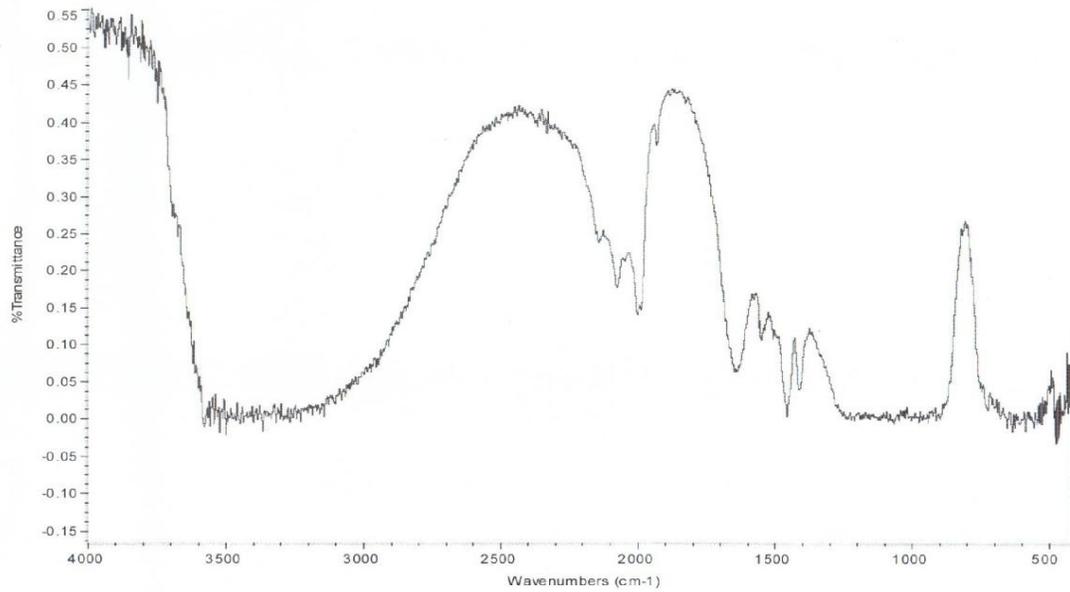
Metodo 3 120h calcinado 500 por 1h



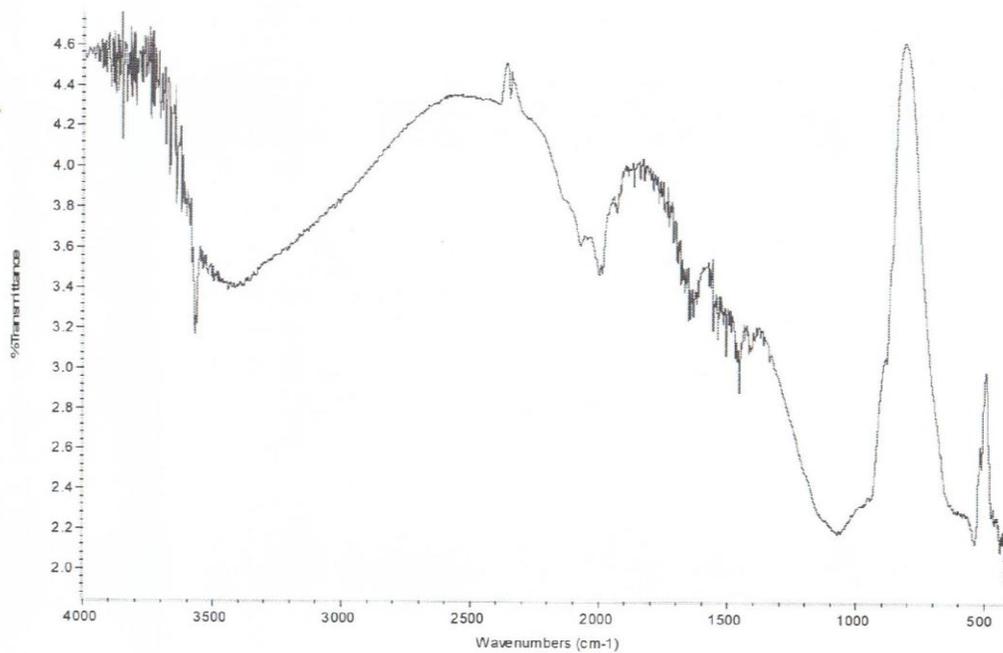
Metodo 3 120h calcinado 600 por 1h



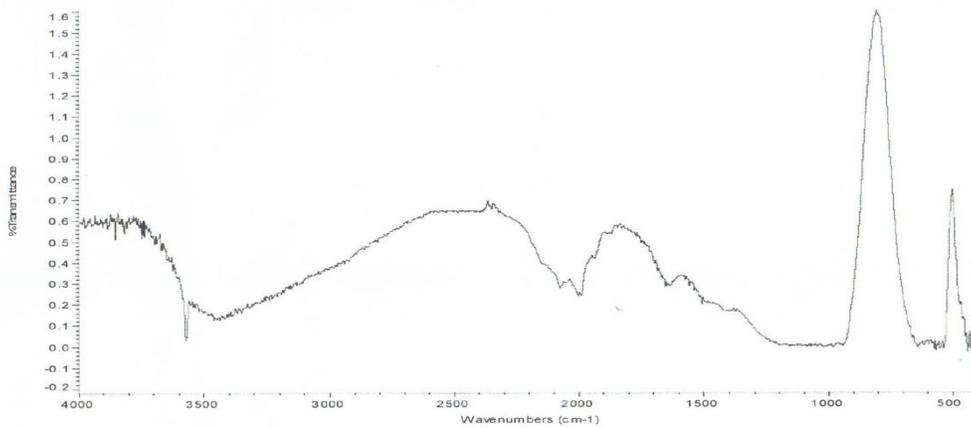
Metodo 3 120h calcinado 700 por 1h



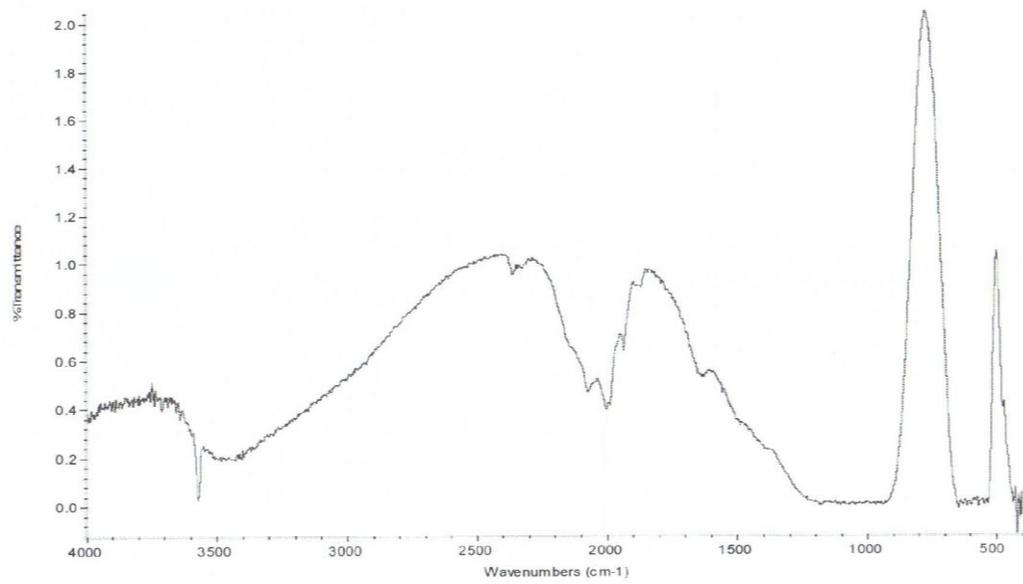
Metodo 3 120h calcinado 800 por 1h



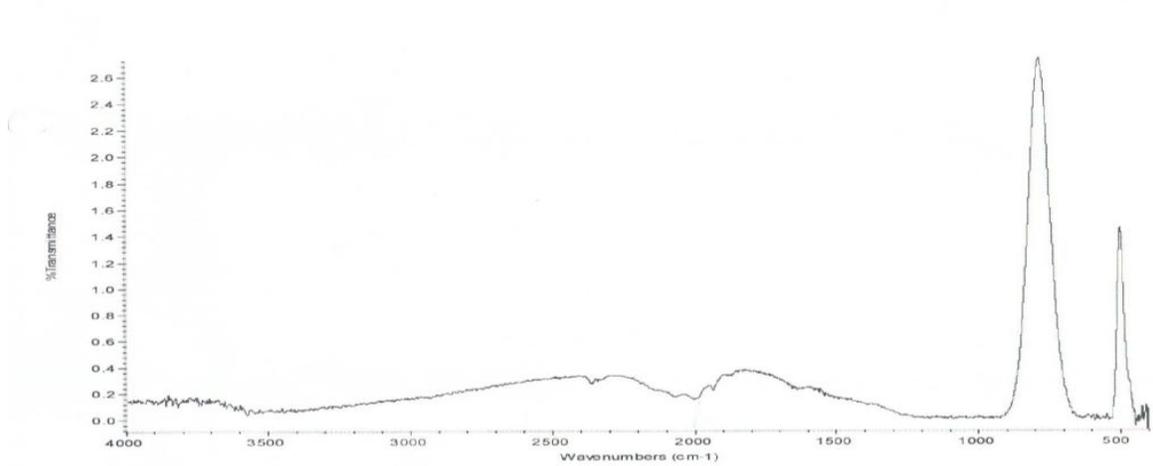
Metodo 3 120h calcinado 950 por 1h



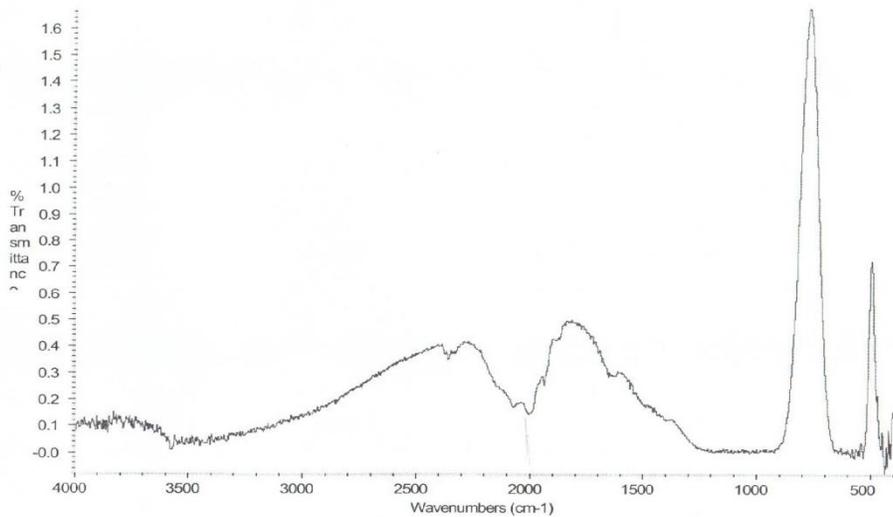
Metodo 3 120h calcinado 1050 por 2h



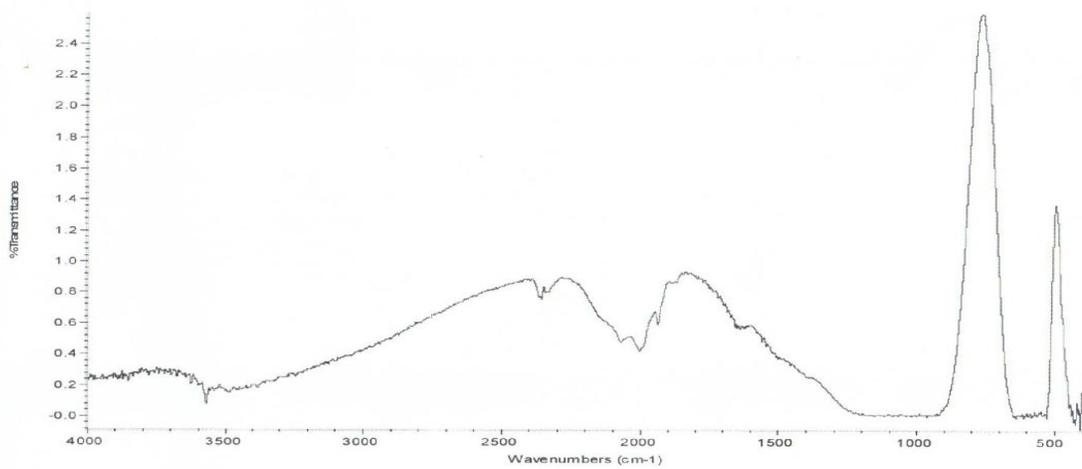
Metodo 3 120h calcinado 1050 por 3h



Metodo 3 120h calcinado 1050 por 4h

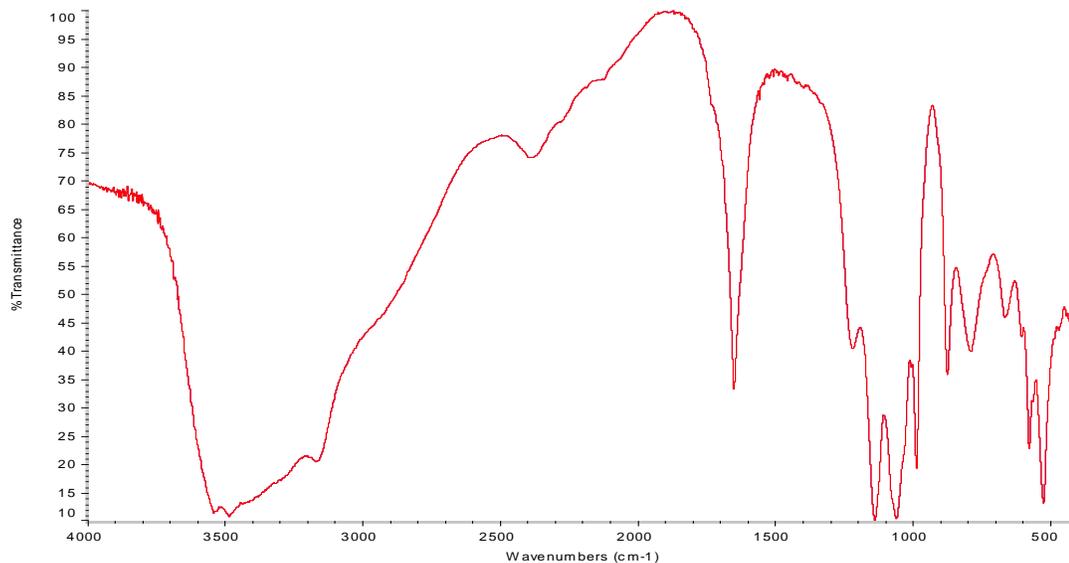


Metodo 3 120h calcinado 1050 por 5h

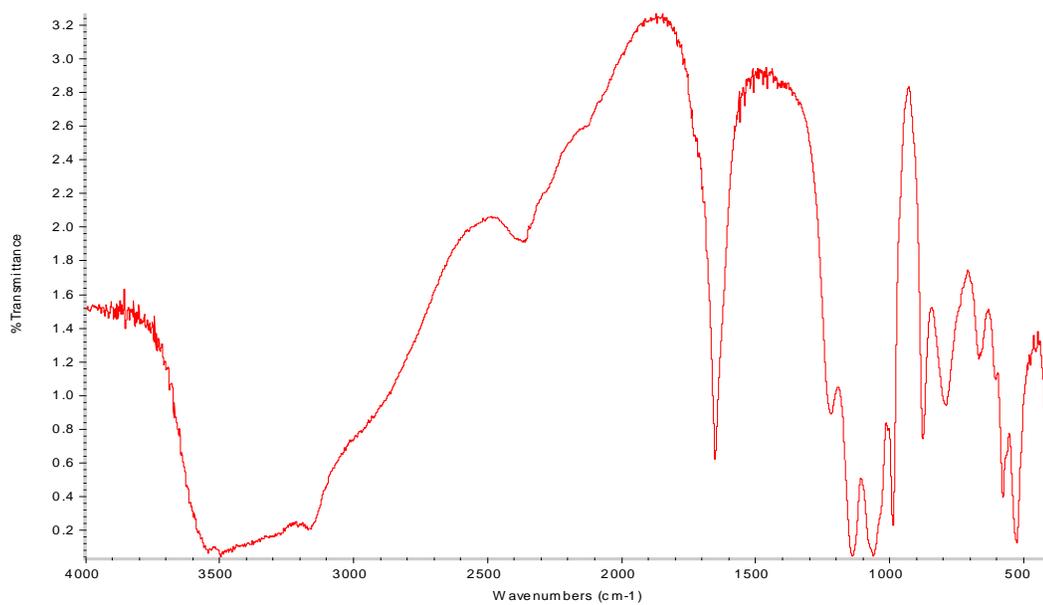


Resultado del análisis por espectroscopía infrarroja aplicado a los productos obtenidos en el ensayo 5.

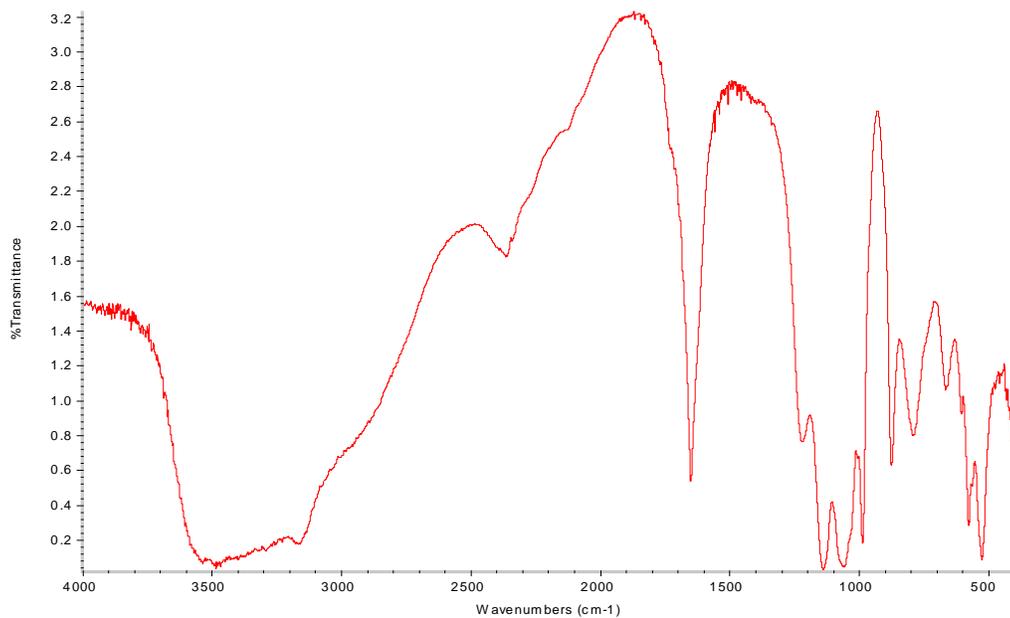
P8 5min



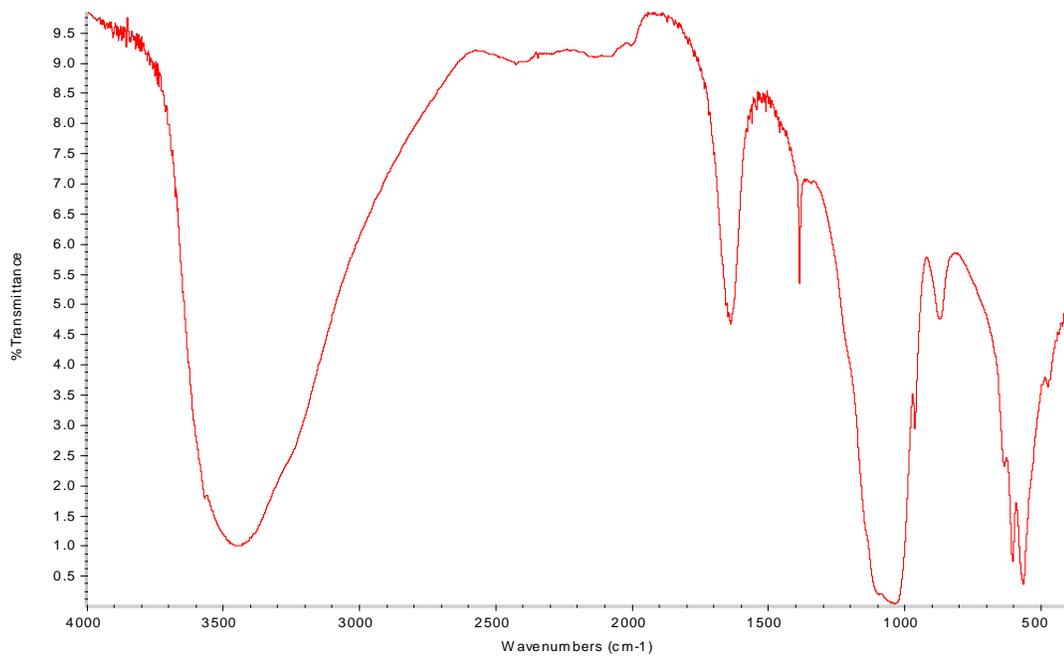
P8 10min



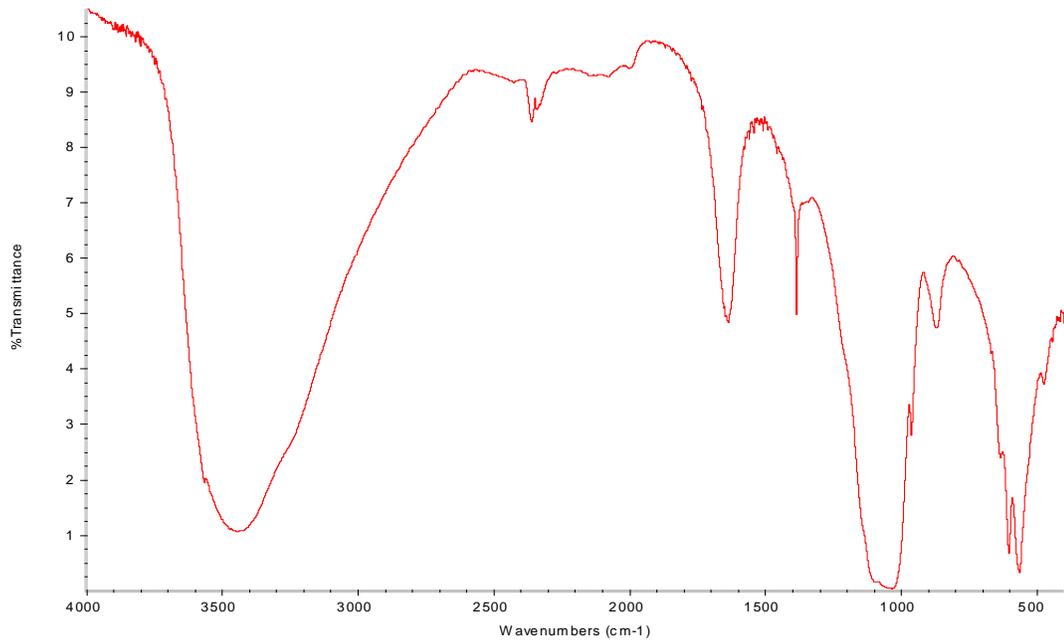
P8 15min



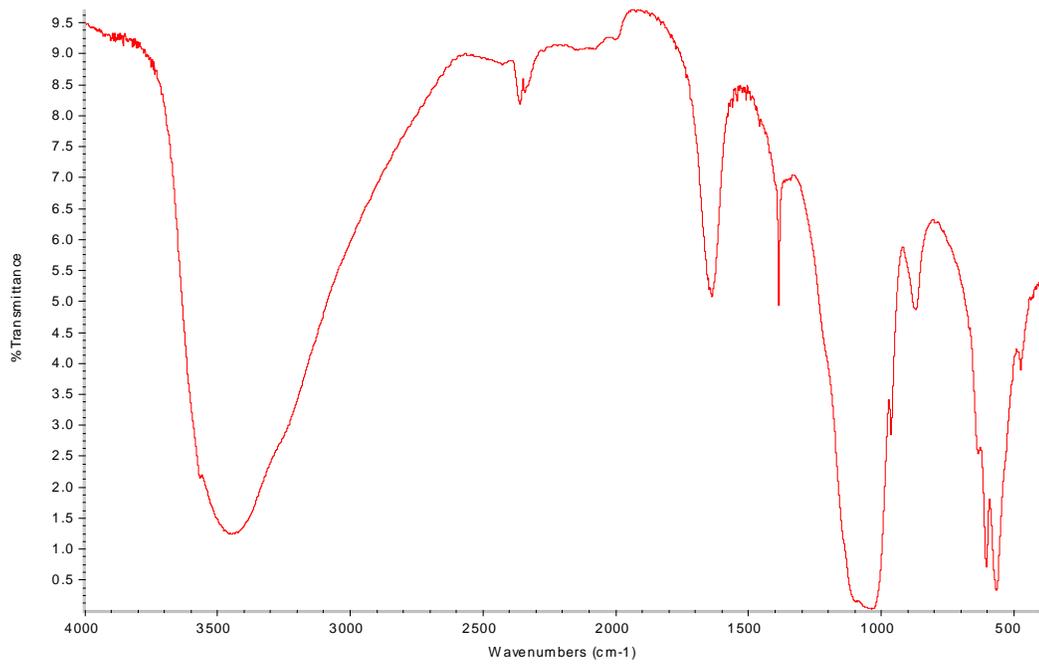
P8 20min



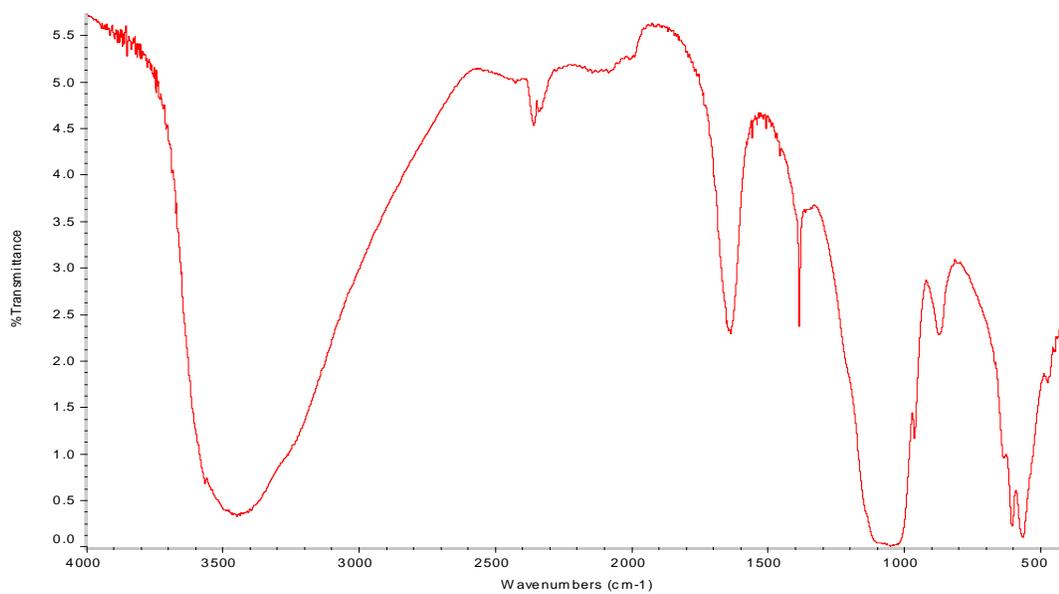
P9 5min



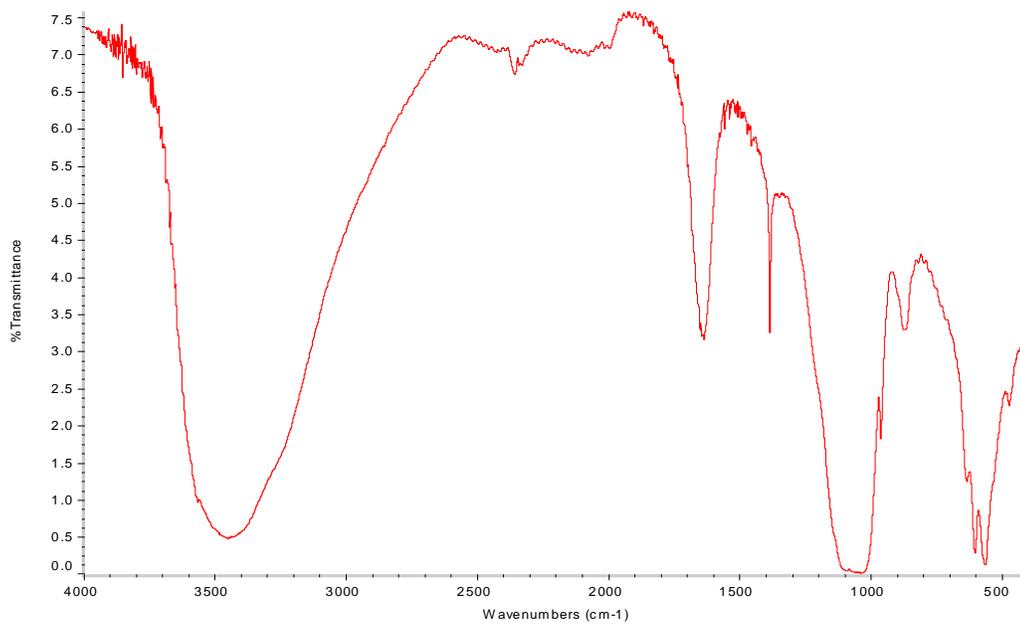
P9 10min



P9 15min



P9 20min



Equipo utilizado para la caracterización de los productos obtenidos en los diferentes ensayos



**Figura 1: Infrarrojo con transformada de furrier
AVATAR 330 FT- IR THERMO NICOLET**



**Figura 2. Difractometro
Marca SIEMENS D50**

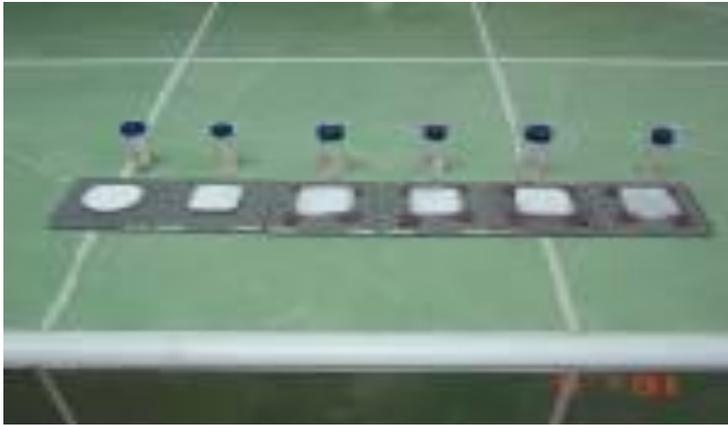


Figura 3: Sistema de preparación de muestras para análisis de difracción



**Figura 4: Microscopio electrónico de barrido
MEB JEOL 5510**

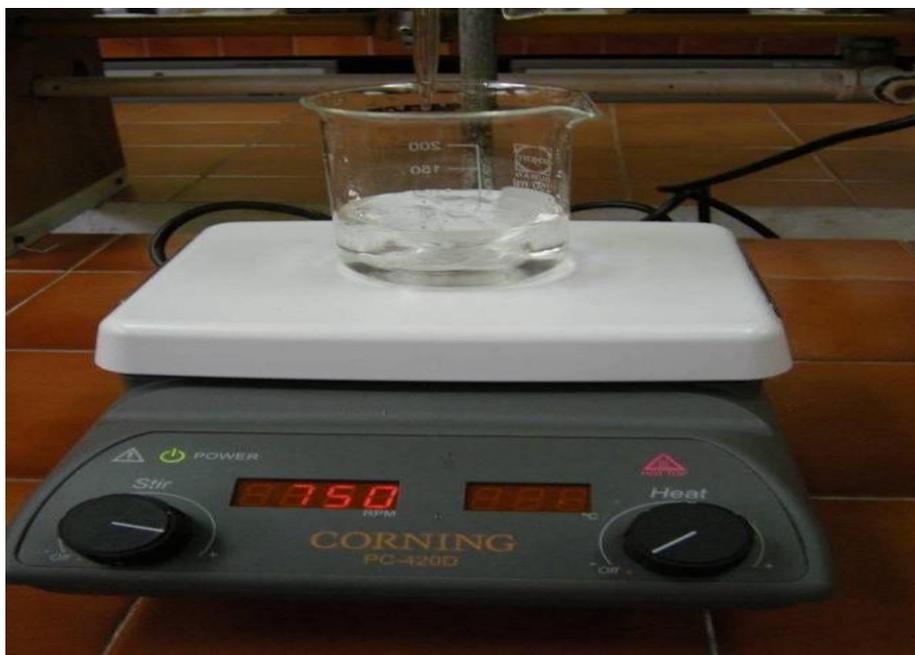


Figura 5: Sistema de agitación cuando se mezclan las soluciones



Figura 6: Sistema de adición del fosfato diácido de amonio.

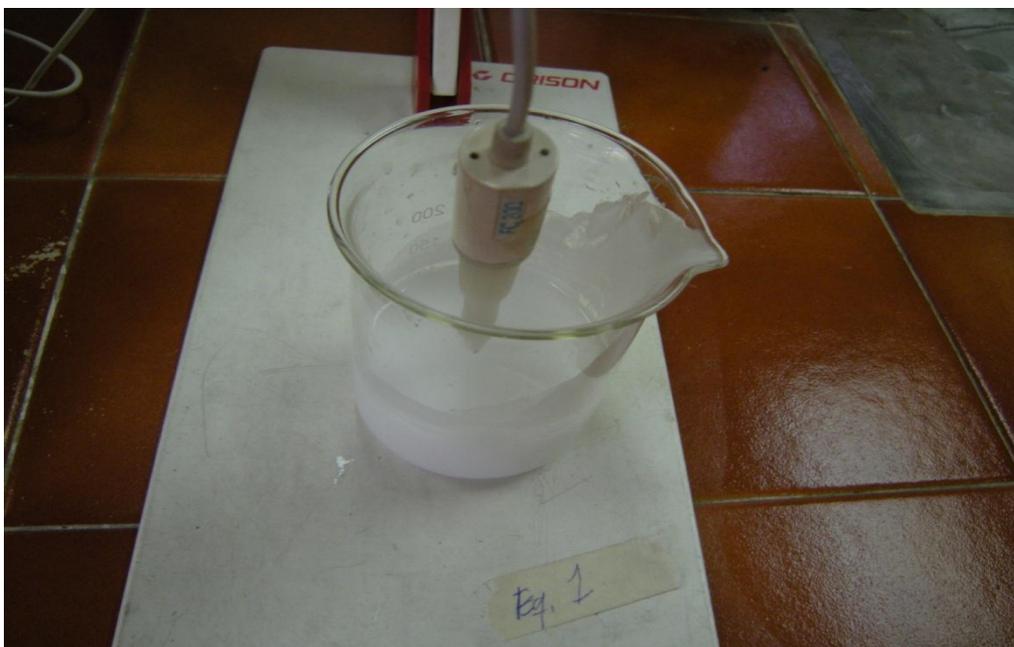


Figura 7: Equipo que permite la determinación del pH de una solución.



Figura 8: Sistema que muestra la forma que adquiere la mezcla en el estado sólido.



Figura 9: Mufla utilizada para el calentamiento clásico



Figura 10: sistema que muestra el control digital para calentar la mufla



Figura 11: Termocupla utilizada para medir la temperatura cuando se calentó por microondas las muestras.



Figura 12: Crisol de carburo de silicio en el que se calentó las muestras en el microondas.