

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROXIAPATITAS NO
ESTEQUIOMÉTRICAS POR LOS MÉTODOS DE PRECIPITACIÓN, SOL-GEL Y
COMBUSTIÓN**

ALBA LUZ AMAYA GARCÍA

MARTHA BEATRIZ SARMIENTO RONDÓN

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2009

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROXIAPATITAS NO
ESTEQUIOMÉTRICAS POR LOS MÉTODOS DE PRECIPITACIÓN, SOL-GEL Y
COMBUSTIÓN**

ALBA LUZ AMAYA GARCÍA

MARTHA BEATRIZ SARMIENTO RONDÓN

Trabajo de grado presentado como
requisito parcial para optar al título de
QUÍMICAS

Directora

LUZ ÁNGELA CARREÑO DÍAZ

Química, M.Sc. Ph.D

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2009

DEDICATORIAS

A mi familia, mi esposo, a mis hijas, fuente de energía y motivación.

Alba Luz Amaya García

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por permitirme llegar a este momento, tan lleno de gloria y satisfacción.

A mi esposo por su gran ayuda, apoyo, amor y comprensión.

A mis hijas, por ser mi fuerza y mi entusiasmo.

A mis amigos incondicionales, Jusy, Nogui, Karen, Natha, Jennifer que estuvieron a mi lado para apoyarme en los momentos de debilidad.

A la Dra. Luz Ángela Carreño por darme la oportunidad, el apoyo y la amistad.

A los miembros del CICA, por su colaboración y aporte intelectual.

A José y los miembros del grupo de Rayos X, por su valiosa ayuda y amistad.

A la Universidad Industrial de Santander por el aporte intelectual y social.

Alba Luz Amaya García

Mami Linda...

*Nunca alcanzarán las palabras para agradecerte a Dios,
por tu vida y tu existencia y por darme el privilegio y la
alegría de tener como mamá a una mujer tan hermosa,
brillante y excelente como tú mami*

*A Dios... La Luz que brilla e ilumina mi camino, mi vida y
mi mente y me Guía con el más grande amor.*

*A Edwing Soler... Mi Artista sin igual. Quien coloreó mi vida
con pinceladas de Amor*

*A mis Hermanos... Por el apoyo y la unión familiar que me
expresan diariamente*

*A mis Compañeros... Con quienes compartí una vida
universitaria amena, divertida e inolvidable.*

Martha Beatriz

INDICE DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
1. ASPECTOS GENERALES	4
1.1. OBJETIVO GENERAL	4
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
1.3. ESTADO DEL ARTE	5
2. MARCO TEÓRICO	9
2.1. HIDROXIAPATITAS	9
2.1.1. Generalidades	9
2.1.2. Propiedades Fisicoquímicas y Cristalográficas	10
2.2. SINTESIS DE HIDROXIAPATITAS	14
2.2.1. Método de Precipitación	16
2.2.2. Método de Sol Gel	17
2.2.3. Método de Combustión	18
2.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS HIDROXIAPATITAS	19
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	20
3.1. SÍNTESIS DE LAS HIDROXIAPATITAS	20

3.1.1. Método de Precipitación	20
3.1.1.1. Variación I	20
3.1.1.2. Variación II	22
3.1.1.3. Variación III	23
3.1.2. Método de Sol-Gel	23
3.1.3 Método de Combustión	24
3.2. CARACTERIZACION DE LAS HIDROXIAPATITAS	26
3.2.1. Técnicas Instrumentales de Análisis de Composición	26
3.2.1.1. Espectroscopia Infrarroja	26
3.2.1.2. Espectrometría UV-Vis.....	27
3.2.1.3. Espectroscopia de Absorción Atómica.....	28
3.2.1.4. Espectroscopia de Dispersión de Energía, EDS	28
3.2.2. Técnicas de Análisis Estructural	30
3.2.2.1. Difracción de Rayos X.....	30
3.2.2.2. Area Superficial (BET)	32
3.2.2.3. Microscopia Electrónica de Barrido.....	33
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
4.1. MÉTODO DE PRECIPITACIÓN VARIACIÓN I	34
4.1.1. Caracterización por espectroscopia Infrarroja	35

4.1.2. Caracterización por Difracción de Rayos X.....	37
4.1.3. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido SEM.....	40
4.1.4. Determinación de Área Superficial Específica	41
4.1.5. Determinación de la relación Ca/P por Espectroscopia de Dispersión de Energía.....	42
4.1.6 Determinación de Ca y P por Espectroscopia de Absorción atómica y UV-Vis	43
4.2. PRECIPITACIÓN VARIACIÓN II.....	43
4.2.1. Caracterización por Espectroscopia Infrarroja	44
4.2.2. Caracterización por Difracción de Rayos X.....	47
4.2.3. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido, SEM.....	53
4.2.4. Determinación del Área Superficial Específica	55
4.2.5. Determinación de la relación molar Ca/P por Espectroscopia de Dispersión de Energía	56
4.2.6. Determinación de la relación Ca/P por Espectroscopias de Absorción atómica y UV-Vis.....	56
4.3 PRECIPITACIÓN VARIACION III.....	57
4.3.1. Caracterización por Espectroscopia IR	57
4.3.2. Caracterización por Difracción de Rayos X.....	63
4.3.3. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido, SEM.....	69

4.3.4. Determinación de Area Superficial, BET.....	69
4.3.5. Determinación de la proporción Ca/P por Espectroscopia de Dispersión de Energía	70
4.3.6. Determinación de la proporción Ca/P por Espectroscopia de Absorción Atómica y Ultravioleta Visible.....	71
4.4 MÉTODO SOL-GEL	71
4.4.1. Caracterización por Espectroscopia IR	72
4.4.2. Caracterización por Difracción de Rayos x	74
4.4.3. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido.....	76
4.4.4. Determinación área superficial específica, BET	77
4.4.5. Determinación de la proporción Ca/P por Espectroscopia de Dispersión de Energía	78
4.5 MÉTODO DE COMBUSTION.....	79
4.5.1. Caracterización por Espectroscopia IR	79
4.5.2. Caracterización por Difracción de Rayos X.....	83
4.5.3. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido.....	87
4.5.4. Determinación área superficial, BET	88
4.5.5. Determinación de la proporción Ca/ P por Espectroscopia de Dispersión de Energía	88

4.5.6. Determinación de la proporción Ca/ P por Absorción Atómica y UV-Vis	89
5. CONCLUSIONES	91
6. RECOMENDACIONES	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de la OHAp	13
Figura 2. (a) Triángulos formados por los enlaces CaOH, en el eje z. (b) Representación tetragonal del ión fosfato. (c) Aparente distribución hexagonal de los átomos de Ca alrededor de los OH	13
Figura 3. Espectro FTIR de hidroxiapatita.....	26
Figura 4. Espectro de EDS que muestra iones detectados en la hidroxiapatita ^[53]	30
Figura 5. Perfil de difracción de rayos X típico de una hidroxiapatita.....	32
Figura 6. Método de síntesis: Precipitación-Variación I. (a). Espectro FTIR muestras A,E. (b) Espectro FTIR muestras B,F. (c) Espectro FTIR muestra C,G. (d) Espectro muestras D,H.	36
Figura 7. Perfiles de difracción de las muestras sintetizadas por el método de precipitación variación I y sus duplicados a) Muestras A, E y B, F (b) Muestras C,G y D,H.....	38
Figura 8. Micrográficas SEM muestras A, B, C y D, precipitación variación I.....	41
Figura 9. Muestra espectro de EDS, correspondiente a OHAs.....	42
Figura 10. (a). Espectro FTIR muestras A,E. (b) FTIR de muestras B,G (c) Espectro FTIR muestras C,F y (d) FTIR de muestras D,H.	45
Figura 11. Espectro FTIR de la muestras I, J, K y L por el método de precipitación, variación II.....	46

Figura 12. Perfiles de difracción de las muestras A,E, B, y G precipitación variación II.....	48
Figura 13. Perfiles de difracción de las muestras C, F, D y H precipitación variación II.....	49
Figura 14. Perfiles de difracción de las muestras I, J, K y L precipitación variación II.....	52
Figura 15. Micrografía SEM para las muestras A, B, C y D, precipitación variación II.....	54
Figura 16. Espectros FTIR para las muestras iniciales precipitación III	59
Figura 17. Espectro FTIR de la muestra 1 Precipitación III, calcinada a 900°C	60
Figura 18. Espectros FTIR de las muestras A, B, C y D. Precipitación variación III	61
Figura 19. Espectros FTIR de las muestras E, F, G y H, Precipitación variación III	62
Figura 20. Difractogramas obtenidos de las muestras iniciales precipitación variación III.....	64
Figura 21. Difractograma muestra inicial 3, precipitación variación III, calcinada a 900°C	65
Figura 22. Difractogramas experimento 2 precipitación variación III muestras E, F, G y H.....	67
Figura 23. Micrografías SEM para las muestras A, B, C y D, precipitación variación III.....	69
Figura 24. Espectros FTIR para OHAs sintetizadas por el método Sol-Gel.....	73

Figura 25. Difractogramas de muestras obtenidas por el método de sol gel.	75
Figura 26. Micrografías SEM para las muestras A,B,C,D,E y F	77
Figura 27. Espectros FTIR para OHAs A, B y C sintetizadas por combustión. ...	80
Figura 28. Espectros FTIR para OHAs D, E y F sintetizadas por combustión ...	81
Figura 29. Patrones de difracción de OHAs sintetizadas por combustión.....	84
Figura 30. Patrones de difracción de OHAs C, D, E, F y G sintetizadas por combustión.....	86
Figura 31. Micrografía SEM para la muestra A, B y C obtenidas por combustión.	87

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.	Constantes y parámetros estructurales de la hidroxiapatita	14
Tabla 2.	Parámetros de síntesis de hidroxiapatitas por el método de precipitación, variación I	21
Tabla 3.	Parámetros de síntesis de hidroxiapatitas para el método de precipitación, variación II	22
Tabla 4.	Parámetros de síntesis de hidroxiapatitas por el método de precipitación, variación III	23
Tabla 5.	Parámetros de síntesis de hidroxiapatitas por el método de sol-gel...	24
Tabla 6.	Parámetros de síntesis de hidroxiapatitas por el método de combustión.....	25
Tabla 7.	Frecuencias en el espectro infrarrojo para la hidroxiapatita	27
Tabla 8.	Parámetros de síntesis aplicados en método de precipitación variación I.....	34
Tabla 9.	Frecuencias en el espectro infrarrojo para las muestras sintetizadas por precipitación variación I	37
Tabla 10.	Parámetros de síntesis y tamaño de cristal, precipitación, variación I.	40
Tabla 11.	Datos de área superficial específica y volumen de poro; precipitación, variación I	41

Tabla 12. Composición química y relación de Ca/P, precipitación variación I.....	43
Tabla 13. Parámetros de síntesis aplicados en método de precipitación variación II.....	43
Tabla 14. Frecuencias en el espectro infrarrojo para las hidroxiapatitas sintetizadas precipitación variación II.....	47
Tabla 15. Parámetros de síntesis y tamaño de cristal para OHAs precipitación variación II	50
Tabla 16. Parámetros de síntesis aplicados en método de precipitación variación II muestras I,J,K,L.....	51
Tabla 17. Parámetros de síntesis y tamaño de cristal, muestras I, J,K y L, variación II	53
Tabla 18. Área superficial específica y volumen de poro, precipitación variación II	55
Tabla 19. Composición química y relación de Ca/P, muestras precipitación variación II	56
Tabla 20. Datos relación Ca/P, precipitación variación II	56
Tabla 21. Condiciones de preparación de muestras iniciales, precipitación variación III.....	57

Tabla 22. Frecuencias en el espectro infrarrojo para las OHApS iniciales sintetizadas por precipitación variación III	58
Tabla 23. Parámetros de síntesis aplicados en el método de precipitación variación III.....	60
Tabla 24. Frecuencias en el espectro infrarrojo para las hidroxiapatitas sintetizadas por precipitación variación III	62
Tabla 25. Tamaños de cristal para las muestras de los ensayos (1, 2, 3, 4) variación III.....	67
Tabla 26. Tamaños de cristal obtenidos para las muestras E,F,G y H variación III	68
Tabla 27. Área superficial específica y volumen de poro, muestras precipitación variación III.....	70
Tabla 28. Relación de Ca/P, precipitación variación III	70
Tabla 29. Datos relación Ca/P, precipitación, variación III	71
Tabla 30. Parámetros de síntesis aplicados en el método de Sol-Gel	72
Tabla 31. Frecuencias en el espectro infrarrojo para las hidroxiapatitas sintetizadas por el método Sol-Gel	73
Tabla 32. Parámetros de síntesis y tamaño de cristal, método Sol gel	76

Tabla 33. Datos de área superficial específica y volumen de poro, método sol gel.....	77
Tabla 34. Relación Ca/P muestras preparadas por Sol gel	78
Tabla 35. Datos de relación Ca/P. Método sol gel.....	79
Tabla 36. Frecuencias en el espectro infrarrojo para las hidroxiapatitas sintetizadas por el método de combustión.....	83
Tabla 37. Parámetros de síntesis y tamaño de cristal. Método de combustión ..	85
Tabla 38. Parámetros de síntesis y tamaño de cristal. Método de combustión ..	87
Tabla 39. Datos de área superficial específica y volumen de poro. Método de combustión.....	88
Tabla 40. Relación Ca/P. Método de combustión.....	89
Tabla 41. Datos de relación Ca/P. Método de combustión	68

ABREVIATURAS

OHAp	Hidroxiapatita
ns-OHAp	Hidroxiapatita no estequiométrica
s-OHAp	Hidroxiapatita estequiométrica
FAps	Fluoroapatita
ClAps	Cloroapatita
ACP	Fosfato de Calcio Amorfo
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Hidroxiapatita
$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	Pyromorfita
$\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$	Vanadimita
Ca (I)	Calcio I
Ca (II)	Calcio II
SPS	Spark Plasma Sintering
Ca/P	Relación molar Calcio-fósforo
FTIR	Infrarrojo con Transformada de Fourier
DRX	Difracción de Rayos X
A.A	Absorción Atómica
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
EDS	Espectroscopía de dispersión de Energía
BET	Brunauer, Emmett and Teller

RESUMEN

Título

Síntesis y caracterización de hidroxiapatitas no estequiométricas por los métodos de precipitación, sol-gel y combustión.*

Autores

Alba Luz Amaya García, Martha Beatriz Sarmiento Rondón**

Palabras Claves

Hidroxiapatita, precipitación, sol-gel, combustión, proporción Ca/P, área superficial.

Resumen

Las hidroxiapatitas son compuestos de calcio y fósforo que se emplean en la industria como catalizadores. El objetivo de estudiar la conversión catalítica del bioetanol en butanol sobre catalizador de hidroxiapatitas en esta investigación se sintetizaron hidroxiapatitas por tres rutas diferentes: precipitación, sol gel y combustión. Nitrato de calcio tetrahidratado, fosfato ácido de amonio y pentóxido de fósforo fueron usados como precursores de calcio y fósforo. Se estudiaron las variables de proceso: tiempo de ebullición y de agitación, tiempo de molienda, temperatura y tiempo de calcinación y su efecto en las propiedades estructurales y morfológicas de las hidroxiapatitas. Se realizó la caracterización de los productos. Mediante difracción de Rayos X se determinaron las fases presentes y el grado de cristalinidad. La espectroscopia Infrarroja reveló la naturaleza química de las hidroxiapatitas mediante la identificación de los grupos funcionales presentes y a través de espectrometría de dispersión de energía, UV-vis y absorción atómica, se calculó la relación molar de Ca/P presente en cada muestra sintetizada. Para estudiar las características morfológicas de las muestras se obtuvieron imágenes de SEM y finalmente se midió el área superficial específica y tamaño de poro por BET. En conclusión, en esta investigación fueron sintetizadas y caracterizadas catalizadores de hidroxiapatitas a través de diferentes procedimientos sintéticos produciendo catalizadores con variable morfología y propiedades estructurales.

* Trabajo de Grado

** Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Directora: Luz Ángela Carreño. Química, M.Sc. Ph.D

ABSTRACT

Title

Synthesis and characterization of Nonstoichiometric hydroxyapatite by precipitation, sol-gel and combustion method.*

Authors

Alba Luz Amaya García, Martha Beatriz Sarmiento Rondón**

Keywords

Hydroxyapatite, precipitation, sol-gel, combustion, Ca/P ratio, surface area.

Abstract

Hydroxyapatites are composites of calcium and phosphorus that are used in the industry as catalyst. The aim is study the catalytic conversion of bioethanol into butanol on catalyzers of hydroxyapatites, in this investigation, hydroxyapatite was synthesized by three different routes: precipitation, sol-gel and combustion. Calcium nitrate tetrahydrate, ammonium hydrogen phosphate and phosphorus pentoxide were used as precursors of calcium and phosphorus. Various process variables were studied in order to determine their effect on structural and morphological properties of hydroxyapatite: reaction time of boiling and stirring, milling time, calcination temperature and time. Characterization of reaction products was performed. By X-ray diffraction the present phases and the degree of crystallinity were determined. Infrared spectroscopy revealed the chemical nature of the hydroxyapatite by identification of the functional groups present and through energy dispersive spectrometry analysis as well as UV-Vis and atomic absorption, the molar Ca / P molar ratios were calculated for every synthesized sample. To study the morphological characteristics of the samples SEM images were obtained, and finally the specific surface area and pore size were measured by BET. In conclusion, in this research were synthesized and characterized hydroxyapatites through different synthetic procedures leading to catalysts with variable morphological, and structural properties.

* Research Work, Chemistry Thesis

**Universidad Industrial de Santander, Faculty of Science, Department of Chemistry. Directed by: Luz Ángela Carreño Chemistry,, M.Sc. Ph.D

INTRODUCCIÓN

La humanidad y todo su proceso de evolución han llevado consigo el desarrollo de diversas y maravillosas fuentes de conocimiento, a través del establecimiento de distintas disciplinas, todas enfocadas al mejoramiento continuo y optimización de materiales y procesos cuyo fin último ha sido el mejoramiento de la calidad de vida. Son los avances en el campo de la química, un tema importante, y en especial el estudio de sustancias químicas que por sus distintas propiedades y aplicaciones han generado gran interés y por lo tanto gran desarrollo.

Un ejemplo de estas sustancias químicas son las apatitas: un grupo de compuestos químicos que incluyen fosfatos, cementos y mezclas bifásicas con contenidos de fosfatos de calcio ^[1] y entre ellas en particular las hidroxiapatitas que son compuestos de gran aplicabilidad en distintos campos debido a sus propiedades fisicoquímicas.^[2] Estos compuestos son por sus características y múltiples aplicaciones el objeto de la realización de este trabajo.

Las hidroxiapatitas, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, son sales de fosfato de calcio, el principal componente mineral de los huesos de los vertebrados,^[3] y razón por la cual una de sus principales aplicaciones está en el campo de los biomateriales, como reparador de los tejidos duros y en la fabricación de implantes, recubrimientos

óseos y dentales^[4], por sus propiedades óptimas como son la biocompatibilidad, bioactividad, osteoconductividad y unión directa al hueso.^[5]

Las hidroxiapatitas son aplicadas en muchos otros procesos entre ellos la separación y purificación de proteínas,^[6] en la hidratación de alcanos,^[7] en reacciones de intercambio iónico, en reacciones de deshidrogenación oxidativa de alcanos (efecto redox) y como catalizador de múltiples reacciones entre ellas la conversión de benceno a fenol^[8] la oxidación de alcoholes^[9] y en el proceso de conversión de bio-etanol en n-butanol^[3], cualidad proporcionada por la generación de vacancias debida a la pérdida de iones Calcio superficiales de la hidroxiapatita. Se propone que el etanol es absorbido sobre la hidroxiapatita y se favorece la formación de un nuevo enlace C-C entre el α C de una molécula de etanol y el β C de otra molécula de etanol y favoreciendo la formación de una molécula de butanol y agua.

En esta última aplicación, se encuentra la justificación principal de éste trabajo de investigación. Se han reportado diversos estudios de aplicación de las hidroxiapatitas como catalizadores^[3,9,10,32] uno de ellos ha usado la hidroxiapatita no estequiométrica, (es decir aquella cuya proporción Ca/ P es diferente a 1.67), para estudiar la conversión catalítica de bioetanol a n-butanol, con el objetivo de usar este último como biocombustible^[10], dadas las ventajas que ofrece como carburante con respecto al etanol. Teniendo en cuenta el alto impacto económico

actual de los biocombustibles, en este trabajo se propuso sintetizar y caracterizar las hidroxiapatitas por tres diferentes métodos (precipitación, ^[11-14] sol-gel ^{15]} y combustión ^[16]) con el fin de usarlas posteriormente en el proceso catalítico de conversión de bioetanol a n-butanol.

Con el desarrollo de este trabajo se logró profundizar en el conocimiento de las propiedades fisicoquímicas de compuestos tipo hidroxiapatita y además se establecieron las rutas sintéticas que permiten obtener estos compuestos con determinadas características físicas, químicas y morfológicas. Para la caracterización de las hidroxiapatitas sintetizadas se emplearon técnicas de análisis incluyendo difracción de rayos X (DRX), análisis por espectroscopia infrarrojo (IR), BET (área superficial), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de dispersión de energía (EDS), absorción atómica, ultravioleta-visible con lo cual se amplió la experiencia en el manejo o en su defecto en la interpretación de resultados y los principios básicos de cada una de las técnicas

1. ASPECTOS GENERALES

1.1. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar hidroxiapatitas no estequiométricas por los métodos de precipitación, sol-gel, y combustión y caracterizar física y químicamente los productos sintetizados por difracción de Rayos X, BET, espectroscopia infrarroja (IR), espectroscopia de dispersión de energía (EDS) y microscopia electrónica de barrido (SEM).

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar hidroxiapatitas no estequiométricas, con distintas proporciones Ca/P, por los métodos de síntesis de precipitación, sol-gel y combustión.
2. Analizar los resultados obtenidos dependiendo del método de síntesis y determinar la influencia de parámetros tales como: tiempo de agitación, tiempo de molienda, tiempo de calcinación y temperatura de calcinación en las propiedades de las hidroxiapatitas sintetizadas.
3. Caracterizar física, química y morfológicamente las hidroxiapatitas, mediante técnicas como difracción de Rayos X (DRX), BET, espectroscopia infrarroja (IR), espectroscopia de dispersión de energía (EDS), Absorción Atómica – UV vis y microscopia electrónica de barrido (SEM).

1.3. ESTADO DEL ARTE

Los ortofosfatos de calcio son especies químicas de especial interés en diferentes disciplinas, incluyendo la geología, la química, la biología y la medicina. Una de estas especies de ortofosfatos de calcio son las llamadas apatitas, que constan principalmente de tres elementos químicos: Ca, P y O.^[17] La hidroxiapatita es un mineral perteneciente a este grupo de fosfatos cálcicos muy semejante a la hidroxiapatita del hueso.^[18] representada por la fórmula, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ^[18,19], con una relación Ca/P de 1.67 que caracteriza la denominada hidroxiapatita estequiométrica (s-OHAp), y una relación de Ca/P menor a este valor, para la hidroxiapatita no estequiométrica (ns-OHAp).^[3]

Existen diferentes rutas de síntesis para la obtención de las hidroxiapatitas, entre las cuales se incluyen: co-precipitación con radiación microondas,^[19] síntesis mecanoquímica,^[20,21] sonoquímica,^[2] síntesis hidrotérmica,^[22] método de deposición electroquímica y electroforética,^[23] incluida una técnica tan costosa como plasma spraying,^[24] métodos de autocombustión y combustión a partir de cáscaras de huevo,^[16,25] rutas de sol-gel ^[15,26,27] y por último la técnica por emulsión.^[28]

Se han mencionado algunos de los distintos métodos de preparación de hidroxiapatitas porque es conveniente y muy necesario tener en cuenta que muchas de las propiedades físico químicas de las hidroxiapatitas resultantes

tienen que ver muy íntimamente o están regidas por la ruta de preparación que se haya tomado para su síntesis y por lo tanto su aplicación en los diferentes campos dependerá principalmente de propiedades tales como el tamaño de cristal, tamaño de poro y área superficial. Desde hace algunos años, se observa una tendencia creciente al desarrollo y empleo de materiales para la reparación y sustitución temporal o permanente de porciones dañadas del tejido óseo, asociada principalmente a los inconvenientes generados por el uso de diferentes tipos de injertos.^[29]

La hidroxiapatita es un material muy atractivo para el implante de huesos y dientes y ha recibido considerable atención por su similitud química y excelente biocompatibilidad con el hueso.^[30] Se utilizan no solo como relleno entre la prótesis y el hueso sino que también proporcionan un medio para transferir cargas mecánicas no muy fuertes.^[31]

Otra de las aplicaciones a nivel de laboratorio es el empleo de las hidroxiapatitas en la reacción de deshidrogenación de alcanos, donde emplean la hidroxiapatita como catalizador con intercambio de iones calcio por iones rutenio mostrando una superior actividad en el proceso de deshidrogenación^[32] en presencia o ausencia de CCl_4 y un gran desempeño catalítico en las reacciones de Diels-Alder y condensación aldólica.^[9] Industrialmente la preparación de fenol a partir de benceno se realiza principalmente por un proceso multifases con cumeno el cual produce acetona como subproducto, pero con el empleo de la hidroxiapatita se

realiza la hidroxilación directa del benceno y se obtiene el fenol en mayores proporciones y sin reacciones colaterales.^[8]

La reacción de oxidación de alcoholes es otra muestra del uso de la hidroxiapatita como catalizador. En este caso, se emplea la hidroxiapatita con sustituciones de Pd y Ru como macro-ligando en la oxidación de alcoholes y la formación de enlace carbono-carbono.^[33] El empleo de la hidroxiapatita como catalizador es consecuencia de su capacidad de inmovilizar sobre su superficie altamente activa, distintos iones con características tanto ácidas como básicas.^[34,35]

Las características de intercambio iónico de las hidroxiapatitas les proveen aplicación en el área ambiental para la remoción de plomo de aguas residuales, ríos y en general cualquier cuerpo de agua contaminado. Aquí la hidroxiapatita se emplea como un agente quelante para remover el plomo y otros iones contaminantes en las aguas ^[36] estos iones metálicos son adsorbidos sobre la superficie y se intercambian con los iones calcio de la hidroxiapatita. Por último una de las aplicaciones más recientes, en donde la hidroxiapatita aparece nuevamente desempeñando un papel catalítico es en la conversión de bioetanol a butanol ^[3,10] con miras a su aplicación en el campo de biocombustibles a través del mecanismo de la reacción de Guerbert.^[37] Los problemas ambientales y la reglamentación vigente han hecho que la comunidad científica en general y específicamente en el área de los biocombustibles la orientación sea hacia la

implementación de procesos de producción económicos, rentables, ambientalmente amigables y a partir de materias primas renovables.^[38]

Una metodología que cumple con estos requerimientos es la síntesis de n-butanol a partir de bioetanol, utilizando catálisis heterogénea sobre hidroxapatitas no-estequiométricas, que ha mostrado alta selectividad en la reacción; pero hasta ahora bajo condiciones experimentales que no permiten la industrialización del proceso.^[35,39]

La conversión catalítica de bioetanol en butanol está enmarcada dentro de la química verde puesto que las hidroxapatitas son químicamente estables, no tóxicas y fácilmente regenerables en comparación con otros métodos de síntesis del n-butanol como el método oxo^[31,40] el cual implica condiciones extremas y reactivos costosos.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. HIDROXIAPATITAS

2.1.1. Generalidades

Las Hidroxiapatitas, (OHAp), pertenecen al grupo de los orto-fosfatos de calcio que incluyen fosfatos, cementos y mezclas bifásicas, ^[1] son básicamente sales de ácido fosfórico tribásico, H_3PO_4 e iones como $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} . Las sales que poseen iones HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} se encuentran principalmente en sistemas biológicos, formando parte de los tejidos duros de los mamíferos y algunas otras especies, como componente mineral de huesos, dientes y también en calcificaciones patológicas. Por su parte, las sales constituidas por iones $H_2PO_4^-$, requieren de un medio ácido para su formación, por lo tanto no se encuentran en organismos vivos. ^[41]

Las apatitas en general están representadas por la fórmula química $Ca_5(PO_4)_3 X$, que generalmente se escribe doble, debido a sus características cristaloquímicas así: $Ca_{10}(PO_4)_6 X_2$, en donde X puede ser un ión OH^- , F^- , Cl^- , que además de contribuir a sus propiedades químicas, determinan parte de su nomenclatura así: Hidroxiapatitas (OHAp), fluorapatitas (FAPS) y cloroapatitas (ClAp). La química de las OHAPS es mucho más compleja que la de FAPS y ClAPS, por ejemplo en su preparación por precipitación puede generarse tanto hidroxiapatitas

estequiométricas (s-OHAp), como no estequiométricas, (ns-OHAp), $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$, $0 < x < 1$, con proporciones Ca/P que varían entre 1.5 y 1.7 e incluso fuera de este rango.^[41] Las variaciones en la proporción Ca/ P modifica la superficie de la hidroxiapatita debido a la generación de vacancias por pérdida de iones Ca.

La Hidroxiapatita es un compuesto cristalino que puede obtenerse tanto de fuentes naturales, como artificiales, por distintas rutas de síntesis en el laboratorio.^[13,20,43-46] La OHAp artificial puede obtenerse en forma pura, con control de la proporción Ca/P, del tamaño de cristal y la porosidad entre otras. Estos compuestos han sido ampliamente estudiados,^[17,40,47,48] debido a su gran aplicabilidad en distintos campos incluyendo: la biomédica, específicamente en biomateriales, en múltiples reacciones químicas,^[3,8,35] en geología^[39], en cromatografía de gases, en purificación de aguas por remoción de iones plomo.^[36]

2.1.2. Propiedades Fisicoquímicas y Cristalográficas

Las OHAs, como la mayoría de los orto-fosfatos de calcio son sólidos de color blanco opaco, que dependiendo del grado y tipo de dopaje e impurezas pueden tomar ciertas coloraciones.^[30] Térmicamente, las OHAs, son relativamente inestables, en comparación con los FAs y ClAs. Presentan poca o nula

solubilidad en agua, pero son muy solubles en ácidos, estables en ambientes alcalinos, lo que favorece su presencia y aplicación como biomaterial.^[25,30] Sus propiedades mecánicas varían de acuerdo al proceso de manufactura.

El peso molecular es de 1004.64 g/mol, la densidad calculada es 3.219g/cm³, las OHAs poseen un índice de refracción de 1.644, presentan un punto de fusión elevado, superior a los 1500°C,^[49] debido a su carácter iónico el cual la hace una cerámica dura y refractaria dotándola de una de sus principales propiedades, que es el alto grado de tolerancia a la sustitución iónica, tanto parcial como acoplada; en la que iones de la red son reemplazados por otros de similar tamaño.^[50]

La neutralidad se debe mantener por sustitución con iones de carga diferente o por la eliminación de algunos iones que generen vacancias. Los iones Ca⁺² pueden ser sustituidos por Ba⁺², Sn⁺², Pb⁺², y los iones PO₄³⁻ pueden ser sustituidos por AsO₄³⁻, VO₄³⁻ y CO₃²⁻, algunos ejemplos son la pyromorfita (Pb₅(PO₄)₃Cl) y vanadimita (Pb₅(VO₄)₃Cl), en las que se observa una sustitución parcial y acoplada respectivamente.^[41]

El carácter iónico de las OHAs le dota de gran reactividad hacia los metales, principalmente porque las celdas hexagonales localizadas en las capas más externas de la red, son capaces de enlazar iones y atraer iones exógenos.^[51] Esta propiedad genera una amplia gama de compuestos agrupados dentro de la estructura hexagonal de las apatitas, con características que definen a cada uno y le permiten diferentes aplicaciones.

Es importante analizar los parámetros estructurales de las OHAs: la hidroxiapatita estequiométrica, posee una estructura básica hexagonal, con un grupo espacial $P6_3/m$ y parámetros de estructura cristalina con valores de $a = b = 9.4176\text{\AA}$ $c = 6.8814\text{\AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$.

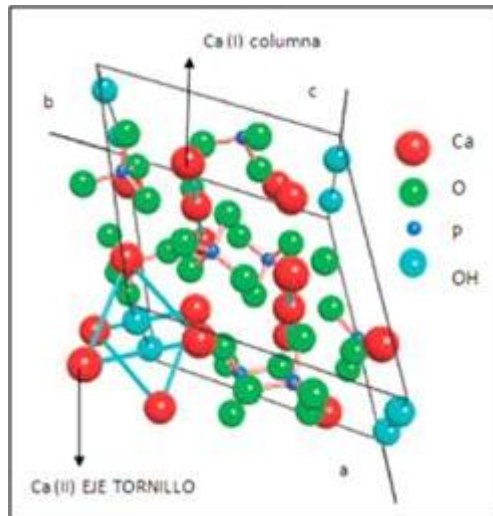
Posee dos unidades fórmula por celda unidad. En la

Figura 1 podemos observar la estructura cristalina que se ha determinado para la OHAs, la cual comprende sitios de iones Ca^{2+} , rodeados por iones PO_4^{3-} , con iones OH^- ocupando columnas paralelas al eje hexagonal.

En esta estructura podemos observar dos sitios de Ca^{2+} , no equivalentes, uno de ellos el Ca(I) que está alineado en columnas y el otro el Ca(II) que forma triángulos equiláteros, centrados en el eje tornillo ^[35].

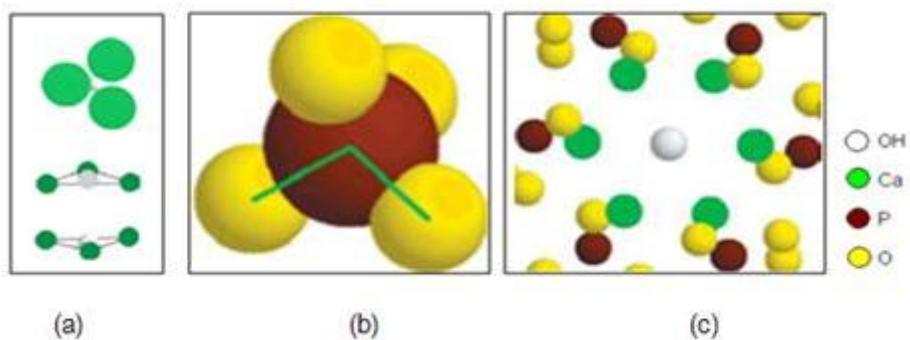
En la figura 2a podemos encontrar una representación de los triángulos conformados por los enlaces $\text{Ca} - \text{OH}$, y la conformación en columna, con los OH ubicados en el eje central. ^[35] En la figura 2b la representación del ión fosfato tetragonal y en la figura 2c se representa la aparente distribución hexagonal de los átomos de calcio alrededor de los OH , ^[6] este supuesto hexágono son enlaces de CaOH sobrepuestos.

Figura 1. Estructura de la OHAp



Fuente: Kaneda, Kiyotomi. Design of High-Performance Heterogeneous Metal Catalysts for Green and Sustainable Chemistry

Figura 2. (a) Triángulos formados por los enlaces CaOH, en el eje z. (b) Representación tetragonal del ión fosfato. (c) Aparente distribución hexagonal de los átomos de Ca alrededor de los OH .



Fuente: Kaneda, Kiyotomi. Design of High-Performance Heterogeneous Metal Catalysts for Green and Sustainable Chemistry

Los parámetros cristalinos pueden variar por distintas razones, entre ellas, los procedimientos y condiciones aplicadas para su síntesis, el grado de sustitución, la existencia de vacancias dentro de la estructura y las proporciones Ca/P, lo que afecta la estequiometría y la simetría del cristal, que indudablemente influye en sus propiedades fisicoquímicas.^[50] En la Tabla 1 se encuentran resumidas las principales propiedades de las hidroxiapatitas.

Tabla 1. Constantes y parámetros estructurales de la hidroxiapatita

PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LAS OHAPs				
PM [g/mol]	Densidad [g/ml]	Índice de refracción	Punto Fusión [°C]	Parámetros estructurales
1004.64	3.219	1.644	>1500	a = b = 9.4176 c = 6.8814 Å α = β = 90°

Fuente: J.C. Elliot. Structure and Chemistry of the Apatites and other calcium orthophosphates

2.2. SINTESIS DE HIDROXIAPATITAS

Se han mencionado y referenciado un sin número de aplicaciones que pueden darse a estos compuestos dependiendo de las propiedades que lo definan, ya que de acuerdo a cada aplicación se busca un grupo de condiciones que química o biológicamente favorezcan un proceso.

Su gran aplicabilidad en diferentes campos ha generado una gran corriente de investigación en torno a estos compuestos, que buscan las condiciones más

apropiadas para cada aplicación, lo que a su vez ha dado origen a una avalancha de propuestas metodológicas que buscan la obtención más versátil.

La obtención de hidroxiapatita sintética implica la reacción de materiales que aporten los iones Ca y P de los cuales se han determinado un gran número. Como fuentes de calcio se han empleado: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 , CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Ca_2HPO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y como fuentes de fósforo, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , P_2O_5 entre otros.^[44]

Dentro de las rutas de preparación se encuentran las vías húmedas y las vías secas y dentro de cada una de ellas un gran conjunto de técnicas. Dentro de los procedimientos más comunes se encuentran: la precipitación^[4,11-13], el proceso sol gel^[53-55], mecanosíntesis^[20,21], combustión^[1,16,40,56] hidrotérmico,^[22] hidrotérmico por microondas,^[44] emulsiones,^[28] sinterización,^[20,57] electroquímica,^[58] síntesis con pirosol,^[25] síntesis con SBF, (cuerpos fluidos),^[13] spark plasma sintering (SPS),^[59] etc.

En este proyecto se aplicaron tres rutas de síntesis en las cuales se buscaba estudiar algunos parámetros y su influencia en el producto. La escogencia de estos métodos se vio marcada principalmente, por el interés de obtener compuestos microporosos con buen área superficial, que fueran aptos en la

aplicación de procesos catalíticos y además que pudieran obtenerse de manera práctica y económica con miras a la posibilidad de industrialización del proceso.

2.2.1. Método de Precipitación

La precipitación es uno de los métodos de síntesis más utilizados, ya que presenta grandes ventajas por su simplicidad, bajo costo y potencial aplicación industrial.^[43]

Dentro de los estudios realizados en este campo, se encuentran variaciones importantes en los pasos de preparación, los reactivos de partida y se ha estudiado la influencia de condiciones como pH, temperatura, concentración de los reactivos, orden de adición de los mismos, etc. Los reactivos de partida son muy importantes cuando se desea obtener un producto puro, deben escogerse reactivos que no contengan iones que puedan ocupar o sustituir iones de la red, por ejemplo Na, K, Cl, Mg, esto dependiendo de las características que se quieran. La concentración de los reactivos de partida determina en parte la proporción Ca/P del producto a obtener. Uno de los aspectos más importantes, que merecen especial atención es el pH, cuando se analizan las propiedades de las OHAs, se encuentra que estas tienen un pH de formación superior a 9,^[41,44,49] a valores inferiores se promueve la producción de otros fosfatos de calcio, por esta razón es necesario hacer la síntesis en medio básico.

Otro aspecto de gran valor, es el orden y velocidad de mezcla de los reactivos, pues se ha encontrado que influyen grandemente en la nucleación de la OHAs, impidiendo la formación de fases intermedias, como fosfato cálcico amorfo (ACP)

que afecten o contaminen el producto.^[3,8,40,44] En cuanto al efecto de la temperatura y tiempo de reacción se encuentran algunas contradicciones sobre si afectan o no el proceso ^[4,60]. En general es arriesgado descartar o destacar la influencia de un parámetro aislado, la evaluación experimental permite aclarar la real importancia de cada uno.

2.2.2. Método de Sol Gel

El método de sol-gel presenta múltiples ventajas entre ellas la alta pureza del producto, composición homogénea, baja presión y temperatura de síntesis, el pequeño tamaño de cristal y su gran área superficial.^[61] La técnica sol gel es muy utilizada en la preparación de muchos compuestos principalmente catalizadores, por sus múltiples ventajas. El principio químico del método se emplea con muchas variaciones en reactivos, solventes y temperatura.^[62]

Existen muchos reportes bibliográficos sobre el uso de este método en la síntesis de hidroxiapatitas y se presenta variedad en los reactivos de partida, pero los más utilizados son el P_2O_5 y el $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, utilizando como solvente el etanol absoluto, debido a que favorece la formación de un sol más estable.^[15, 61, 63] El pH es un factor que algunos artículos reportan como de alto control y otros por su lado le quitan totalmente la importancia.

Existe por tanto gran controversia y poca unidad de criterios con respecto a estos parámetros.^[15,27] Otro factor bastante destacado es el tiempo de envejecimiento el cual afecta el crecimiento del cristal y favorece la aglomeración de partículas.^[62]

2.2.3. Método de Combustión

El método de combustión es empleado para la obtención de diferentes compuestos, como nitruros, carburos, compuestos metalcerámicos.^[64,65] Una variación importante es la combustión de geles, que fue usada inicialmente por Kingsley y Patil en la preparación de polvos con alto grado de pureza de α -alúmina.^[40] La síntesis por combustión de geles, es una técnica que consiste en preparar una solución acuosa, partiendo de sales metálicas en donde un agente combustible genera una reacción exotérmica, después del secado del gel; la reacción exotérmica genera un polvo seco y cristalino.

El principio de este método es generar gran cantidad de energía en corto tiempo, aprovechando estos gradientes térmicos elevados se obtienen productos con buenas condiciones en tamaño de partícula.

La síntesis por combustión de OHAs, no ha generado grandes estudios, pero si algunas novedades que motivan a su aplicación ya que proponen el uso de compuestos o fuentes de iones calcio tales como las cáscaras de huevo o reactivos de bajo costo, además de unas condiciones de preparación que no implican grandes inversiones y que pueden ser aplicadas a nivel industrial^[16,56].

En este método, es de gran importancia el agente combustible, se han hecho investigaciones que muestran la aplicación de algunos ácidos orgánicos, desempeñando esta función con buenos resultados. Entre los ácidos orgánicos reportados están: ácido cítrico,^[16] ácido tartárico,^[56] y el ácido succínico.^[66]

2.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS HIDROXIAPATITAS

Para la caracterización de las hidroxiapatitas se pueden emplear técnicas que permiten determinar la pureza de fase, la cristalinidad y la cuantificación de los iones calcio y fósforo en la estructura para la determinación de la estequiometría del producto. Otras técnicas permiten determinar propiedades específicas, como morfología, área superficial y tamaño de partícula.^[67]

Podemos clasificar las técnicas a utilizar en dos grupos principales así: Técnicas de análisis de composición que incluyen espectroscopia infrarroja, espectroscopia por dispersión de energía (EDS), absorción Atómica y UV Vis y técnicas de análisis estructural y morfológicas que comprenden difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM), absorción Atómica , UV Vis y área superficial por el método de Brunauer, Emmett and Teller (BET)

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. SÍNTESIS DE LAS HIDROXIAPATITAS

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron hidroxiapatitas no estequiométricas. La síntesis se llevó a cabo mediante el desarrollo del método precipitación, sol-gel y combustión. Dependiendo del método se variaron parámetros como concentración de reactivos, tiempo de reacción, tiempo de agitación, tiempo de calcinación y temperatura de calcinación.

3.1.1. Método de Precipitación

Con base en la revisión bibliográfica dentro del método de precipitación se ensayaron una serie de variaciones en su procedimiento para determinar su influencia en las características del producto final sintetizado. [50,56,59,69]

3.1.1.1. Variación I

Se mezclaron 50 ml de solución 0.6 M de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 47.5 ml de una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 0.4 M para obtener hidroxiapatitas no estequiométricas^[87], la mezcla se trató con solución acuosa de NH_4OH ^[46,48] hasta alcanzar un pH entre 9 y 10, la solución resultante se agitó por (12 o 24) horas^[54,75,88] y se filtró. El filtrado se lavó con agua desionizada y se secó a 140°C. El

polvo que se obtuvo se mezcló con agua desionizada hasta formar una solución al 10% en peso de la hidroxiapatita que se pulverizó en un molino de bolas por tiempo variable (12 o 24 horas) con el fin de evaluar su influencia en las características finales del compuesto. La mezcla obtenida del proceso de molienda se dejó madurar y se secó a 140°C.

La sustancia resultante se maceró en un mortero de ágata y se calcinó finalmente a 600 °C por 6 horas en atmósfera de aire^[1] para obtener el polvo de hidroxiapatita. ^[48,77]

El tiempo de agitación (12 y 24 horas) y el tiempo de pulverización en el molino de bolas (12 y 24 horas) fueron los parámetros que se variaron en este método de síntesis.

Tabla 2. Parámetros de síntesis de hidroxiapatitas por el método de precipitación, variación I

Experimento	Tiempo de Agitación de la reacción, [horas]	Tiempo de molienda, [horas]
1	12	12
2	12	24
3	24	12
4	24	24

3.1.1.2. Variación II

Se preparó una solución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.6M que se llevó a pH 11-12 con solución concentrada de NH_4OH y una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 0.4M a la cual se le adicionó solución concentrada de NH_4OH hasta alcanzar un pH entre 11-12.^[59]

50 ml de la solución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ajustada se agitó vigorosamente a temperatura ambiente y se agregó rápidamente el volumen de 47.5 ml de la solución de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.^[86,89] El precipitado formado se agitó y se llevó a ebullición. Luego el precipitado se filtró, se lavó y se secó a 80°C durante la noche.^[1,21,41] La sustancia resultante se pulverizó en un mortero de ágata, se calcinó y se obtuvo el polvo de hidroxiapatita.

Los parámetros que se analizaron en este caso fueron el tiempo de calcinación (4 ó 6 horas) y la temperatura de calcinación (600 ó 800°C).

En la tabla 3 se presentan los parámetros tenidos en cuenta en la variación II del método de precipitación

Tabla 3. Parámetros de síntesis de hidroxiapatitas para el método de precipitación, variación II

Experimento	Tiempo de calcinación [horas]	Temperatura de calcinación [°C]
1	4	600
2	4	800
3	6	600
4	6	800

3.1.1.3. Variación III

Se preparó una solución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.6M y una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 0.4M. La solución de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ se agitó vigorosamente a temperatura ambiente [38] y se agregó gota a gota [8] sobre la solución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. [89] El precipitado formado se solubilizó tras la adición de HNO_3 2M. La solución clara resultante se dejó caer lentamente sobre una solución 1:1 de NH_4OH para alcanzar un pH entre 10-12. La suspensión resultante se calentó a 80°C [50] durante 4 ó 6 horas. El precipitado formado se filtró, se lavó, se secó y se pulverizó en un mortero de ágata. La calcinación se realizó a 700 y 900°C .

Los parámetros que se analizaron en este caso fueron el tiempo de reacción (4 y 6 horas) y la temperatura de calcinación (700 y 900°C). En la tabla 4 se muestran los parámetros de síntesis para la variación III del método de precipitación.

Tabla 4. Parámetros de síntesis de hidroxiapatitas por el método de precipitación, variación III

Experimento	Tiempo de reacción [horas]	Temperatura de calcinación [$^\circ\text{C}$]
1	4	700
2	6	700
3	4	900
4	6	900

3.1.2. Método de Sol-Gel

Para este método de síntesis se emplearon 4.72g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 0.8552g pentóxido de difósforo, P_2O_5 que se mezclaron con 15 ml de etanol anhidro. La

mezcla se agitó continuamente por 30 o 60 minutos a temperatura ambiente hasta la obtención de un gel blanco transparente, que se secó a 120°C por 8 ó 12 horas. El gel seco se pulverizó en un mortero y se calcinó a 900°C, ^{15]} Los parámetros que se analizaron en este caso fueron el tiempo de agitación (30 ó 60 minutos) y el tiempo de calcinación (8 ó 12 horas). La tabla 5 registra los parámetros de síntesis de hidroxiapatitas por el método de sol gel.

Tabla 5. Parámetros de síntesis de hidroxiapatitas por el método de sol-gel

Experimento	Tiempo de reacción [minutos]	Tiempo de calcinación [horas]
1	30	8
2	60	12
3	30	8
4	60	12

3.1.3 Método de Combustión

Las cáscaras de huevo se llevaron a ebullición en agua por 30 min. Posteriormente se secaron en un horno de aire por 60 min, para reducir la humedad. Una vez secas se redujeron a polvo en una licuadora de laboratorio. El polvo obtenido se disolvió en HNO₃ concentrado, presentándose la formación de espuma y tornando la solución amarilla, una vez decantada, la solución se filtró y se aforó a 100 ml..^[16]

Se determinó el contenido de calcio en el filtrado por absorción atómica, dando una solución de concentración 0.381 M. La solución estandarizada se agregó a

una solución de ácido cítrico 1 M ,con agitación constante. Se ajustó el pH de la solución a 9.5 por adición de una solución 1:1 de NH₄OH, posteriormente se adicionó la solución de (NH₄)₂HPO₄ 1 M ,s obre la solución anterior a una velocidad de 1 ml por minuto con agitación vigorosa hasta que se obtuvo un pH igual a 1. La solución resultante se agitó a 70° C hasta que se obtuvo un gel transparente, posteriormente se aumentó gradualmente la temperatura hasta 250°C provocando la combustión. El precursor negro que se obtuvo se calcinó a 900°C por 2 horas.^[16]

Se realizó un segundo experimento en el cual se usó como precursor de calcio, Ca(NO₃) 4H₂O 1 M, con el fin de evaluar los resultados y su posible influencia en el compuesto obtenido y el número de fases presentes. En la tabla 6 se indican las condiciones aplicadas para la síntesis por este método.

En el que se aplicó una temperatura de 900° C, por tiempos de 2 y 4 horas. Se evaluó la influencia del reactivo inicial fuente de Ca utilizado en la síntesis del compuesto.

Tabla 6. Parámetros de síntesis de hidroxiapatitas por el método de combustión.

Experimento	Temperatura de calcinación [°C]	Tiempo de calcinación [horas]
1	900	2
2	900	4
3	900	2
4	900	4

3.2. CARACTERIZACION DE LAS HIDROXIAPATITAS

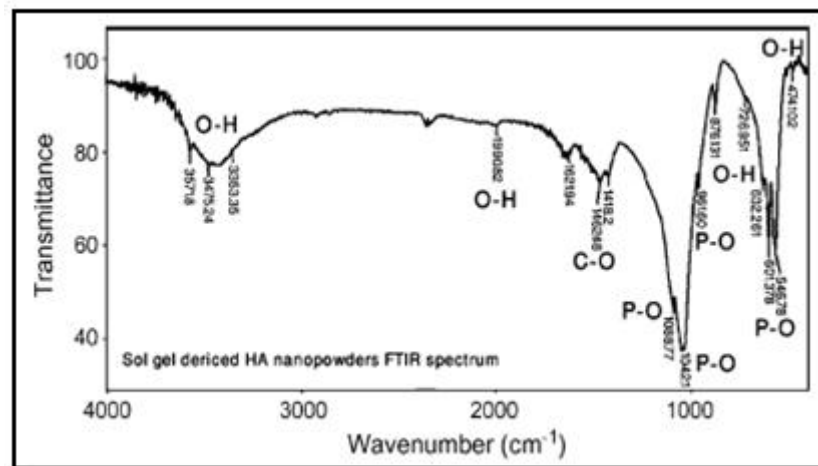
3.2.1. Técnicas Instrumentales de Análisis de Composición

3.2.1.1. Espectroscopia Infrarroja

Dentro de las técnicas que nos permiten corroborar la presencia cualitativa de grupos funcionales propios de la hidroxiapatitas tenemos la Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier. [68,69,84] Para el análisis de las hidroxiapatitas los espectros de infrarrojo (IR) fueron obtenidos en el espectrofotómetro con Transformada de Fourier FTIR Tensor 27 Bruker empleando la técnica de la pastilla de KBr.

A continuación se muestra un espectro de infrarrojo típico de una hidroxiapatita con marcación de las bandas más representativas. [54,63]

Figura 3. Espectro FTIR de hidroxiapatita



Fuente: Bigi, A., Hydroxyapatite gels and nanocrystals prepared through a sol-gel process

Las señales de infrarrojo características reportadas en la literatura para las hidroxiapatitas aparecen en la tabla 7. [50,70]

Tabla 7. Frecuencias en el espectro infrarrojo para la hidroxiapatita

Frecuencia cm^{-1}	Grupo Funcional	Asignación
546 - 632	-P-O	Tensión asimétrica
726 - 876	-O-H	Tensión
961	-P-O	Tensión simétrica
1042	-P-O	Tensión asimétrico
1088	-P-O	Tensión asimétrico
1418 - 1621	-C-O	Balanceo simétrico
1990	-O-H	Tensión
3353 - 3571	-O-H	Tensión

Fuente: Kumar, R; Temperature Driven Morphological Changes of Chemically Precipitated Hydroxyapatite Nanoparticles.

Las bandas de Infrarrojo para las OHAp puras, comprenden las vibraciones de balanceo y alargamiento del enlace P-O del ión fosfato junto con las bandas vibracionales del grupo OH. En algunos casos, se observa la presencia de la banda de absorción del ión carbonato (CO_3^{2-}) como consecuencia del entrapamiento del CO_2 en algunas de las etapas de síntesis y/o a la no eliminación del mismo en el proceso de calcinación.

3.2.1.2. Espectrometría UV-Vis

Para la cuantificación de fósforo presente en las muestras de hidroxiapatitas sintetizadas, se utilizó espectrometría UV-Vis. El fósforo se determinó generando

una especie coloreada por reacción del fósforo con el reactivo de vanadato molibdato; El ion fosfato se une al molibdato de amonio en medio ácido y se obtiene un compuesto amarillo (molibdofosfato). El cual en presencia de vanadio, forma ácido vanadomolibdofosfórico de color amarillo, la intensidad de la coloración está relacionada linealmente con la concentración de fósforo principalmente como iones fosfato.^[71] Las medidas UV-VIS se realizaron en un Espectrofotómetro Jenway 6305 a 450 nm.

3.2.1.3. Espectroscopia de Absorción Atómica

Para la cuantificación de iones calcio en las muestras de hidroxiapatitas sintetizadas se empleó la Espectroscopia de Absorción Atómica, empleando un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer AA 372 a 422.7 nm, preparando curvas de calibración a partir de soluciones patrón.^[57] El tratamiento de las muestras para la determinación de Ca, implica la disolución de las mismas en ácido nítrico concentrado con posterior adición de óxido de lantano, cuyo papel principal es evitar las posibles interferencias de iones como el hierro, que permitan confiabilidad en la cuantificación del Ca.

3.2.1.4. Espectroscopia de Dispersión de Energía, EDS

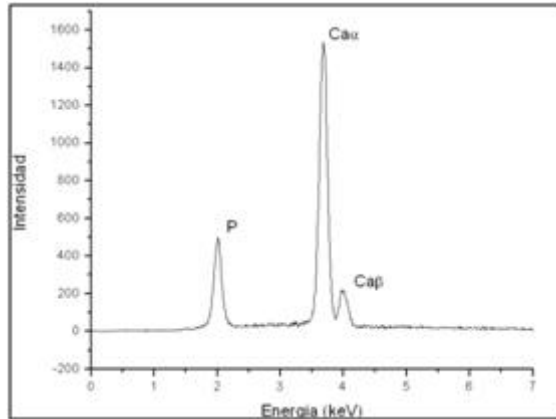
Uno de los objetivos en este trabajo de investigación era sintetizar hidroxiapatitas no estequiométricas, es decir con una relación de calcio y fósforo diferente de 1.67

razón por la cual era necesario realizar la cuantificación de los iones calcio y fósforo de manera simultánea y determinar su relación molar,^[53] además de identificar qué otros elementos o contaminantes^[43] estaban asociados con la estructura de la hidroxiapatita.

Esto se logró utilizando Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X. Es una técnica de microanálisis químico utilizado en conjunto con la microscopía electrónica de barrido. Esta técnica analítica usada para análisis elemental analiza los rayos X emitidos por la muestra cuando es bombardeada con un haz de electrones de alta energía.^[72] Sus capacidades de caracterización se basan en el principio fundamental de que cada elemento tiene una estructura atómica única. El número y la energía de los rayos X emitidos por la muestra se miden con un espectrómetro de energía dispersiva.

El detector de EDS mide la intensidad de rayos X emitidos frente a su energía y es aplicado para determinaciones cualitativas y cuantitativas de los elementos presentes.^[69] En la figura 4 se muestra un espectro característico de espectroscopia de dispersión de energía para una hidroxiapatita. Las medidas se realizaron en un equipo SEM-EDS Jeol modelo JSM 5410 en la Universidad de Houston USA. .

Figura 4. Espectro de EDS que muestra iones detectados en la hidroxiapatita^[53]



Se observan tres bandas que corresponden a los iones identificados en la muestra, en este caso como se trata de hidroxiapatitas aparece la señal del fósforo línea $K\alpha(L\rightarrow K)$ y las dos transiciones electrónicas $K\alpha(L\rightarrow K)$ y $K\beta(M\rightarrow K)$ que sufren los átomos de calcio presentes en la hidroxiapatita.^[73]

3.2.2. Técnicas de Análisis Estructural

3.2.2.1. Difracción de Rayos X

La cristalinidad, pureza y número de fases presentes en las muestras de hidroxiapatitas sintetizadas, se determinó por Difracción de rayos X. Para la interpretación de los patrones de difracción, la identificación de una especie se fundamenta principalmente en la posición de las líneas en términos de 2θ y sus intensidades relativas.

Existen bases de datos como la JCPDS que poseen una gran cantidad de difractogramas característicos que se emplean como patrones en la interpretación de las señales obtenidas midiendo la intensidad de las líneas de difracción y comparándola con estos patrones es posible un análisis cuantitativo y cualitativo de un compuesto formado por una sola fase e inclusive mezclas cristalinas.

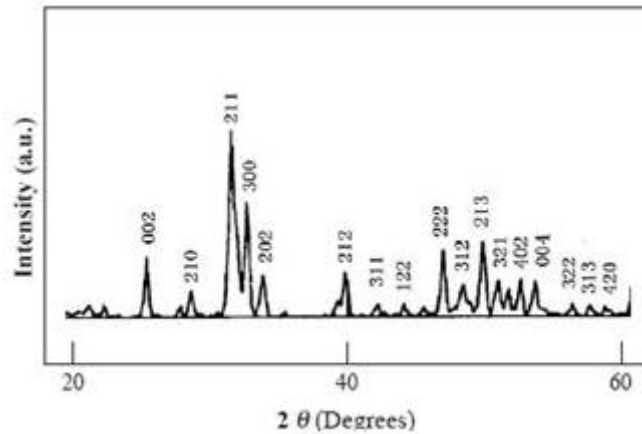
La señal de difracción de un sólido es reflejo de su estructura cristalina, El tamaño de los cristalitos se estima por medio de la ecuación de Scherrer que se muestra a continuación:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta}$$

Donde, λ representa la longitud de onda para la radiación $\text{CuK}\alpha$ es decir 0.15406 nm, B es la altura media del pico más ancho a consideración en radianes, y θ es el ángulo de difracción. ^[74] En la figura 5 se muestra un patrón de difracción de rayos X característico de una hidroxiapatita reportada en la literatura.

El análisis de la estructura cristalográfica y la composición de las fases de la hidroxiapatita fue llevado a cabo por difracción de rayos X (XRD) usando un difractómetro de polvo marca RIGAKU modelo D-MAX_III/B equipado con un monocromador de gráfico, radiación de $\text{CuK}\alpha 1$ operado a 40kV y 20 mA. El análisis cualitativo de las fases presentes en la muestra se realizó mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportado en la base de datos PDF-2 del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

Figura 5. Perfil de difracción de rayos X típico de una hidroxiapatita.



Fuente: FENG, Wang; A simple sol-gel technique for preparing hydroxyapatite nanopowders.

3.2.2.2. Area Superficial (BET)

Para la caracterización de las hidroxiapatitas sintetizadas es necesario determinar el valor del área superficial específica del polvo de hidroxiapatita. El método básico de medición de área superficial implica la determinación de la cantidad de un gas inerte, normalmente nitrógeno que se absorbe sobre la superficie del sólido.^[78] Este procedimiento se realiza haciendo pasar un flujo de gas de nitrógeno sobre la superficie de la hidroxiapatita permitiendo evaluar el área superficial de contacto y la distribución de los tamaños de poro en la superficie. Este proceso se llevó a cabo usando el equipo NOVA 1200 Gas Sorption equipado con un desgasificador NOVA 1000 Degasser Quantachrome.^[30] Las isothermas de Brunauer, Emmett and Teller, (BET) permiten determinar el área superficial de un sólido partiendo de

un modelo cinético que está basado en la adsorción física del gas sobre la superficie del sólido.

3.2.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido

Para evaluar las características morfológicas de las hidroxiapatitas se emplea la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), una técnica versátil que requiere mínima preparación de muestras, es usada para la observación y análisis de superficie suministrando información de relieve, textura, tamaño de poro, forma de grano y características físicas con dimensiones micrométricas y nanométricas.^[79]

Las observaciones microscópicas de las hidroxiapatitas se realizaron por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) empleando un equipo Jeol modelo JSM 5410, modelo que incluye un microscopio de escaneo de campos de emisión, provisto con un equipo computarizado de operaciones. Estos análisis se realizaron en la Universidad de Houston USA.

Cuando se realiza en conjunto con EDS se puede realizar un análisis sobre secciones microscópicas de el material e identificar los contaminantes que están presentes.^[69] Esta técnica utiliza un haz de electrones enfocados (de 2 a 30 keV) que son aplicados sobre un área a examinar. Los electrones secundarios emitidos de la superficie son detectados y su intensidad se muestra en el monitor como micrografías de las muestras ya sean biológicas o minerales.^[25,67,69,79]

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. MÉTODO DE PRECIPITACIÓN VARIACIÓN I

Se sintetizaron hidroxiapatitas por la ruta de precipitación a partir de soluciones acuosas de nitrato de calcio $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck 97,3%) y fosfato de amonio $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Merck 99,5%) partiendo de la reacción: ^[1]



Basados en la metodología propuesta se sintetizaron cuatro hidroxiapatitas (A, B, C, D) con sus respectivos duplicados (E, F, G y H) como se muestra en la tabla 8.

Tabla 8. Parámetros de síntesis aplicados en método de precipitación variación I

Muestra	Tiempo de agitación de la reacción, [horas]	Tiempo de molienda, [horas]
A,E	12	12
B,F	24	12
C,G	12	24
D,H	24	24

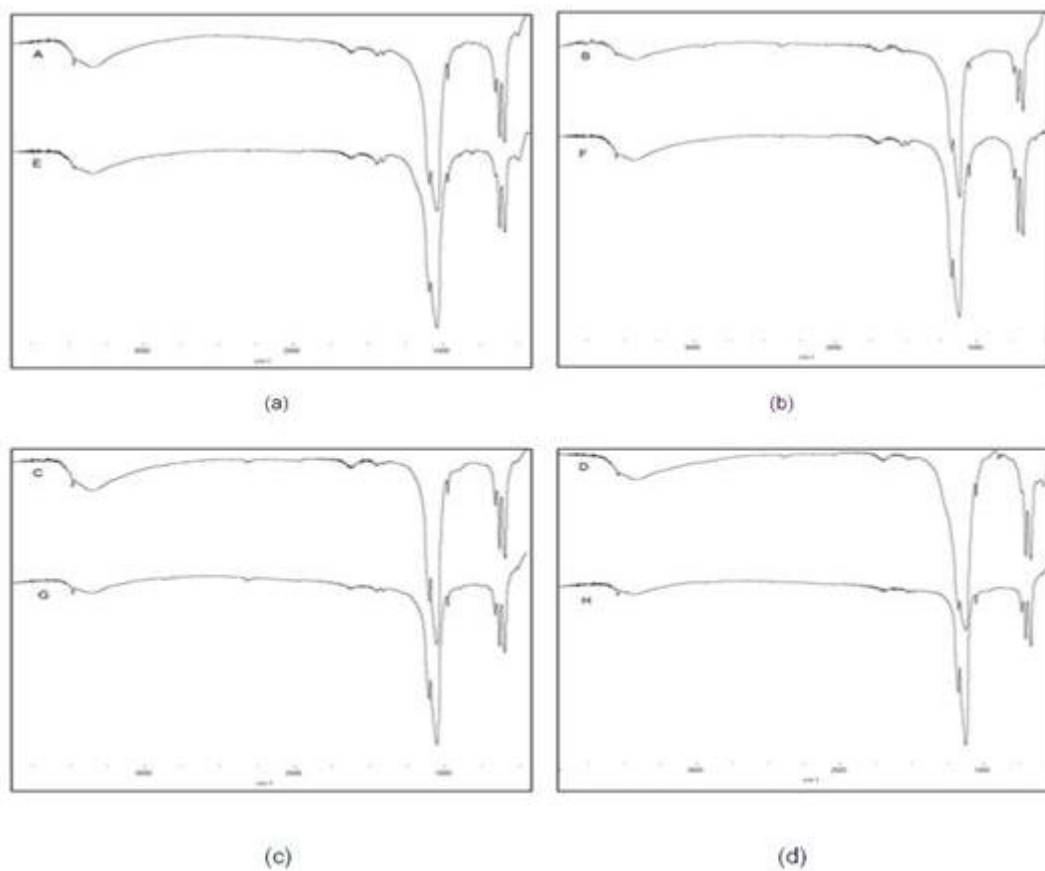
4.1.1. Caracterización por espectroscopia Infrarroja

La figura 6a muestra los espectros FTIR para las muestras A y E. Las bandas más intensas se encuentran en 1091 cm^{-1} y 1041 cm^{-1} y corresponden a la vibración de tensión simétrica y asimétrica del enlace P-O del grupo PO_4^{3-} , igualmente se presenta una banda comprendida entre 602.1 cm^{-1} y 568.4 cm^{-1} correspondiente a los modos de vibración de tensión asimétrica del enlace P-O del ión PO_4^{3-} , confirmando la presencia de este grupo en la estructura de la hidroxiapatita junto con la banda ubicada en 962.38 cm^{-1} que se asocia igualmente a la vibración de tensión del enlace P-O.^[54,74]

Las bandas 3570.0 cm^{-1} y 633.98 cm^{-1} corresponden a los modos de tensión y balanceo de los grupos hidroxilo (OH) dentro de la estructura de la hidroxiapatita. También se observa el ensanchamiento de la banda ubicada en 3435.9 cm^{-1} correspondiente a la absorción del grupo OH del agua, indicando humedad.^[70]

Hay una banda que se observa a 1458.1 cm^{-1} y aparece únicamente en la muestra E, que se asocia con el balanceo fuera del plano del grupo carbonato (CO_3^{2-}). Los carbonatos pueden formarse por el atrapamiento del CO_2 atmosférico durante la agitación y durante los pasos de la reacción debido a que la temperatura y el tiempo de calcinación no fueron las adecuadas para su eliminación. Los grupos carbonatos se encuentran en la estructura sustituyendo grupos fosfatos.^[23]

Figura 6. Método de síntesis: Precipitación-Variación I. (a). Espectro FTIR muestras A,E. (b) Espectro FTIR muestras B,F. (c) Espectro FTIR muestra C,G. (d) Espectro muestras D,H.



Para el análisis Infrarrojo por este método de síntesis se concluye que todas las muestras presentaron aunque unos con mayor intensidad que otros, la presencia de grupos carbonatos. La tabla 9 contiene en resumen las bandas reportadas en los espectros de infrarrojo para este método.

Tabla 9. Frecuencias en el espectro infrarrojo para las muestras sintetizadas por precipitación variación I

Frecuencia [cm ⁻¹]	Grupo funcional	Asignación	Muestras Variación I							
			A	B	C	D	E	F	G	H
473	-OH	Tensión	x	x	x	x	x	x	x	x
567-602	-PO ₄	balanceo Asim.	x	x	x	x	x	x	x	x
633	-PO ₄	Tensión asim	x	x	x				x	x
962	-PO ₄	Tensión simétrica.	x	x	x	x	x	x	x	x
1041	-PO ₄	Tensión	x	x	x	x	x	x	x	x
1091	-PO ₄	Tensión Asim.	x	x	x	x	x	x	x	x
1458	-CO ₃	Balanceo sim	x	x	x	x	x	x	x	x
3434	-OH	Tensión	x	x	x	x	x	x	x	x
3570	-OH	Tensión	x	x	x	x	x	x	x	x

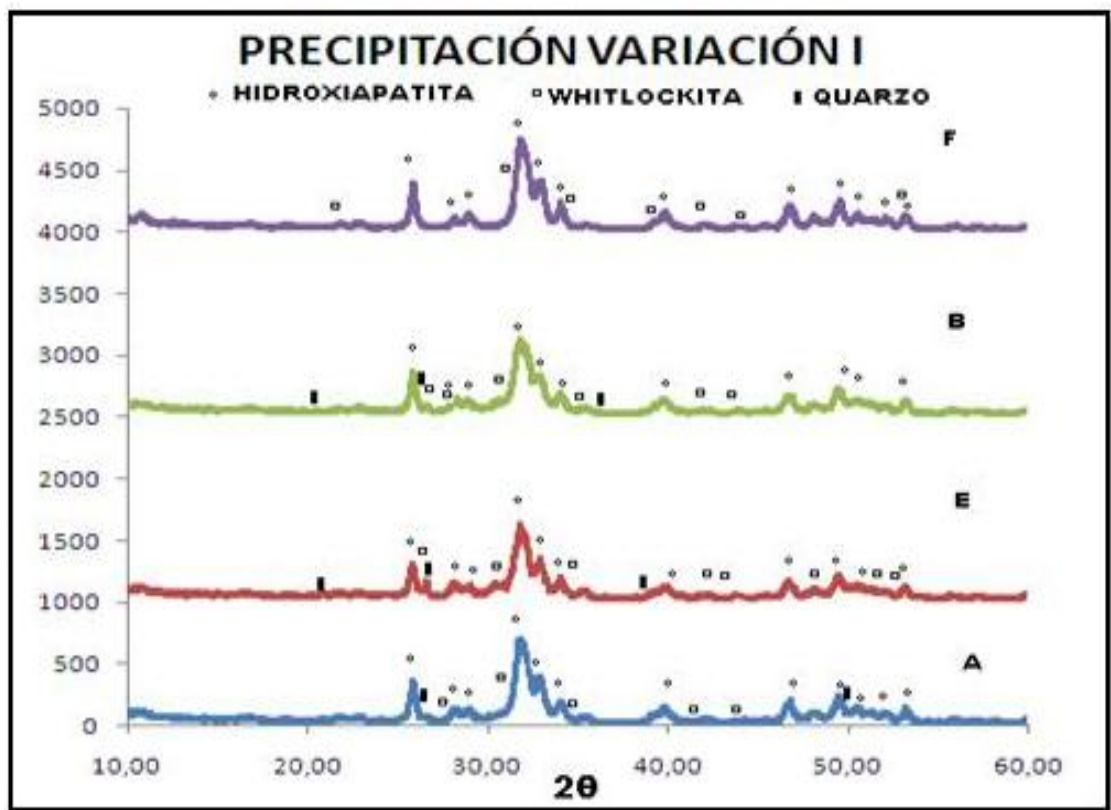
4.1.2. Caracterización por Difracción de Rayos X

La figura 7 contiene los difractogramas obtenidos para las cuatro muestras (A, B, C y D) y sus correspondientes duplicados (E, F, G y H). Las muestras preparadas por precipitación variación I, muestran difractogramas con picos anchos de baja intensidad y definición, caracterizando a los compuestos obtenidos como sustancias de baja cristalinidad, hecho atribuible a las condiciones de calcinación aplicadas (600°C).

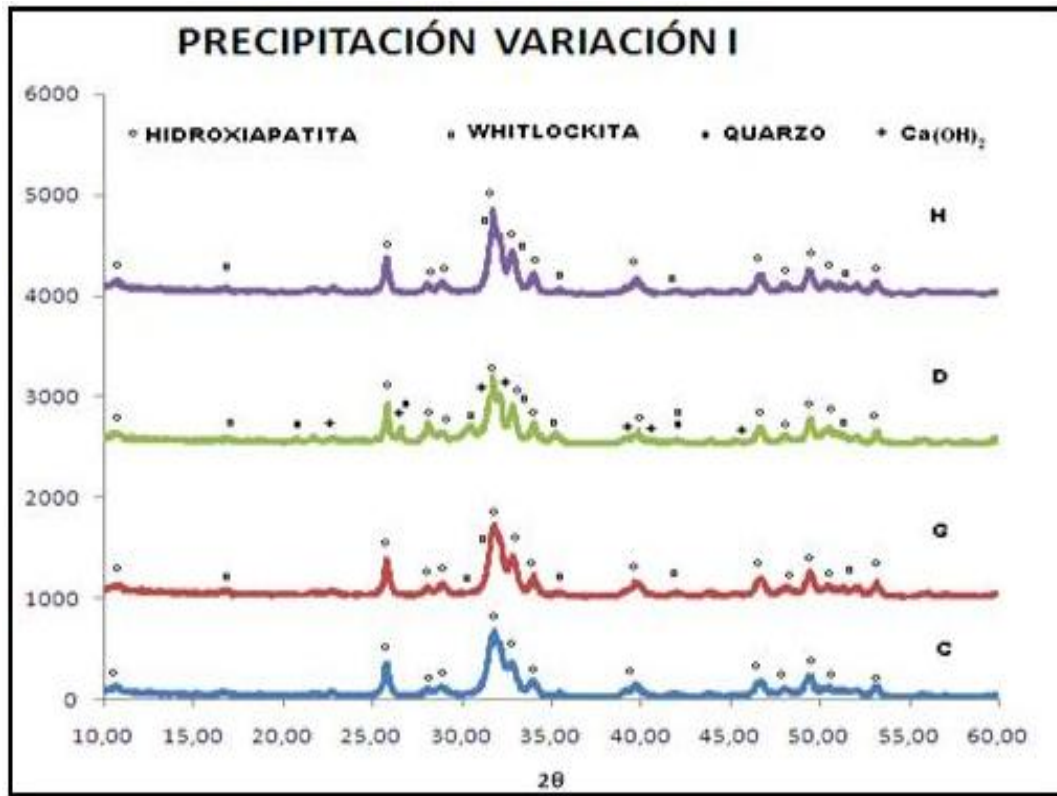
Se observa un pico de la hidroxiapatita, con la mayor intensidad a $2\theta = 31,7$ aproximadamente con algunas pequeñas variaciones entre muestras, correspondiente al plano (211), acompañado por dos de menor intensidad a $2\theta = 32.0$ y $2\theta = 32.8$ correspondientes a los planos (202) y (300) respectivamente y

algunos picos secundarios a $2\theta = 25,8$ correspondiente al plano (002), $2\theta = 39,7$ correspondiente al plano (310), $2\theta = 43,7$ correspondiente al plano (222) y $2\theta = 49,4$ correspondiente al plano (213).^[61]

Figura 7. Perfiles de difracción de las muestras sintetizadas por el método de precipitación variación I y sus duplicados a) Muestras A, E y B, F (b) Muestras C,G y D,H



a)



b)

En todas las muestras predomina la fase de OHAp y dos fases minoritarias correspondientes a Whitlockita ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) formada posiblemente por un descenso en el pH de la solución y Quarzo, este último presente en las muestras de la A a la E, en ellas el proceso de molienda se hizo en molino de bolas, el cual liberaba cierta cantidad de cerámica de sus paredes internas durante el proceso. La molienda de las muestras de la F a la H se realizó en un equipo de aspas, lo que podría explicar la ausencia del Quarzo (SiO_2), corroborando lo anteriormente mencionado. La muestra D presenta una fase extra, correspondiente a la portlantita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), en muy baja proporción. El tamaño de los cristalitas del

polvo de hidroxiapatita estimados con la ecuación de Scherrer , tomando los valores proporcionados por el software Powder X.se reportan en la siguiente tabla.

Tabla 10. Parámetros de síntesis y tamaño de cristal, precipitación, variación I

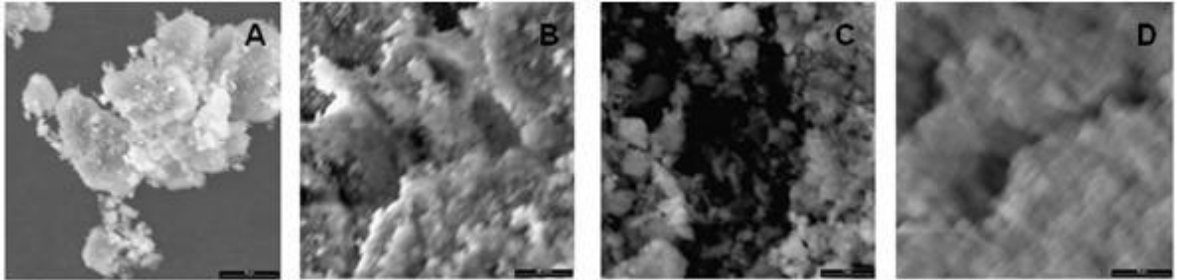
Muestra	Tiempo de agitación de reacción [h]	Tiempo de molienda [h]	Tamaño de cristal [Å]	Muestra duplicado	Tamaño de cristal [Å]
A	12	12	3.5	E	3.9
B	24	12	3.4	F	3.2
C	12	24	3.4	G	3.7
D	24	24	4.1	H	4.1

Los tamaños de cristal resultantes para este método, permitió obtener valores entre 3.5 y 4.1 Å, (valores bajos comparados con otro de los métodos investigados). Las muestras preparadas bajo las mismas condiciones reflejan valores muy similares de tamaño de cristal y se presentaron pequeñas variaciones entre las muestras que tuvieron tiempo de molienda y de agitación diferente. Lo que permite ver que estos parámetros si tienen una influencia aunque no y marcada en las propiedades finales del compuest.

4.1.3. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido SEM

En la figura 8 se presentan las micrografías obtenidas para las muestras A, B, C y D preparadas por el método de precipitación variación I.

Figura 8. Micrografías SEM muestras A, B, C y D, precipitación variación I



La magnificación es la misma en todas las micrografías, se llevó a cabo 3000x aumentos. Con esta magnificación se tuvo una vista general de la microestructura de las hidroxiapatitas. Al comparar las cuatro imágenes podemos observar que las microestructuras de las muestras B, C y D tienen un aspecto granular, en contraste con la muestra A que presenta un aspecto más compacto y laminar. La magnificación hecha no permite realizar una apreciación de la porosidad de las muestras.

4.1.4. Determinación de Área Superficial Específica

Tabla 11. Datos de área superficial específica y volumen de poro; precipitación, variación I

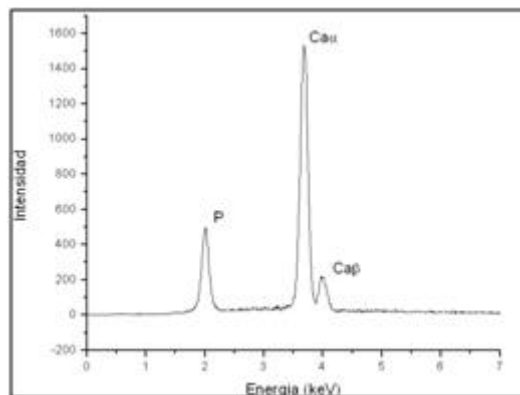
Hidroxiapatita	Área Superficial, [m ² /g]	Volumen de Poro, [cm ³ /g]	Diámetro de Poro [Å]
A	45.65	----	----
B	40.31	0.209	103
C	46.55	0.227	97.7
D	180.29	----	----
E	23.19	----	----

El área superficial y volumen de poro medidos para las muestras A, B, C y D se presentan en la tabla 11. Estudios realizados^[3] reportan valores de área superficial para la hidroxiapatita preparada por precipitación de 30 a 50 m²/g. Los diámetros de poro de las hidroxiapatitas sintetizadas por este método son superiores a 50 Amstrong clasificándose como un compuesto macroporoso. Llama la atención el valor del área superficial de la hidroxiapatita D que tiene el mayor número de fases y corresponde a una mezcla de cuarzo y Whitlockita

4.1.5. Determinación de la relación Ca/P por Espectroscopia de Dispersión de Energía

En la Figura 9 se observa la imagen características de un análisis EDS donde la presencia de estos tres picos indica existencia de calcio y el fósforo en la estructura de la hidroxiapatita.

Figura 9. Muestra espectro de EDS, correspondiente a OHApS



El análisis de la composición química por EDS se realizó en las cuatro muestras, en una sola zona del compuesto, para calcular el valor promedio de las

proporciones de Ca/P; los resultados de la no estequiometría están indicados en la tabla 12.

Tabla 12. Composición química y relación de Ca/P, precipitación variación I

Muestra	Calcio, [mol]	Fósforo, [mol]	Relación, Ca/P
A	2,43	1.47	1.65
B	2.19	1.42	1.54
C	2.27	1.38	1.63
D	0.91	0.57	1.58

4.1.6 Determinación de Ca y P por Espectroscopia de Absorción atómica y

UV-Vis

La determinación de Ca y P para las hidroxiapatitas sintetizadas por precipitación, variación I no se llevó a cabo debido a que las muestras no presentaron las características de solubilidad propias del compuesto, razón por la cual no se caracterizaron por Espectroscopia de Absorción Atómica y UV-Vis.

4.2. PRECIPITACIÓN VARIACIÓN II

La tabla 13 muestra las condiciones aplicadas en la preparación de las hidroxiapatitas A-H.

Tabla 13. Parámetros de síntesis aplicados en método de precipitación variación II

Muestra	Tiempo de calcinación, [horas]	Temperatura de calcinación, [°C]
A,E	4	600
B,G	6	600
C,F	4	800
D,H	6	800

4.2.1. Caracterización por Espectroscopia Infrarroja

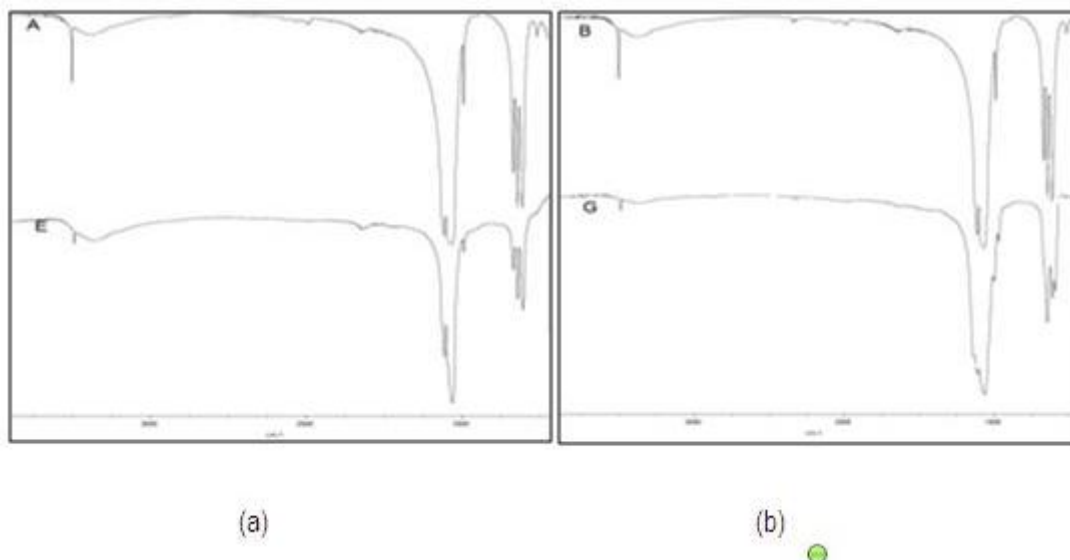
Los espectros IR de todas las hidroxiapatitas obtenidas por precipitación variación II, presentan las bandas de los grupos fosfatos e hidroxilo características de la hidroxiapatita. La presencia de otras fases en los compuestos pudo afectar la intensidad y definición de los bandas, como podrá corroborarse al analizar los patrones de difracción de cada muestra. En la figura 10 se muestran los espectros infrarrojo obtenidos para las hidroxiapatitas siguiendo la metodología propuesta.

Las diferencias a destacar de estos espectros son: la presencia de un pico a un número de onda de 873 cm^{-1} para la muestra D y 1412 y 1639 cm^{-1} para la muestra E que corresponden al balanceo fuera del plano del grupo carbonato ^[23] (CO_3^{2-}), debido probablemente a la baja temperatura que se usó en la etapa de calcinación y necesaria para eliminar los grupos carbonatos ^[86] o por adsorción del CO_2 atmosférico.

En las muestra C y H además de presentar las bandas típicas de la hidroxiapatita se observa picos de absorción adicionales a 553 , 945 , 975 cm^{-1} y un ensanchamiento de la banda de fosfatos que se encuentra en la región de 1044 a 1090 cm^{-1} debido a un pico que aparece a $1119,68\text{ cm}^{-1}$, junto con un corrimiento de la banda de 567 cm^{-1} a 572 cm^{-1} , causado por los modos de vibración correspondientes a los grupos fosfatos de la whitlockita ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$).

Las muestras C y H a diferencia de las demás contienen la mayor cantidad de whitlockita. La Figura 11 muestra los espectros obtenidos IR para las OHAs I a la L, aplicando valores de temperatura de calcinación de 700 y 900°C y tiempo de calcinación de 4 y 2 horas. En este caso, los espectros infrarrojo muestran que las hidroxiapatita presentan el pico característico del balanceo fuera del plano del grupo carbonato (CO_3^{2-}) a un número de onda de 1638.1 cm^{-1} aunque su intensidad difiere:

Figura 10. (a). Espectro FTIR muestras A,E. (b) FTIR de muestras B,G (c) Espectro FTIR muestras C,F y (d) FTIR de muestras D,H.



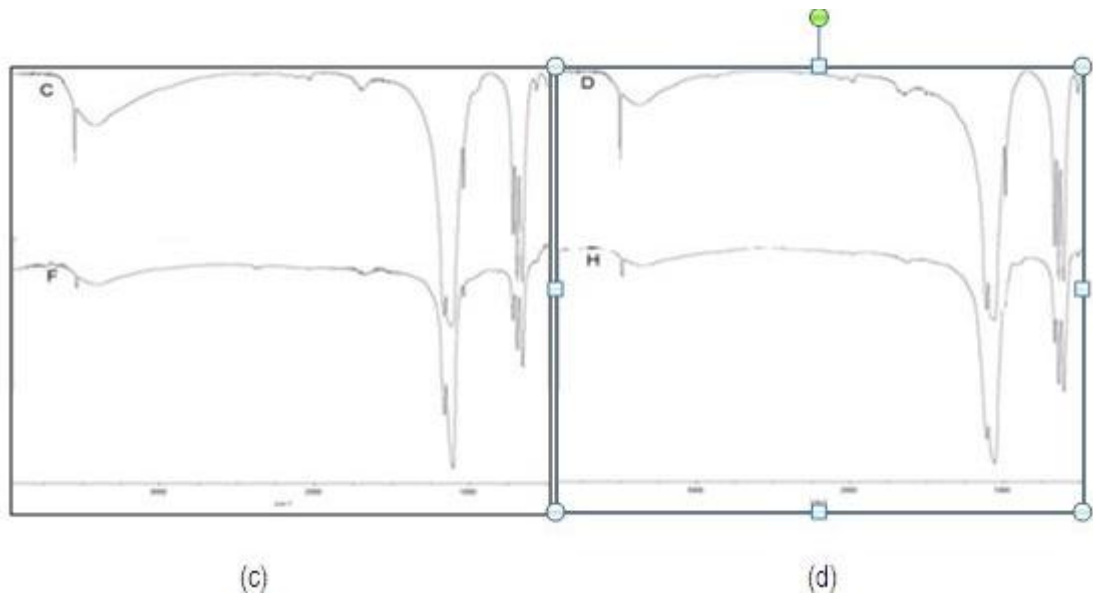
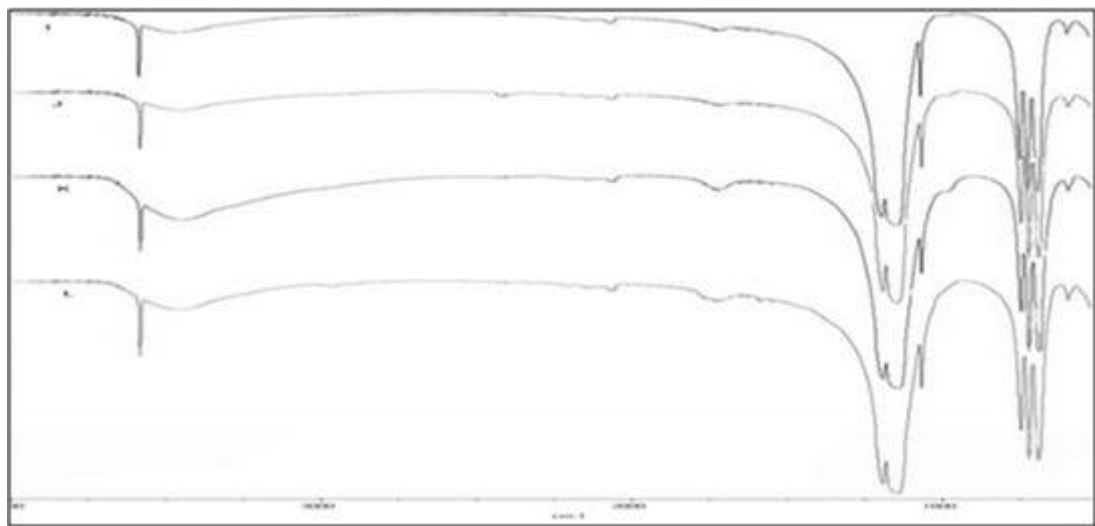


Figura 11. Espectro FTIR de la muestras I, J, K y L por el método de precipitación, variación II.



La tabla 14 contiene en resumen las bandas de adsorción características de las hidroxiapatitas sintetizadas en cada uno de los experimentos.

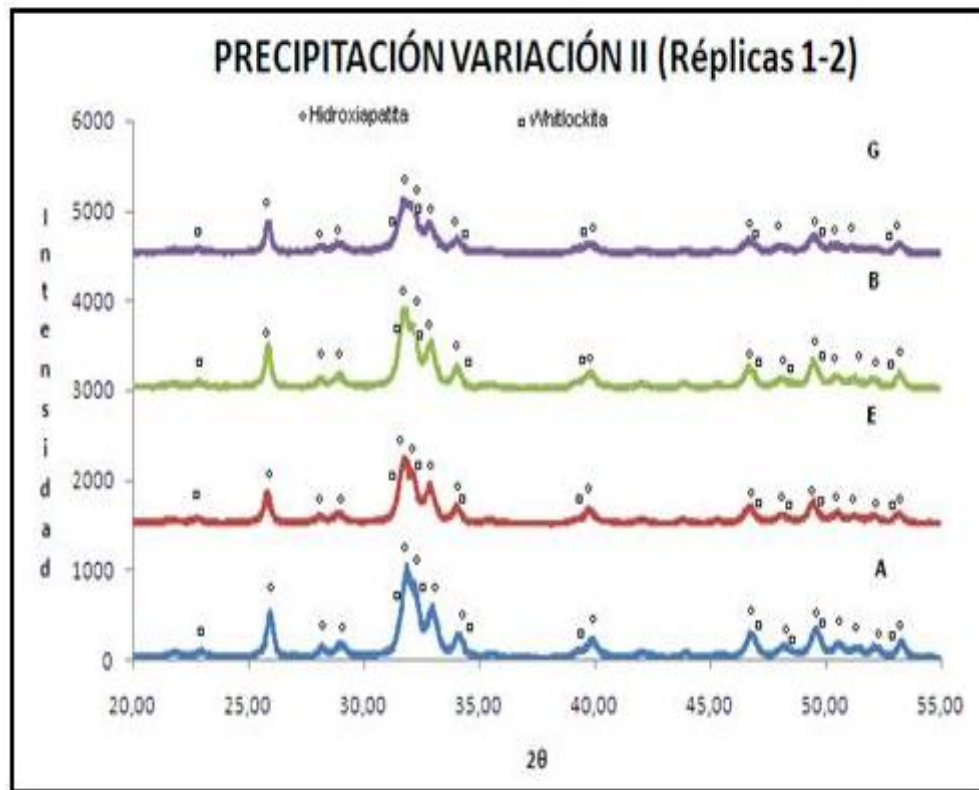
Tabla 14. Frecuencias en el espectro infrarrojo para las hidroxiapatitas sintetizadas precipitación variación II

Frecuencia [cm ⁻¹]	Grupo funcion al	Asignación	Hidroxiapatitas Variación II											
			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
566-632	-PO ₄	Balanceo Asim.	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
876	-CO ₃	Balanceo				x								
945	PO ₄	Balanceo (whitlockita)			x						x			
962	-PO ₄	Tensión sim	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x
975	PO ₄	Tensión (whitlockita)			x						x			
1044	-PO ₄	Tensión Sime	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
1090	-PO ₄	Tensión Asim.	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x
1119	PO ₄	Tensión (whitlockita)			x						x			
1412	-CO ₃	Balanceo						x						
3438	-OH	Tensión	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
3572	-OH	Tensión	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

4.2.2. Caracterización por Difracción de Rayos X

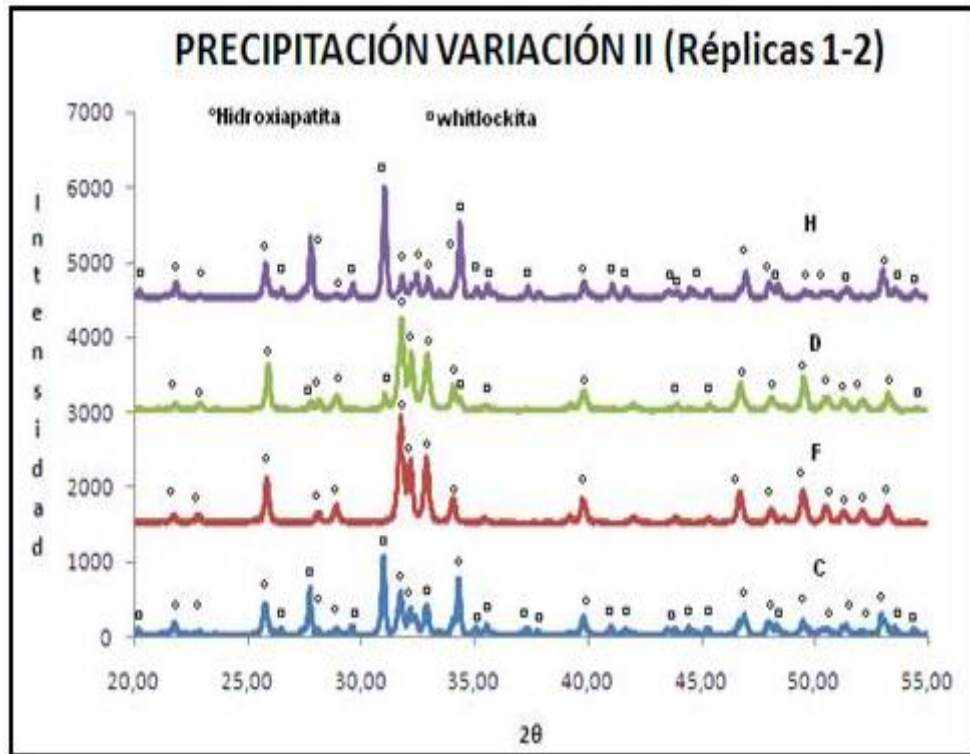
En la Figura 12 se muestran los perfiles de difracción de la OHAs con su correspondiente duplicado así: A y E, B y G, C y F, D y H que fueron sintetizadas bajo los mismos parámetros de síntesis: tiempo y temperatura de calcinación de 4 y 6 horas a 600 y 800°C de acuerdo con lo indicado en la tabla 13.

Figura 12. Perfiles de difracción de las muestras A,E, B, y G precipitación variación II.



Se puede observar gran similitud entre réplicas de experimentos, en cuanto a cristalinidad y número de fases presentes. Bajo las mismas condiciones de síntesis. Se observa que las OHAp's A y B y sus correspondientes duplicados E y G presentan picos anchos y de baja intensidad.

Figura 13. Perfiles de difracción de las muestras C, F, D y H precipitación variación II.



En la figura 13 se muestran los perfiles de difracción de la OHAp con su correspondiente duplicado así: C y F, D y H.

La fase predominante fue confirmada comparando el difractograma obtenido con los perfiles reportados en la base de datos PDF-2 No tarjeta 010-74-7080 correspondiente a hidroxapatita y pequeñas trazas de β -TCP o whitlockita No tarjeta 000-090169.

Los difractogramas nos indican que en todos los casos el material sintetizado corresponde a una mezcla de OHAp y Whitlockita (β -TCP), un tipo de fosfato tricálcico formado durante el proceso de precipitación, posiblemente por un

descenso en el pH de la solución. La proporción de este compuesto varía en cada muestra, siendo más significativa en la muestra C confirmando lo indicado en el análisis por espectroscopia infrarroja. Además se observa el incremento en la intensidad de los picos y la disminución del ancho de base de cada uno de ellos, tanto de la OHAp como de la Whitlockita para las muestras C y D y sus duplicados F y H como consecuencia del aumento de la temperatura de calcinación (600 a 800°C) indicando un incremento en la cristalinidad. ^[54]

En la tabla 15 se reportan el tamaño de cristal de las muestras sintetizadas por el método de precipitación, variación II, para las replicas 1 y 2, obtenidos a partir del software Powder X.

Tabla 15. Parámetros de síntesis y tamaño de cristal para OHAp precipitación variación II

Muestra	Tiempo de calcinación [h]	Temperatura de calcinación [°C]	Tamaño de cristal [Å]	Muestra Duplicado	Tamaño de cristal [Å]
A	4	600	5,7	E	3.7
B	6	600	3,7	G	4.1
C	4	800	6,4	F	6.4
D	6	800	6,4	H	7.0

Los datos registrados en la tabla 15, permiten observar que el tamaño de cristal para las muestras A, B y E, G se encuentran entre 3.7 y 5.7 Å (calcinadas a 600°C) y para las muestras C, D y F, H están entre 6.4 y 7.0 Å (calcinadas a 800°C). Es decir, el aumento de temperatura en el proceso de calcinación

ocasiona un ligero aumento en el tamaño del cristal de las hidroxiapatitas sintetizadas.

A pesar que las muestras C, D, F y H fueron calcinadas a igual temperatura (800°C), la presencia de Whitlockita se hace más marcada en las muestras C y H, esto nos hace pensar que la presencia de esta otra fase es debida a una disminución en el pH de la solución de precipitación que favorece la formación de este fosfato ^[12].

La presencia de Whitlockita como la fase predominante en la muestra H al igual que en la muestra C se observó en el análisis IR y se confirmó por difracción de rayos X. Para corroborar los resultados obtenidos en los ensayos ya presentados se hicieron 4 muestras más realizadas con condiciones de tiempo y temperatura de calcinación mostradas en la tabla 16.

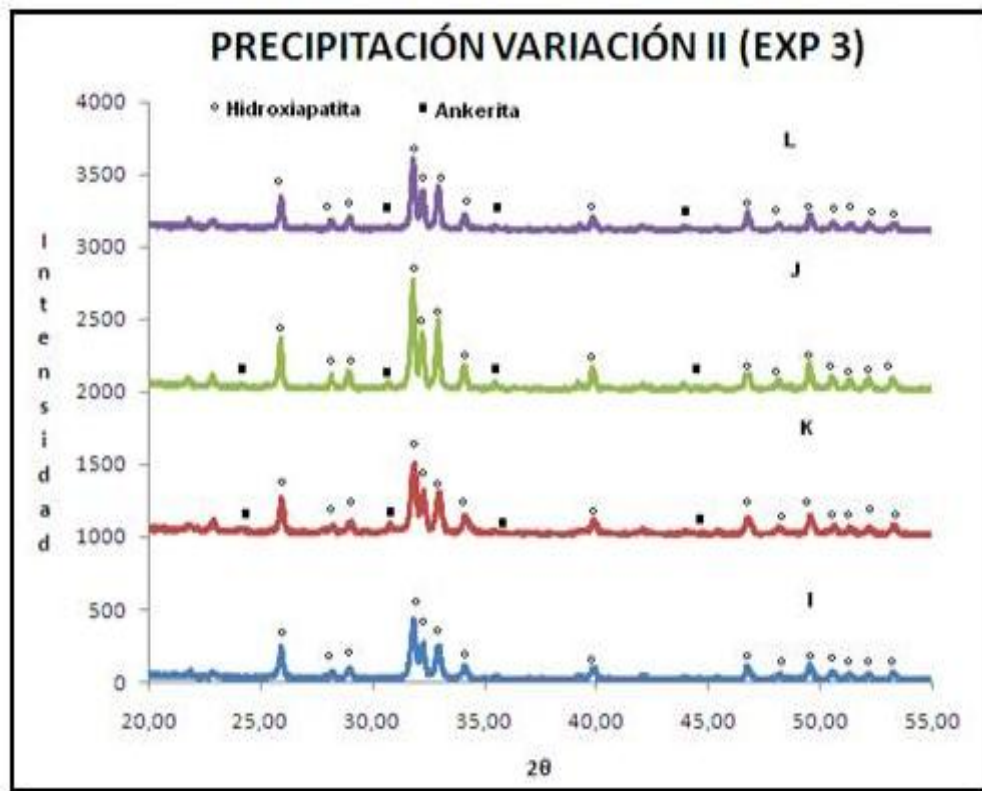
Tabla 16. Parámetros de síntesis aplicados en método de precipitación variación II muestras I,J,K,L

Muestra	Tiempo de calcinación, [horas]	Temperatura de calcinación, [°C]
I	2	700
J	4	900
K	2	700
L	4	900

La figura 14 muestra los perfiles de difracción de rayos X de las muestras I, K, J y L. Podemos observar que a temperaturas de calcinación de 700 y 900°C se

obtienen OHAp de mayor cristalinidad, con picos de mayor intensidad principalmente a 900°C. con algunas trazas de ankerita($\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)$). Las cuales por su baja concentración no permiten ser detectadas por IR.

Figura 14. Perfiles de difracción de las muestras I, J, K y L precipitación variación II



Es importante que el control de pH durante la síntesis sea el adecuado para obtener hidroxiapatitas con un mayor grado de pureza y evitar la formación de otras fases como whitlockita. Además con un debido control del proceso en general se pueden obtener fases puras de OHAp, sin ningún tipo de contaminante y con excelentes características de cristalinidad del producto final.

Se debe tener en cuenta que cuando se aplica temperatura de calcinación a 800°C el tiempo de calcinación debe ser corto, no de 4 horas o más, para evitar de esta manera la presencia de Whitlockita dentro del producto final. El tamaño de los cristalitas de la hidroxiapatita obtenidos experimentalmente se resume en la tabla 17

Tabla 17. Parámetros de síntesis y tamaño de cristal, muestras I, J, K y L, variación II

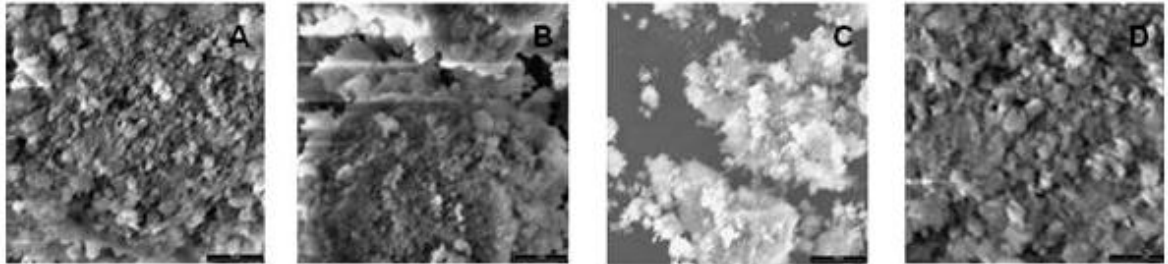
Muestra	Tiempo de calcinación [horas]	Temperatura de calcinación [°C]	Tamaño de cristal [Å]
I	2	700	5,0
J	2	900	5,9
K	4	700	5,1
L	4	900	5,9

Se observa que para las muestras sometidas a una temperatura de calcinación de 700°C, los tamaños de cristal obtenidos son relativamente más pequeños que a temperatura de calcinación de 900°C, mostrando que a temperaturas de 900°C se obtienen cristales de mayor tamaño.

4.2.3. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido, SEM

Las micrografías obtenidas por SEM, permiten observar la microestructura de las muestras. En la figura 15 se presentan las micrografías obtenidas para las muestras A, B, C y D preparadas por el método de precipitación variación II.

Figura 15. Micrografía SEM para las muestras A, B, C y D, precipitación variación II



La magnificación es la misma en todas las micrografías para facilitar la comparación microestructural, se llevó a cabo 3000x aumentos. Con esta magnificación obtenemos una vista general de la microestructura de las hidroxiapatitas.

Al comparar las cuatro imágenes podemos observar que todas las muestras tienen un aspecto poroso. Se aprecia el menor tamaño de los cristales de hidroxiapatita formados en la muestra C. El hecho que aparezca un menor tamaño cristalino en la muestra C es consecuencia del menor tamaño de partícula, esta característica concuerda con los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X. La micro estructura de estas hidroxiapatitas está formada por cristales en forma granular. De igual manera el análisis de las muestras por esta técnica fue hecho en una sola zona de la misma.

4.2.4. Determinación del Área Superficial Específica

Tabla 18. Área superficial específica y volumen de poro, precipitación variación II

Hidroxiapatita	Área Superficial [m ² /g]	Volumen de Poro [cm ³ /g]	Diámetro de Poro [Å]
A	45.33	----	----
D	10.92	----	----
I	21.6	0.055	51.4
J	33.04	0.445	24.8
K	15.55	----	----
L	156.32	----	----

De acuerdo a los datos de la tabla 19, se observa que las hidroxiapatitas sintetizadas se encuentran clasificadas como compuestos microporosos ya que presentan valores de diámetro de poro superior a 2 nm.. A diferencia de las demás muestras, la muestra L registra 156.32 m²/g como valor de área superficial específica, esto se debe posiblemente a errores presentados en la medición del área superficial o en la etapa de desgasificación de la muestra, ya que las muestras I, J, K y L fueron preparadas en un mismo experimento y en la misma solución matriz, además la caracterización por DRX y IR registra propiedades de tamaño de cristal y composición química muy similar entre las cuatro muestras.

4.2.5. Determinación de la relación molar Ca/P por Espectroscopia de Dispersión de Energía

En la tabla 19 se observa que los valores de la relación de Ca/P son valores que se encuentran muy próximos a el valor de relación de Ca/P para las hidroxiapatitas no estequiométricas que se encuentra en la literatura.

Tabla 19. Composición química y relación de Ca/P, muestras precipitación variación II

Muestra	Relación Ca/P	Muestra	Relación Ca/P	Muestra	Relación Ca/P
A	1.69	E	1.72	I	1.40
B	1.44	F	1.71	J	1.50
C	1.55	G	1.52	K	1.69
D	1.54	H	1.60	L	1.60

Las muestras B e I registran los valores más pequeños de la relación de Ca/P causado posiblemente a la reacción incompleta de los reactivos precursores de calcio y fósforo o a la pérdida de estos iones durante la etapa de lavado del precipitado. Las variaciones presentadas en la proporción Ca/P pueden atribuirse a la presencia de las otras fases incluidas dentro de la muestra.

4.2.6. Determinación de la relación Ca/P por Espectroscopias de Absorción atómica y UV-Vis

Tabla 20. Datos relación Ca/P, precipitación variación II

Muestra	Relación Ca/P
A	1,23
B	1,42
C	2,28
D	1,28

En la tabla 20 se registran los valores calculados de la relación molar Ca/P para las muestras A-D sintetizadas por precipitación, variación II. El rango de estos valores se encuentra entre 1.2 y 2.28 debido posiblemente a pérdidas de reactivo durante la preparación de las soluciones o por falta de reactivo de vanadato-molibdato necesario para reaccionar con el fósforo presente en las muestras. Además debemos tener en cuenta que la A.A. es un análisis másico y EDS es un análisis localizado lo que justifica las variaciones en los valores de Ca/P obtenido.

4.3 PRECIPITACIÓN VARIACION III

Las muestras iniciales (1, 2, 3, 4) fueron preparadas a partir de las condiciones dadas en la tabla 21 y calcinadas todas a 600°C.

Tabla 21. Condiciones de preparación de muestras iniciales, precipitación variación III

Muestra	Tiempo de reacción, [horas]	Tiempo de calcinación, [horas]
1	4	4
2	6	4
3	4	6
4	6	6

4.3.1. Caracterización por Espectroscopia IR

El análisis IR de estas muestras detalla la presencia de grupos carbonatos en la estructura de las OHAs 1 y 2 principalmente y en las hidroxiapatitas 3 y 4

aunque en menor concentración según la longitud de cada una de la bandas representativas de este grupo tal como lo muestra la figura 16

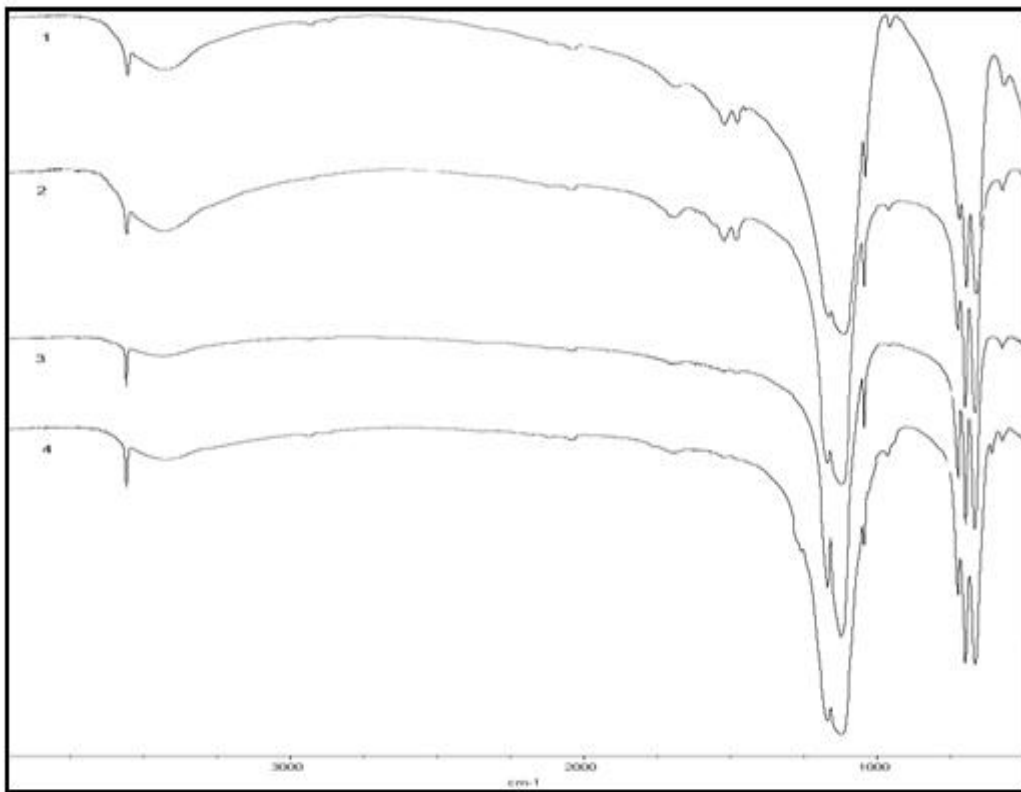
Puede observarse que la morfología de los picos es bastante similar, lo que permite asumir que se trata de un compuesto casi puro como lo corroboró el análisis por DRX. En la tabla 22 se encuentran las frecuencias de las bandas de absorción de cada grupo funcional determinadas por IR para las OHAs iniciales.

A partir de estos resultados se tomó la muestra 1 y se sometió a una temperatura de calcinación de 900°C con el fin de determinar si a ésta temperatura se podían eliminar los carbonatos, mejorar la cristalinidad y observar algún probable cambio de fase en el producto.

Tabla 22. Frecuencias en el espectro infrarrojo para las OHAs iniciales sintetizadas por precipitación variación III

Frecuencia [cm ⁻¹]	Grupo funcional	Asignación	Hidroxiapatitas Variación III			
			1	2	3	4
570-602	-PO ₄	Tensión Asim.	x	x	x	x
632	--PO ₄	Balanceo	x	x	x	x
962	-PO ₄	Balan. Asim.	x	x	x	x
1044	-PO ₄	Tensión	x	x	x	x
1090	-PO ₄	Tensión Asim.	x	x	x	x
1416-1457	-CO ₃	Balanceo	x	x		
1627	-CO ₃	Balanceo	x	x	x	x
3438	-OH	Tensión	x	x	x	x
3572	-OH	Tensión	x	x	x	x

Figura 16. Espectros FTIR para las muestras iniciales precipitación III



El resultado que se muestra en la figura 17, nos indica que dicha temperatura permite eliminar la presencia de carbonatos y aumentar la cristalinidad del producto sin que se generen nuevas fases como se verá en el análisis de DRX. Este hecho nos llevó a proponer la metodología para la preparación de OHAs teniendo en cuenta tiempo de reacción de 4 y 6 horas a 80°C y temperaturas de calcinación de 700 y 900°C en dos experimentos. Las condiciones de preparación para cada muestra se reportan en la tabla 23.

Figura 17. Espectro FTIR de la muestra 1 Precipitación III, calcinada a 900°C

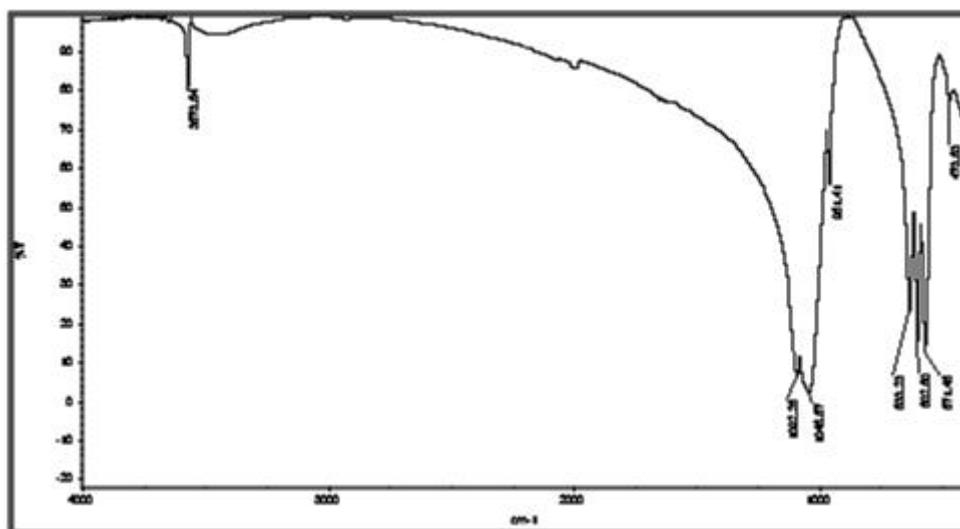


Tabla 23. Parámetros de síntesis aplicados en el método de precipitación

Muestra	Tiempo de reacción, [horas]	Temperatura de calcinación, [°C]
A, E	4	700
B, F	4	900
C, G	6	700
D, H	6	900

variación III

Los espectros FTIR de las muestras A-D y E-H se encuentran compilados en las figura 18 y 19. El análisis de los espectros obtenidos deja ver que las muestras sintetizadas no presentan bandas características de grupos carbonatos ni otras sustituciones; pero si se observa que todas las hidroxiapatitas sintetizadas,

presentan las bandas correspondientes a la absorción de los grupos OH^- y PO_4^{3-} que conforman la estructura de la hidroxiapatita.^[86]

Figura 18. Espectros FTIR de las muestras A, B, C y D. Precipitación variación III

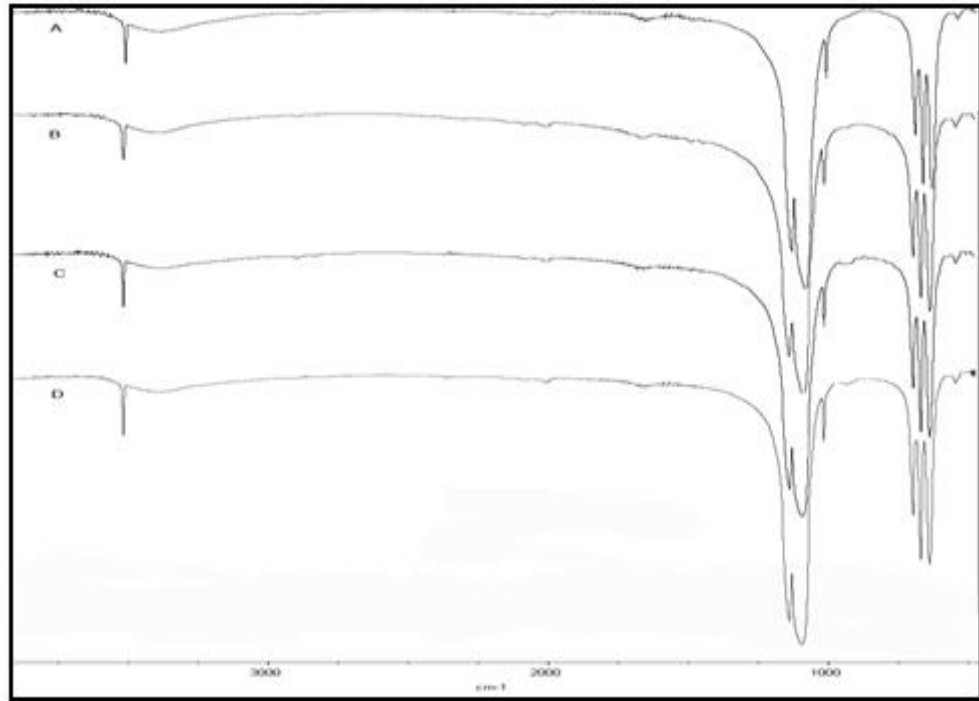
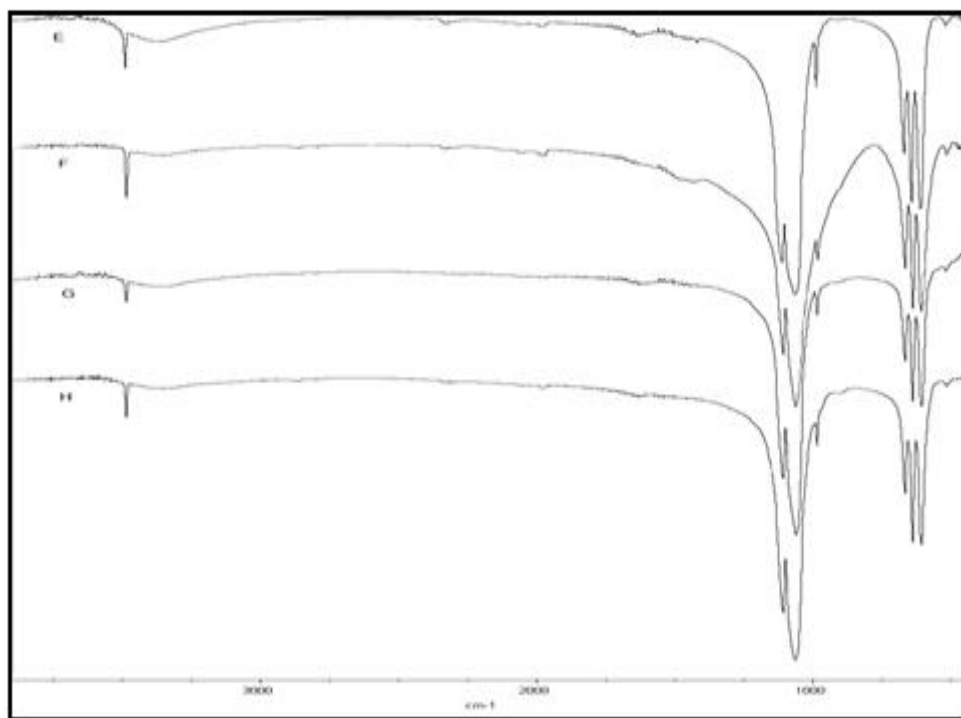


Figura 19. Espectros FTIR de las muestras E, F, G y H, Precipitación variación III



En la tabla 24, se muestra en resumen las bandas de adsorción características de las OHAp sintetizadas en cada uno de los experimentos.

Tabla 24. Frecuencias en el espectro infrarrojo para las hidroxiapatitas sintetizadas por precipitación variación III

Frecuencia [cm ⁻¹]	Grupo funcional	Asignación	Hidroxiapatitas Variación III							
			A	B	C	D	E	F	G	H
570-602	-PO ₄	Tensión Asim.	x	x	x	x	x	x	x	x
632	--PO ₄	Balanceo	x	x	x	x	x	x	x	x
962	-PO ₄	Balan. Asim.	x	x	x	x	x	x	x	x
1044	-PO ₄	Tensión	x	x	x	x	x	x	x	x
1090	-PO ₄	Tensión Asim.	x	x	x	x	x	x	x	x
3438	-OH	Tensión	x	x	x	x	x	x	x	x
3572	-OH	Tensión	x	x	x	x	x	x	x	x

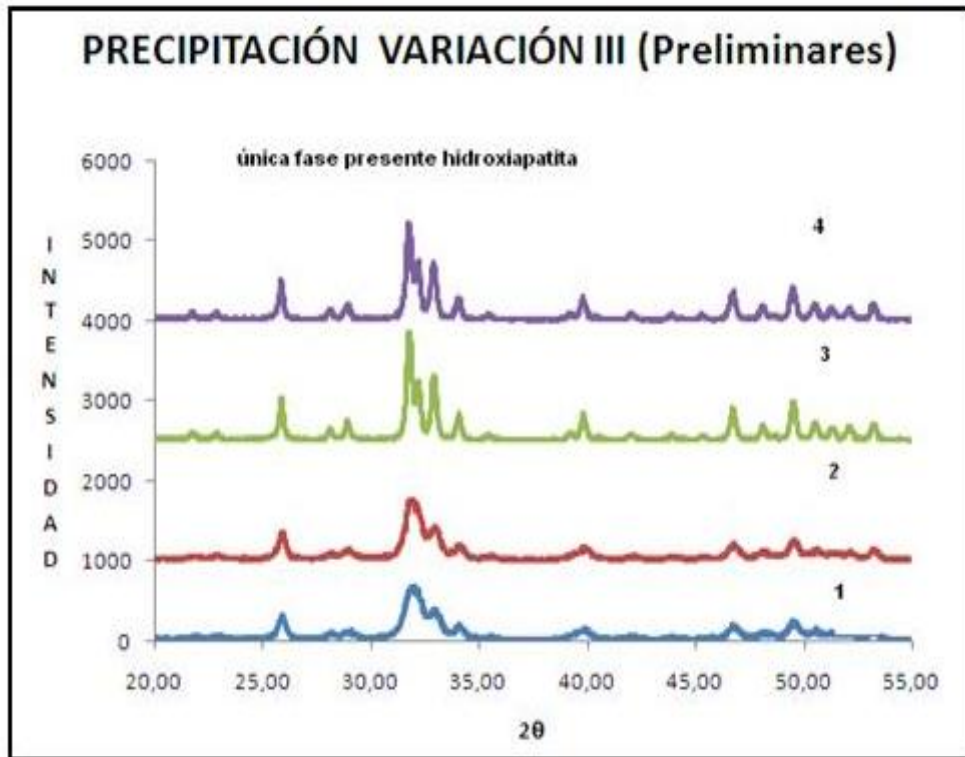
A diferencia de las OHAs preparadas por la variación II, las sintetizadas mediante la metodología propuesta para la variación III del método de precipitación, no presentan bandas de adsorción en el espectro infrarrojo del grupo carbonato $(\text{CO}_3)^{-2}$, indicando que el CO_2 atmosférico no fue absorbido por la mezcla en ninguna etapa de la reacción o que fue completamente eliminado en la etapa de calcinación.

4.3.2. Caracterización por Difracción de Rayos X

Las muestras de los ensayos preliminares (1,2,3,4) se sometieron a temperaturas de calcinación de 600°C , variando el tiempo de reacción y calcinación en 4 y 6 horas como se indicó en la tabla 23. En estos difractogramas se confirmó que en todos los casos la única fase presente es de hidroxiapatitas.

Los difractogramas obtenidos de estas muestras aparecen en la figura 20.

Figura 20. Difractogramas obtenidos de las muestras iniciales precipitación variación III



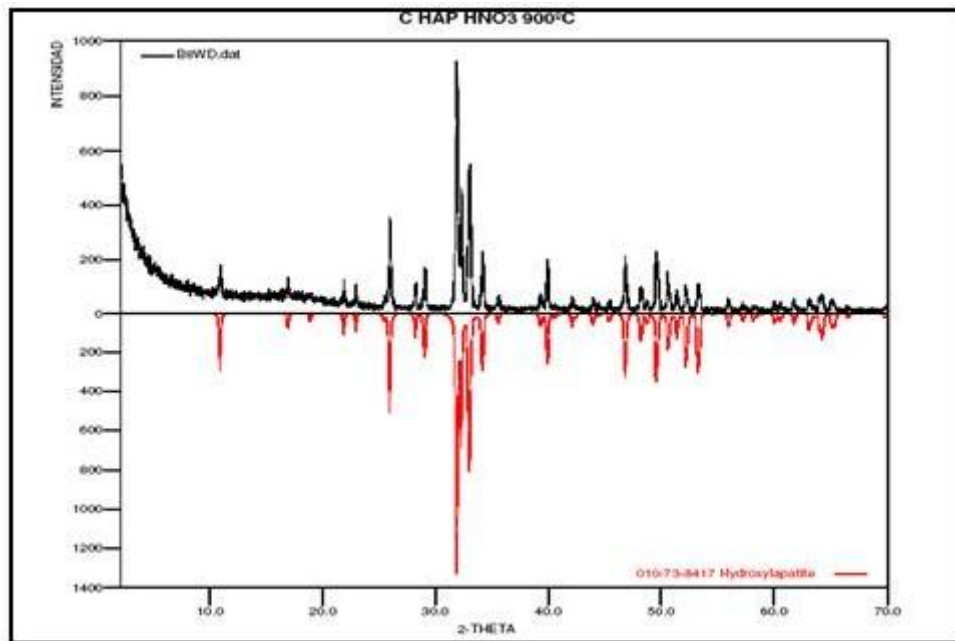
Además por medio de la comparación de este conjunto de difractogramas se obtuvo información importante con respecto a la influencia del tiempo de calcinación en la cristalinidad, para este caso 600°C, de tal manera que las muestras 1 y 2 con tiempos de calcinación de 4 horas presentaron menor cristalinidad en comparación con las muestras 3 y 4 en donde el tiempo de calcinación fue de 6 horas y la cristalinidad aumentó.

Al analizar la influencia del tiempo de ebullición en los difractogramas de cada una de las muestras, se obtiene que no existe una diferencia notable entre los tiempos de ebullición de 4 y 6 horas que permita dar gran importancia a este factor, por lo

menos en lo que a cristalinidad hace referencia y a la obtención de una fase pura del compuesto.

Como se mencionó en el análisis de IR, la muestra inicial 3 fue sometida a un nuevo proceso de calcinación con temperatura de 900°C por dos horas, con el fin de analizar su efecto en la eliminación de los grupos carbonatos. El difractograma obtenido a esta temperatura de calcinación se muestra en la figura 21.

Figura 21. Difractograma muestra inicial 3, precipitación variación III, calcinada a 900°C



El análisis de este patrón permitió comprobar que a esta temperatura de calcinación no se da la aparición de fases diferentes a la OHAp y la cristalinidad del compuesto aumenta notablemente disminuyendo el ancho de base de sus

picos. Además los resultados de IR indicaron que efectivamente los grupos carbonatos desaparecen en estas condiciones.

Posteriormente se realizaron 2 experimentos más tal como se indicó en la caracterización por IR. En la figura 22 se presentan los difractogramas obtenidos para el segundo de dichos experimentos en donde se resaltaron los picos correspondientes a otras fases ya que la mayoría corresponden a OHAp .

Los parámetros de preparación se indicaron en la tabla 23. Se observó que las muestras calcinadas a 700°C se constituían de una sola fase de OHAp, pero su la cristalinidad era inferior comparada con las muestras calcinadas a 900°C las cuales presentaban picos con mayor intensidad y menor ancho de base y se detectó la presencia de otras fases como lima (CaO) y Whitlockita($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) . específicamente en las muestras F y H respectivamente, en muy pequeñas proporciones como lo indica la intensidad de sus picos.

Su presencia puede atribuirse a los tiempos de reacción aplicados a cada una en el proceso de síntesis o al pH de la solución de precipitación. En la tabla 25 y 26 se encuentran resumidos los resultados de tamaño de cristal para las muestras de los ensayos (1, 2, 3, 4) y para las muestras preparadas en el experimento 2.

Tabla 25. Tamaños de cristal para las muestras de los ensayos (1, 2, 3, 4) variación III

Muestra	Tiempo de reacción [h]	Tiempo de calcinación [h]	Tamaño de Cristal [Å]
1	4	4 (600°C)	4,1
2	6	4 (600°C)	3,2
3	4	6 (600°C)	5,0
4	6	6 (600°C)	5,0
3	4	6 (900°C)	7,1

Figura 22. Difractogramas experimento 2 precipitación variación III muestras E, F, G y H.

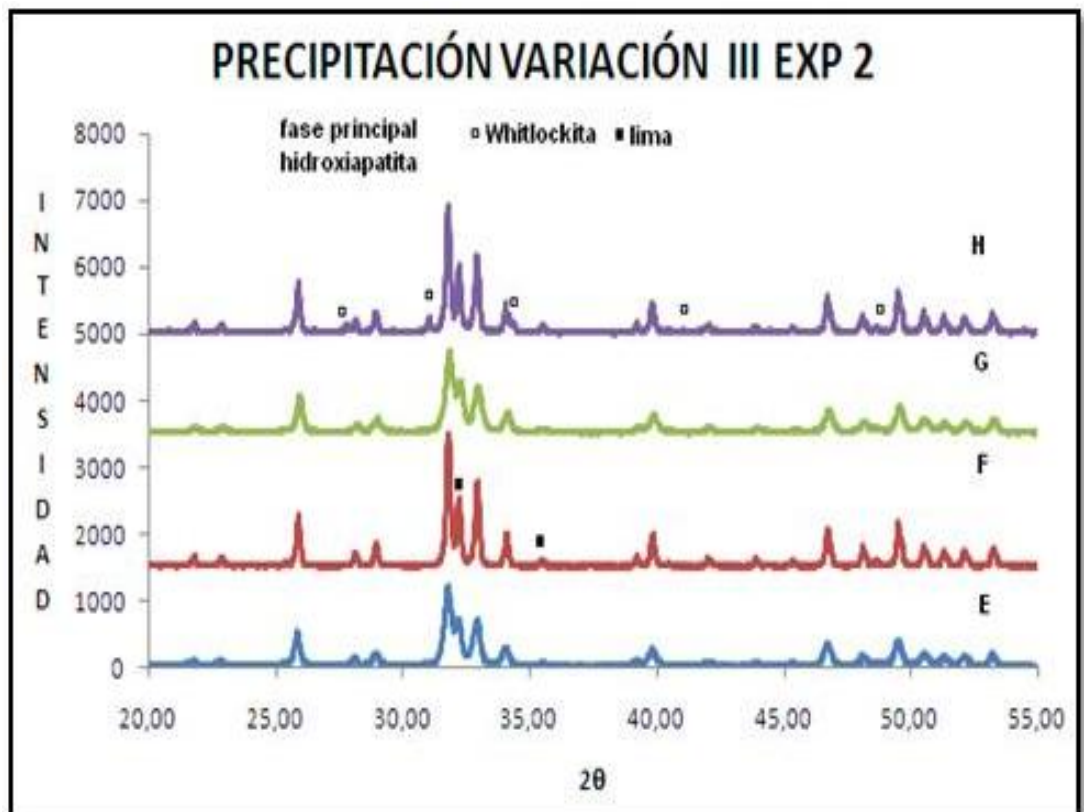


Tabla 26. Tamaños de cristal obtenidos para las muestras E, F, G y H variación III

Muestra	Tiempo de reacción[h]	Temperatura de Calcinación, °C]	Tamaño de Cristal [Å]
E	4	700 (2horas)	5,0
F	4	900 (2horas)	7,0
G	6	700 (2horas)	5,0
H	6	900 (2horas)	6,4

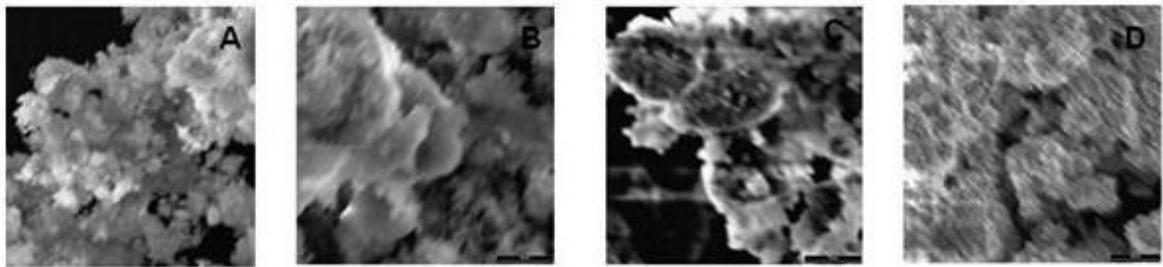
Se puede observar que el tamaño de cristal puede estar directamente relacionado con las temperaturas de calcinación. Por ejemplo la muestra inicial 3 calcinada por 6 horas a 600°C y luego por 6 horas a 900°C presentó un aumento en la cristalinidad que se refleja en el tamaño de cristal pasando de 5 a 7.1 Å. Igualmente las muestras que se sometieron a un menor tiempo de calcinación presentaron un menor tamaño de cristal. Los reportes presentados en la bibliografía en cuanto a tamaño de cristal, referían magnitudes nanométricas para las partículas ^[22].

Mediante esta técnica se puede concluir que por este método se pueden obtener OHAs altamente cristalinas con fases puras y que temperaturas de calcinación de 900°C por 6 horas no ocasionan la aparición de fases secundarias en las hidroxiapatitas.

4.3.3. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido, SEM

Las micrografías de la figura 23 fueron obtenidas para las muestras por precipitación variación III, presentan una estructura granular y a simple vista una mayor porosidad en comparación con las obtenidas para las otras variaciones de precipitación, en especial en la muestra C donde se puede observar un material altamente poroso.

Figura 23. Micrografías SEM para las muestras A, B, C y D, precipitación variación III



La magnificación hecha no permitió determinar tamaños ni forma de poros presentes en las muestras, posiblemente por la aglomeración de las partículas ya que la OHAp es altamente higroscópico. La micrografía D fue tomada con una magnificación menor lo que impide determinar el tamaño y la morfología de la misma.

4.3.4. Determinación de Area Superficial, BET

Las hidroxiapatitas A, B, C y D fueron sintetizadas teniendo en cuenta las mismas condiciones de síntesis, tal como se registró en el numeral 3.1.1.3 de la metodología y según la tabla anterior todas presentan valores grandes de área

superficial específica, siendo la muestra C la de menor área superficial con un valor de 128.94 m²/g y la muestra D con un valor de área máxima de 175.94 m²/g.

Tabla 27. Área superficial específica y volumen de poro, muestras precipitación variación III

Hidroxiapatita	Área Superficial, [m ² /g]	Volumen de Poro, [cm ³ /g]	Diámetro de Poro, [Å]
A	160.23	----	----
B	137.46	0.195	28.45
C	128,94	----	----
D	175.94	0.223	25.36

Además se observa que las hidroxiapatitas sintetizadas corresponden a compuestos microporosos ya que presentan valores de diámetro de poro superiores a 2 nm.

4.3.5. Determinación de la proporción Ca/P por Espectroscopia de Dispersión de Energía

La tabla 28 resume las moles de calcio y las moles de fósforo presente en cada una de las muestras sintetizadas por el método de precipitación variación III, junto con su correspondiente relación de Ca/P.

Tabla 28. Relación de Ca/P, precipitación variación III

Muestra	Relación Ca/P	Muestra	Relación Ca/P
A	1.2	E	1.56
B	1.09	F	1.78
C	1.48	G	1.72
D	1.70	H	1.70

Las muestras A y B con relaciones de Ca/P de 1.19 y 1.09 respectivamente son las muestras que presentan los menores valores, debido a que el análisis de la muestra es localizado.

4.3.6. Determinación de la proporción Ca/P por Espectroscopia de Absorción Atómica y Ultravioleta Visible

En la tabla 29 se registran los valores calculados de la relación molar Ca/P para las muestras A-D sintetizadas por precipitación, variación III. Estos valores se encuentran muy cercanos al los valores característicos de la relación de Ca/P de las hidroxiapatitas no estequiométricas y son consecuencia de las pérdidas de reactivo tanto de calcio como de fósforo durante la preparación de las soluciones o por falta de adición de reactivo de vanadato-molibdato necesario para reaccionar con el fósforo presente en las muestras.

Tabla 29. Datos relación Ca/P, precipitación, variación III

Muestra	Relación Ca/P
A	1,34
B	1,65
C	2,01
D	1,81

4.4 MÉTODO SOL-GEL

El método de preparación por sol-gel se adoptó con el propósito de explorar y corroborar las ventajas que a este método atribuyen varias investigaciones.^[15,27]

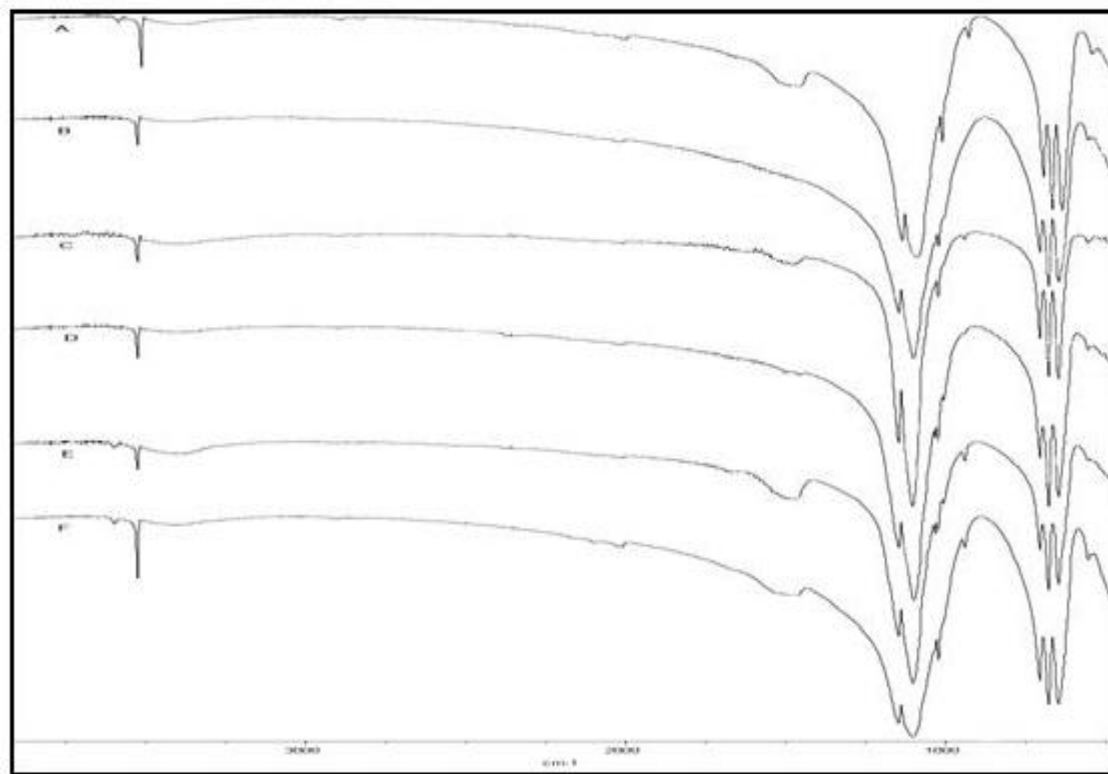
Tabla 30. Parámetros de síntesis aplicados en el método de Sol-Gel

Muestra	Tiempo de agitación, [min]	Tiempo de calcinación, [horas]
A	30	8
B	60	8
C	30	10
D	60	10
E	30	12
F	60	12

4.4.1. Caracterización por Espectroscopia IR

El análisis correspondiente del conjunto de espectros que aparecen en la figura 24 permitió confirmar la presencia de las bandas características de los grupos OH así como las bandas correspondientes a los grupos fosfato $(\text{PO}_4)^{-3}$ de los cuales se conforman las OHAs, detectando además, la presencia de bandas de absorción pertenecientes al balanceo del grupo carbonato en las muestras A, C, E y F a longitudes de onda de 1458, 1438, 1438 y 2003 cm^{-1} respectivamente.

Figura 24. Espectros FTIR para OHApS sintetizadas por el método Sol-Gel



En la tabla 31 se resumen los frecuencias de las bandas de absorción de las OHApS A-F preparadas por el método Sol-Gel, teniendo en cuenta las condiciones de síntesis como el tiempo de agitación y tiempo de calcinación a 900°C reportadas en la tabla 30 para cada una de las muestras

Tabla 31. Frecuencias en el espectro infrarrojo para las hidroxiapatitas sintetizadas por el método Sol-Gel

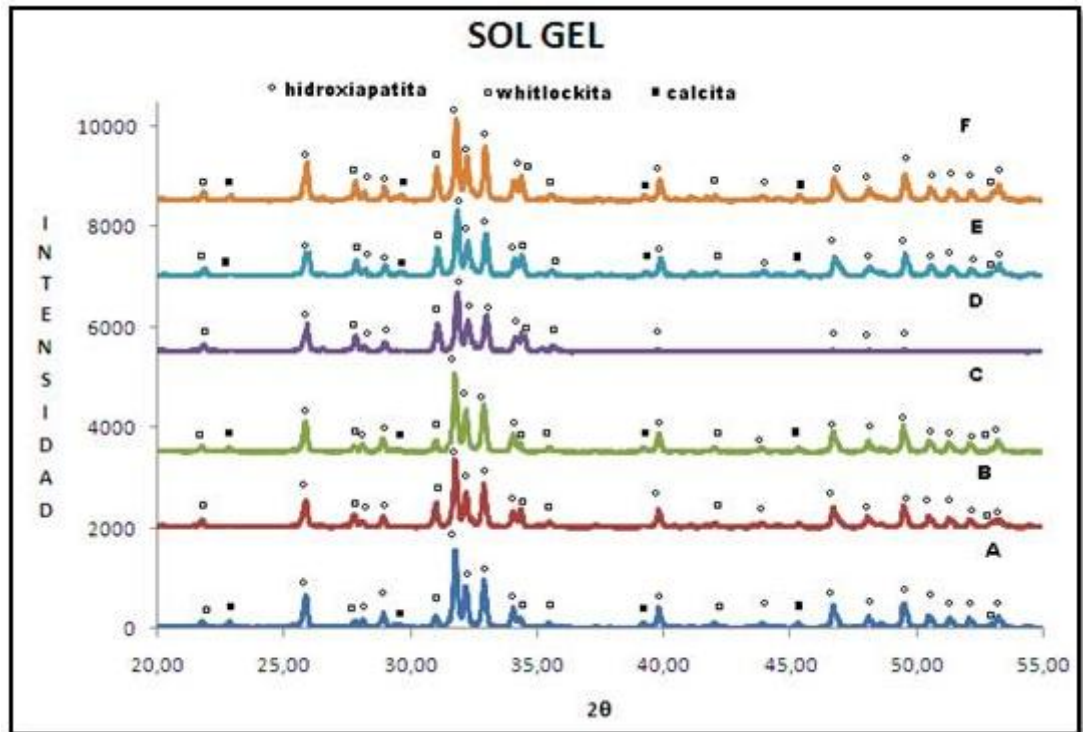
Frecuencia [cm ⁻¹]	Grupo funcional	Asignación	Hidroxiapatitas Sol-Gel					
			A	B	C	D	E	F
571-632	-PO ₄	balanceo Asim.	x	x	x	x	x	x
875	-CO ₃	Balanceo	x				x	x
962	-PO ₄	Tensión Asim.	x	x	x	x	x	x
1042	-PO ₄	Tensión sim	x	x	x	x	x	x
1090	-PO ₄	Tensión Asim.	x	x	x	x	x	x
1438	-CO ₃	Balanceo	x	x	x	x	x	x
1458	-CO ₃	Balanceo	x		x		x	x

4.4.2. Caracterización por Difracción de Rayos x

Los patrones de difracción para las muestras preparadas por este método fueron analizadas cualitativamente con el fin de determinar las fases presentes en la muestra comparando el perfil observado con los perfiles de difracción reportado en la base de datos PDF-2 del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

El análisis permitió determinar como fase mayoritaria la OHAp aunque existe cantidades apreciables de Whitlockita y Calcita, esta última un carbonato de calcio. Los difractogramas para las muestras obtenidas por sol gel, se presentan en la figura 25.

Figura 25. Difractogramas de muestras obtenidas por el método de sol gel.



Los resultados muestran buena cristalinidad y tamaño de cristal aunque hay presencia de otras fases. La presencia de la Whitlockita puede indicar que es necesario un ajuste o control del pH, que como se mencionó en los inicios de este libro, no existía una prueba que probara si este parámetro debía o no ser tenido en cuenta en este método.

Los resultados obtenidos nos llevarían a afirmar que si es necesario ajustar el pH, si se desea obtener una fase pura OHAp. No creemos que puede ser producto del uso de tiempos de calcinación largos puesto que las muestras calcinadas por 10 horas presenta menos concentración de whitlockita que la calcinada por 8 horas.

La presencia de calcita puede resultar injustificada puesto que las temperaturas superiores a 800°C favorecen la eliminación de grupos carbonatos, pero podría deberse a la absorción de CO₂ atmosférico.

En la tabla 32 se encuentran los datos obtenidos para tamaño de cristal de estas muestras.

Tabla 32. Parámetros de síntesis y tamaño de cristal, método Sol gel

Muestra	Tiempo de agitación, [min]	Tiempo de calcificación, [h]	Tamaño de Cristal, [Å]
A	30	8	6,4
B	60	8	6,4
C	30	10	7,0
D	60	10	7,0
E	30	12	7,0
F	60	12	7,0

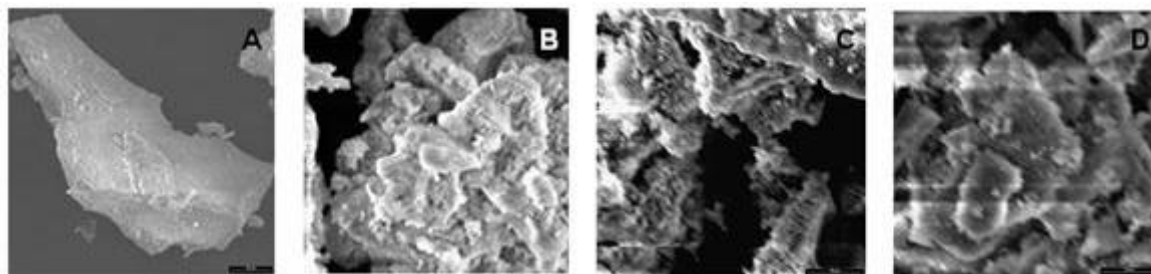
Los tamaños de cristal de las muestras A-F están entre los 6.4 y 7 Å, característica que se esperaba al aplicar este método pero que no superan los valores obtenidos en el método de precipitación, variación III.

4.4.3. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido

Las micrografías para las muestras preparadas por Sol gel fueron obtenidas con magnificaciones de 3000x para las muestras B, C y D 500x para la muestra A. Esto

concuerta con la imagen A en la cual no se puede observar la morfología detallada de la superficie y el tamaño de poro y por lo cual presenta un área superficial muy baja..

Figura 26. Micrografías SEM para las muestras A,B,C,D,E y F



Las muestras B,C y D por el contrario permiten apreciar la estructura granular y la presencia de múltiples poros cuyas formas y tamaños no pueden apreciarse.

4.4.4. Determinación área superficial específica, BET

En la tabla 33 se encuentran los valores de área superficial determinados para las muestras obtenidas por Sol-Gel

Tabla 33. Datos de área superficial específica y volumen de poro, método sol gel.

Hidroxiapatita	Área Superficial, [m ² /g]	Volumen de Poro, [cm ³ /g]	Diámetro de Poro [Å]
A	6.06	0.015	50.84
B	165.72	0.177	21.45
C	174.18	----	----
D	6.29	0.011	37.75
E	5.51	0.011	41.87
F	125.95	0.145	23.02

Los valores de área superficial calculada para este tipo de hidroxiapatitas muestra que las muestras B,C y F reportan los más altos valores de área superficial específica en comparación con las muestras A,D y E con valores de área superficial muy inferiores. Esta variación pareciera no corresponder al método de preparación, ya que se aplicaron las mismas condiciones por el contrario podrían deberse a variaciones en el proceso de medición de área superficial.

4.4.5. Determinación de la proporción Ca/P por Espectroscopia de Dispersión de Energía

Tabla 34. Relación Ca/P muestras preparadas por Sol gel

Muestra	Relación Ca/P	Muestra	Relación Ca/P
A	1.39	D	2.76
B	2.51	E	1.24
C	2.95	F	2.69

Anteriormente se explicó, con base en los análisis de Difracción de Rayos X, que las muestras sintetizadas no corresponden a hidroxiapatita pura sino a una mezcla entre calcita, whitlockita e hidroxiapatita es decir la relación de Ca/P que se resumen en la tabla 35 no corresponde a la relación que debe existir en la estructura de la hidroxiapatita pura ya que tanto la calcita como la whitlockita poseen en su estructura calcio y fósforo, por tal motivo se obtuvieron valores por fuera de los rangos esperados en la proporción de Ca/P.

4.4.6. Determinación de la proporción Ca/P por espectroscopia de Absorción Atómica y UV- Vis

Tabla 35. Datos de relación Ca/P. Método sol gel

Muestra	Relación Ca/P
A	0,77
B	1,29
C	1,59
D	2,03

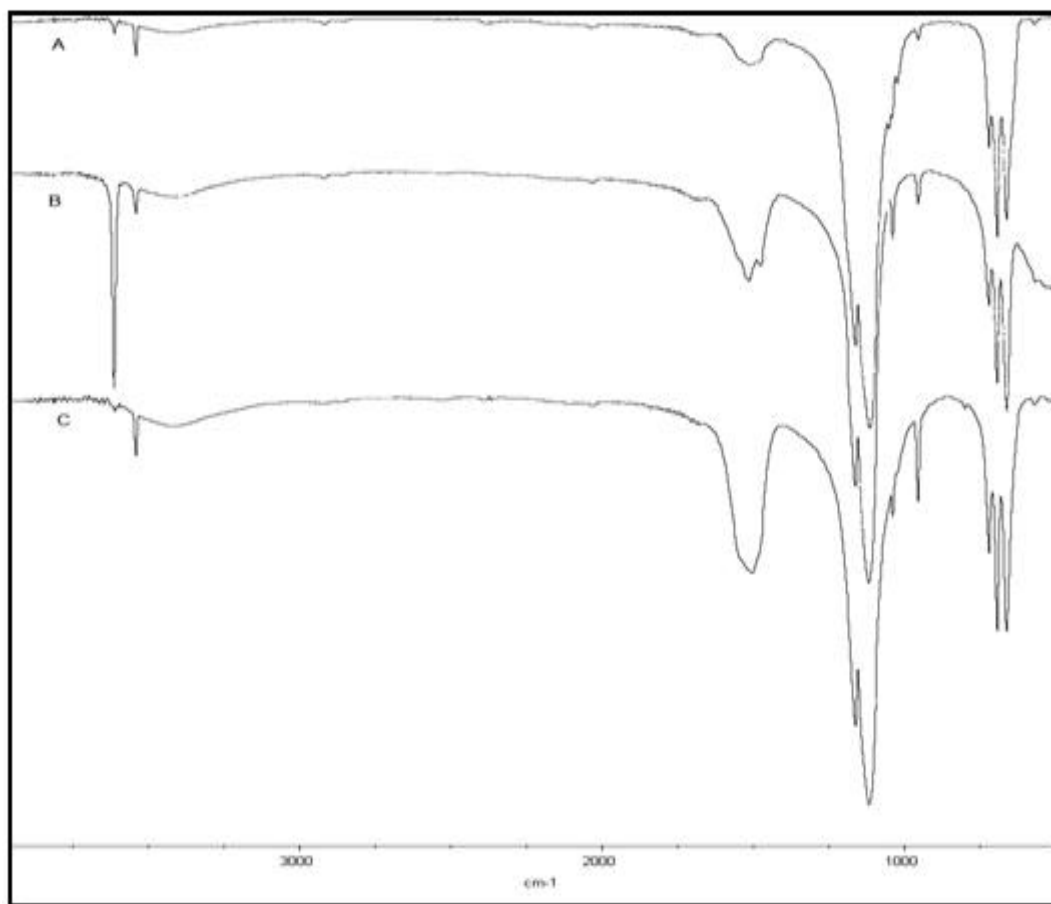
Las muestras sintetizadas por el método Sol-Gel no corresponde a hidroxiapatita pura si no a una mezcla de calcita, whitlockita e hidroxiapatita y por lo tanto los valores de relación de Ca/P no son los esperados ya que todos los componentes de esta mezcla contienen en su estructura iones calcio como iones fósforo.

4.5 MÉTODO DE COMBUSTION

4.5.1. Caracterización por Espectroscopia IR

Las OHAs fueron preparadas bajo las condiciones indicadas en el procedimiento planteado en la metodología. En la figura 27 se presentan los IR obtenidos para las OHAs preparadas por el método de combustión a partir de cáscaras de huevo.

Figura 27. Espectros FTIR para OHApS A, B y C sintetizadas por combustión.

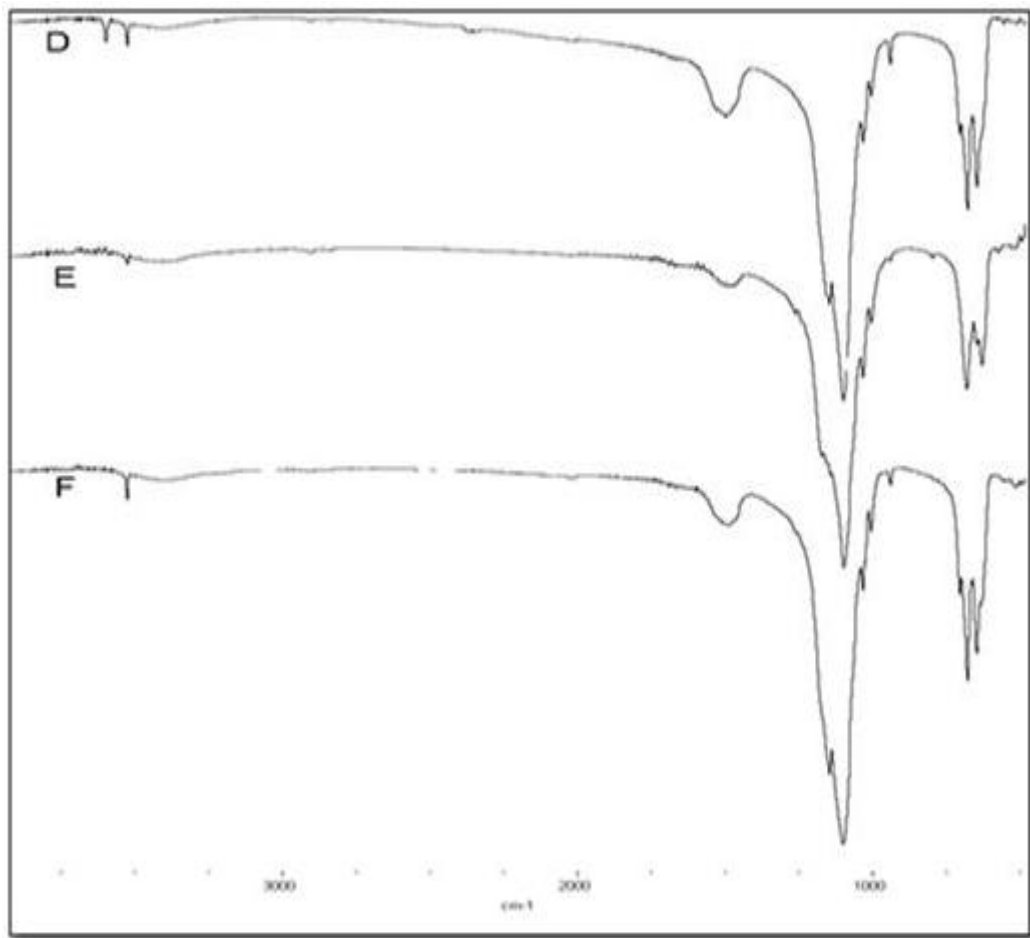


El análisis de los espectros de IR muestra la presencia de bandas de alta intensidad a longitudes de onda de 875, 1447.96, 1457.46 y 1462.18 cm^{-1} que corresponden al modo de balanceo del grupo carbonato, lo que indica una mayor concentración de estos iones en estas muestras en relación a las muestras obtenidas por los otros métodos.

Esto puede ser una consecuencia directa del hecho de emplear como fuente de calcio el CaCO_3 constituyente principal de las cáscaras de huevo o a la formación de otras posibles fases durante el proceso.

También se observa la presencia de una banda de naturaleza desconocida a un número de onda de 3642 y 3643cm^{-1} respectivamente para las muestras A y B además de los picos pertenecientes a los grupos OH y fosfato $(\text{PO}_4)^{3-}$ propios de la OHAs.

Figura 28. Espectros FTIR para OHAs D, E y F sintetizadas por combustión



La figura 28 corresponde a los FTIR de las muestras sintetizadas por el método de combustión utilizando Nitrato de Calcio tetrahidratado como precursor de calcio. Se realizó esta variación en el reactivo de partida con el fin de observar la influencia en la calidad y pureza del compuesto sintetizado. Igualmente, se observa la presencia de las bandas características de las hidroxiapatitas y que corresponde a los grupos fosfato e hidroxilo resumidos en la tabla 33.

Adicionalmente, en 875, 1447.96 y 1457.46 cm^{-1} aparecen picos que corresponden al modo de balanceo del grupo carbonato, lo que indica una mayor concentración de estos iones en estas muestras en relación a las muestras obtenidas por los otros métodos pero en menor concentración comparados con las muestras preparadas a partir de cáscaras de huevo. Esto puede ser una consecuencia directa de la formación de otras posibles fases durante el proceso o a la inclusión del CO_2 atmosférico en el proceso de síntesis.

También se observan variaciones en los números de onda de los picos correspondientes a los grupos fosfatos principalmente corrimientos y variaciones de forma que reflejan la mayor presencia de la fase de Whitlockita.

La tabla 36 muestra las frecuencias de absorción de cada grupo funcional presente en las OHAs.

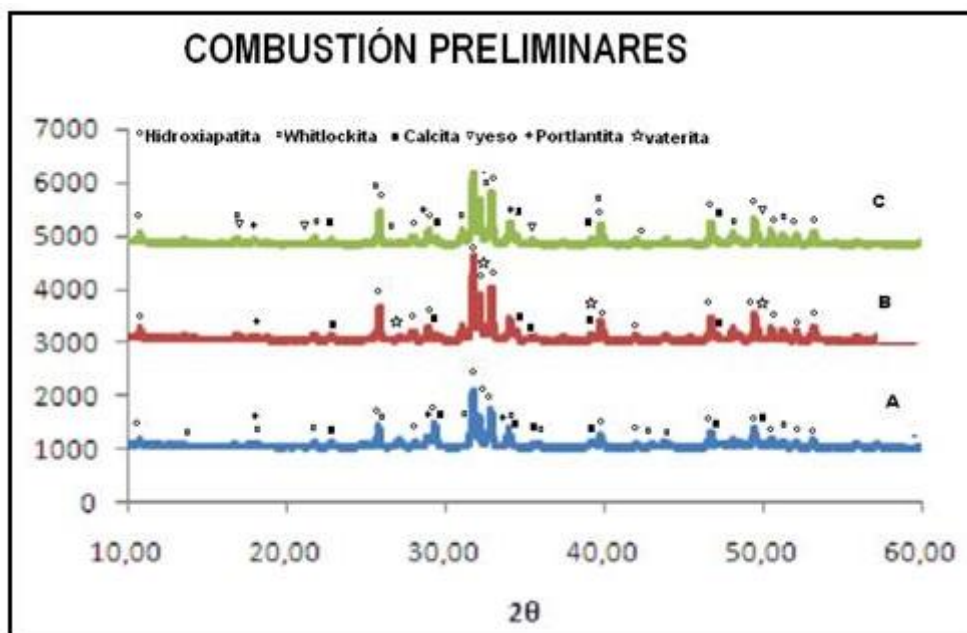
Tabla 36. Frecuencias en el espectro infrarrojo para las hidroxiapatitas sintetizadas por el método de combustión.

Frecuencia [cm ⁻¹]	Grupo funcional	Asignación	Hidroxiapatita Combustión					
			A	B	C	D	E	F
571-632	-PO ₄	Balanceo Asim.	x	x	x		x	x
875	-CO ₃	Balanceo	x	x	x		x	
945	-PO ₄	Tensión (whitlockita)				x	x	x
962	-PO ₄	Tensión sim.	x	x	x			
975	-PO ₄	Tensión (whitlockita)				x	x	x
1042	-PO ₄	Tensión sim	x	x	x	x	x	x
1090	-PO ₄	Tensión Asim.	x	x	x	x	x	x
1458	-CO ₃	Balanceo	x	x	x	x	x	x
3432	-OH	Tensión		x	x			
3572	-OH	Tensión	x	x	x	x	x	x
3643	-	-	x	x				

4.5.2. Caracterización por Difracción de Rayos X

El análisis por Difracción de Rayos X nos mostró que en éste método de síntesis se forman fases que no se habían observado en los otros métodos como se muestra en la figura 29.

Figura 29. Patrones de difracción de OHAp sintetizadas por combustión.



Se reconocen fases como Whitlockita, Calcita, Portlandita, Yeso y Vaterita en proporciones variables además de la hidroxiapatita. Estos perfiles muestran que la obtención de OHAp por el método de combustión a partir de cáscaras de huevo como precursor de calcio, es posible ya que la OHAp se encuentra en mayor proporción que las otras fases presentes en el producto. En el perfil de difracción de la muestra C se observan unas señales en 24.97° y 27.14° (valores de 2θ), que no fueron asignadas a ninguna fase conocida reportada en la base de datos PDF-2 del Internacional Centre for Diffraction Data (ICDD).

A pesar que la OHAp no se formó como única fase, si puede apreciarse un alto grado de cristalinidad de esta con tamaño de cristal calculado de 7 \AA , valores que

superan los reportados por los autores que proponen el método.^[16,56] En la tabla 37 se reportan los resultados calculados de tamaño de cristal utilizando la fórmula de Scherrer y el software Powder X.

Tabla 13. Parámetros de síntesis y tamaño de cristal. Método de combustión

Muestra	Tiempo de calcinación [h]	Temperatura de calcinación, [°C]	Tamaño de cristal, [Å]
A	2	900	7,0
B	2	900	7,0
C	3	900	7,0

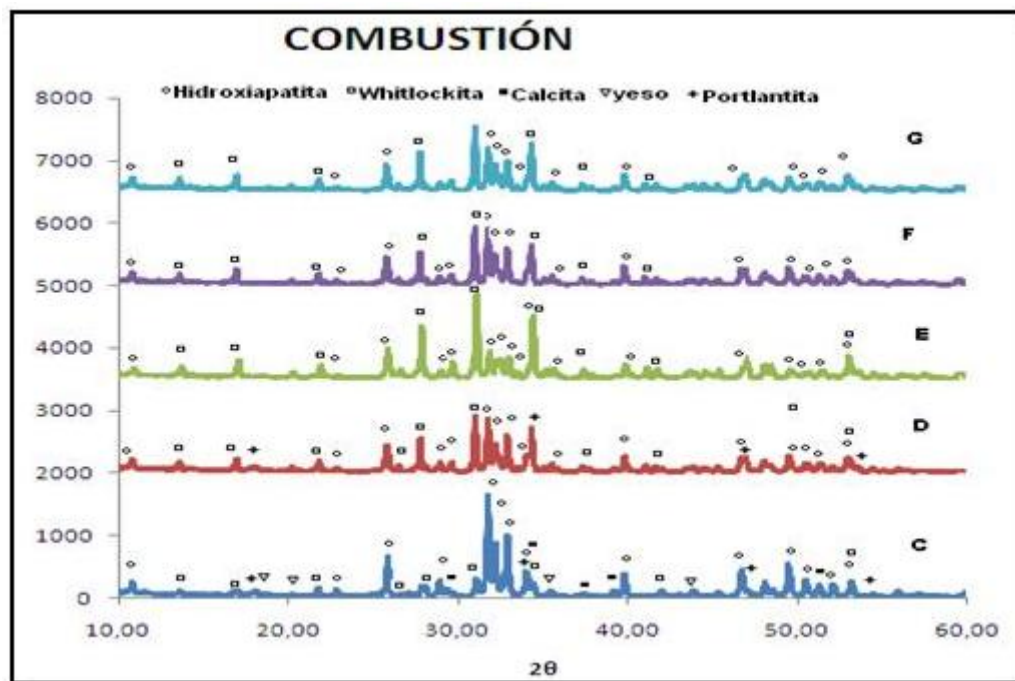
En el segundo experimento, se cambió la fuente de calcio, con el fin de evaluar si la presencia de todas las fases presentes en las muestras preliminares, podrían deberse al uso de las cáscaras de huevo y su composición o al procedimiento en sí.

En la figura 30, se encuentran representados los difractogramas de dichas muestras incluida la muestra C, una de las preliminares, con el fin de comparar tanto la intensidad y ancho de los picos como la cantidad de fases presentes y su proporción con respecto al compuesto de interés.

Al analizar los patrones de difracción de las muestras obtenidos en un segundo experimento con relación a la muestra C, se puede notar la disminución en el número de fases presentes. En la mayoría de ellas solo aparece OHAp y Whitlockita, excepto la muestra D donde también se observan pequeñas trazas de

portlantita. Es importante notar que la concentración de la Whitlockita es más alta que la de la hidroxiapatita en este segundo experimento, pero ambas fases presentan buena cristalinidad y picos angostos y bien definidos.

Figura 30. Patrones de difracción de OHAs C, D, E, F y G sintetizadas por combustión.



Los tamaños de cristal calculados con el software powder X, aplicando la fórmula de Scherrer, son presentados en la tabla 38.

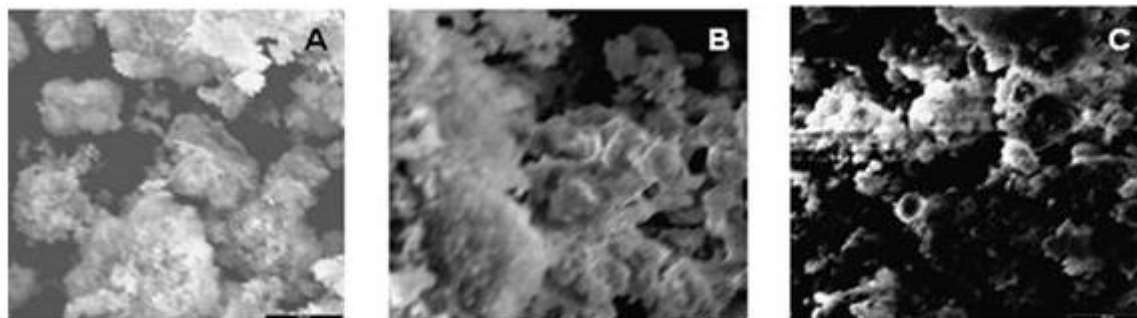
El método de combustión permitió obtener hidroxiapatitas cristalinas, aunque no como fase única y predominante, con tamaños de cristal bastante satisfactorios relacionados con la temperatura y el tiempo de calcinación.

Tabla 38. Parámetros de síntesis y tamaño de cristal. Método de combustión

Muestra	Tiempo de calcinación [h]	Temperatura de calcinación,[°C]	Tamaño de cristal, [Å]
D	3	900	7,1
E	2	900	6.4
F	2	900	6.5
G	3	900	7.1

4.5.3. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido

Figura 31. Micrografía SEM para la muestra A, B y C obtenidas por combustión



La figura 31 presenta las micrografías obtenidas para las muestra preparadas por combustión, tomadas con una magnificación de 3000x aumentos. Se observa que la superficie en su mayoría es altamente porosa con apariencia esponjosa y sin regiones lisas o compactas. El tamaño de poro y forma no puede evaluarse con dicha magnificación.

4.5.4. Determinación área superficial, BET

En la tabla 39 se encuentran los valores obtenidos de área superficial para las muestras preparadas por combustión.

Tabla 39. Datos de área superficial específica y volumen de poro. Método de combustión

Hidroxiapatita	Área Superficial, [m ² /g]	Volumen de Poro, [cm ³ /g]	Diámetro de Poro, [Å]
A	8.03	----	----
C	4.71	0.015	67.48
D	7.98	0.019	48.54
E	2.37	0.009	78.95

Los valores de área superficial determinadas para este tipo de hidroxiapatitas reportan valores muy bajos en comparación con los obtenidos por los métodos de precipitación y sol gel. Estos valores de área superficial pueden ser consecuencia directa de la etapa de combustión en el proceso de síntesis el cual puede dispersar las partículas e impedir su aglomeración, afectando la porosidad.

4.5.5. Determinación de la proporción Ca/ P por Espectroscopia de Dispersión de Energía

La composición química de las muestras preparadas por el método de combustión se registra en la tabla 40.

Tabla 40. Relación Ca/P. Método de combustión

Muestra	Relación Ca/P
A	1.60
B	3.03
C	1.63

Igualmente, estas muestras no están constituidas exclusivamente de hidroxiapatita pura si no de una mezcla entre Whitlockita, Calcita, Portlandita, Yeso y Vaterita por lo cual el fosforo y el calcio presente se encuentra distribuido en las estructuras de estos seis compuestos razón por la cual se registran estos valores de la proporción de Ca/P. además la medición para este análisis es localizado lo que influye en las relaciones Ca/P determinadas.

4.5.6. Determinación de la proporción Ca/ P por Absorción Atómica y UV-Vis

Tabla 41. Datos de relación Ca/P , Método de Combustión

Muestra	Relación Ca/P
A	1.42
B	2.07
C	1.31

Tal como se registró en el numeral anterior, estos valores de relación de Ca/P se presentan debido a que las muestras están constituidas de Whitlockita, Calcita,

Portlandita, Yeso y Vaterita y el calcio hace parte de las estructura de estos compuestos pero no el fósforo lo que afecta la relación final de estos.

5. CONCLUSIONES

1. Como conclusión principal del proyecto se sintetizaron hidroxiapatitas empleando diferentes rutas de síntesis que permitieron preparar compuestos con características variables de pureza de fase, área superficial y relación de Ca/P que serán evaluadas como catalizadores para la conversión de Bioetanol en Butanol
2. El método de precipitación I, permitió obtener un compuesto final formado principalmente por OHAp y otras fases en menor proporción como whitlockita, cuarzo y portlandita. Se concluyó que el tiempo de agitación y molienda influyen en las propiedades físicas del compuesto final.
3. En el proceso de síntesis por precipitación variación II, se produce un compuesto constituido por hidroxiapatita cristalina, con trazas de Whitlockita, con cristalinidad creciente con la temperatura y tiempo de calcinación.
4. La Variación III del método de precipitación produce hidroxiapatitas con un alto grado de pureza y de cristalinidad, además de poseer los valores más

altos de área superficial específica. La temperatura de calcinación influyó directamente en la cristalinidad de los productos.

5. El orden de adición de los reactivos en el método de precipitación es un factor influyente en las propiedades de los compuestos principalmente en la pureza de fase.
6. En el proceso Sol-Gel se obtuvo hidroxiapatita mezclada con otros compuestos como la calcita y la whitlockita originados posiblemente por la falta de un control de pH en la ruta de síntesis.
7. El empleo de las cáscaras de huevo como fuente de calcio, llevó a producir hidroxiapatita con altos contenidos de carbonato y una serie de compuestos como la calcita, Portlandita, varetita, yeso y whitlockita. La temperatura de calcinación de 900 °C permitió obtener OHAs altamente cristalinas, a pesar de la presencia de las otras fases.
8. En todos los casos se observó la influencia de la temperatura de calcinación en la cristalinidad de las hidroxiapatitas sintetizadas. Un aumento en el tiempo y la temperatura de calcinación ocasiona el aumento en la cristalinidad y el tamaño del cristal.

6. RECOMENDACIONES

Emplear una jarra de acero para llevar a cabo la etapa de molienda y de esta forma evitar la formación otros compuestos y la inclusión de otros iones dentro de la estructura de la hidroxiapatita, ya que este proceso se lleva a cabo por períodos de 12 y 24 horas.

En el método de precipitación I deben emplearse temperaturas de calcinación mayores de 600°C para observar la influencia de este factor en la pureza de la hidroxiapatita y la eliminación de compuestos carbonatados originados por la inclusión del CO₂ atmosférico.

Tener un estricto control de pH en la etapa de agitación del método de precipitación variación I, ya que este período es muy extenso y se da la pérdida del amoníaco que da la basicidad necesaria para la formación de la fase de hidroxiapatita.

En el proceso Sol-Gel, realizar ensayos de síntesis teniendo en cuenta el ajuste del pH después de la disolución de los reactivos de partida y que lleva al proceso de formación del gel. Además emplear ramplas de calentamiento en la etapa de calcinación.

BIBLIOGRAFIA

1. VALLET REGI, María and GONZÁLEZ, José María. "Calcium phosphates as substitution of bone tissues". En: *Science Direct. Progress in Solid State Chemistry.*, Vol. 32 (2004); p.1–31
2. KHONGWAR, Jasper K.; KANNAN, K.R. and BUVANESWARI, G.. "Synthesis and characterization of bulk and coatings of hydroxyapatite using methanol precursor". En: *Materials Research Bulletin* 43, (2008); p. 418–424.
3. Takash., Tsuchida. Shuji Sakuma Tatsuya Takeguchi, and Wataru Ueda. Direct Synthesis of n-Butanol from Ethanol over Nonstoichiometric Hydroxyapatite. En: *Eng. Chem. Res.* 2006; 45, 8634-864.
4. MELINI BATRES, Pedro Pablo. "Síntesis de hidroxiapatitas para la elaboración de implantes de hueso". En: *Boletín Electrónico No.6. Facultad de Ingeniería., Universidad Rafael Landívar.*, Guatemala. 2007.
6. GÓMEZ ORTEGA, José Luis; ELIZONDO VILLAREAL, Nora y GUERRERO VILLA, Héctor Martín. "Visualización cristalográfica de la hidroxiapatita". En: *Facultad Ciencias Físico- Matemáticas UANL. Ingenierías.*, Vol. 24 (2004); p.46-50
7. BETT, J; CHIRSTNER, I; HALL, Keith. "Studies of the Hydrogen Held by Solids. XII. Hydroxyapatite Catalysts". Contribution from the Mellon Institute, Pittsburgh, Pennsylvania. (1967)
8. LIPTÁKOVÁ, B; HRONEC, M; CVENGROŠOVÁ, Z. "Direct synthesis of phenol from benzene over hydroxyapatite catalysts". En: *Catalysis Today.*, Vol. 61 (2000); p. 143–148
9. MORI, K.; HARA, T; MIZUGAKI, T; EBITANI, K.; KANEDA, K. "Hydroxyapatite-bound cationic ruthenium complexes as novel heterogeneous Lewis acid catalysts for Diels-Alder and aldol reactions". En: *J. Am. Chem.Soc.*, Vol. 125 (2003); p. 11460-11461

10. TSUCHIDA, Takashi; YOSHIOKA, Tetsuya; SAKUMA, Shuji. "Synthesis of Biogasoline from Ethanol over Hydroxyapatite Catalyst". En: Ind. Eng. Chem., Vol. 47(2008); p. 1443-1452
11. GARCÍA, Claudia; PAUCAR, Carlos. "Estudio de algunos parámetros que determinan la síntesis de hidroxiapatita por ruta de precipitación". En: Revista de Facultad de Minas., Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia. (2005); p. 9-15
12. MARÍN PAREJA, Nathalia; ESCOBAR, Diana Marcela, OSSA, Claudia Patricia y ECHAVARRÍA, Alejandro. "Synthesis and characterization of microporous hydroxyapatite, comparison with a commercial product. Grupo de Biomateriales". En: Rev. Fac. Ing. Universidad de Antioquia. Colombia., Vol. 43(2008);p. 67-76
13. THAMARAISELVI, T.V; PRABAKARAN, K; RAJESWARY, S. "Synthesis of hydroxyapatite that Mimic bone Mineralogy". En: Trends Biomater., Vol. 19 (2006); p. 81-83
14. MOBASHERPOUR, I. et al. "Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by using precipitation method". En: Journal of Alloys and Compounds., Vol.43(2007); p. 330–333.
15. KIM, Seok; KUMTA, Prashant. "Sol–gel synthesis and characterization of nanostructured hydroxyapatite powder". En: Materials Science and Engineering B., Vol.111(2004); p. 232–236
16. SASIKUMAR, S; VIJAYARAGHAVAN, R. "Low Temperature Synthesis of Nanocrystalline Hydroxyapatite from Egg Shells by Combustion Method". En: Trends Biomater. Artif. Organs, Vol. 192 (2006); p. 70-76
17. DOROZHKIN, Sergey V. Calcium orthophosphates. En: J Mater Sci., Vol. 42 (2007); p.1061-1095.
18. TROMMER, R; SANTOS, L.A; BERGMANN, C. "Alternative technique for hydroxyapatite coatings". En: Surface & Coatings Technology., Vol. 201 (2007); p. 9587–9593
19. SIDDHARTHAN, A; SESHADRI, S; SAMPATH, Kumar. "Influence of microwave power on nanosized hydroxyapatite particles". En: Scripta Materialia., Vol. 55 (2006); p. 175–178

20. PERIE, Damien. "Preparación y caracterización de hidroxiapatitas substituidas con silicio obtenidas por mecano-síntesis". En: Treballs acadèmics UPC Enginyeria Europea de Materials. (2005); p.69.
21. MARCATOMA, J. "Quispe et al. Síntesis mecano-química de hidroxiapatita". En: Acta Microscopica., Vol.16,(2007)
22. HAN, Jae-Kil, "Synthesis of high purity nano-sized hydroxyapatite powder by microwave-hydrothermal method" En: Materials Chemistry and Physics., Vol. 99 (2006); p.235–239.
23. STOICA, T.F. et al. "Hydroxyapatite films obtained by sol–gel and sputterin". En: Thin Solid Films., Vol. 516 (2008); p. 8112–8116.
24. WANG, Diangang; CHEN, Chuazhong. "Effects of sol–gel processing parameters on the phases and microstructures of HA films". En: Colloids and Surfaces B: Biointerfaces., Vol. 57 (2007); p. 237–242
25. VALLET, María. "NANOAPATITAS: imitando a la Naturaleza". Departamento de Química Inorgánica y Bioinorgánica. Facultad de Farmacia. Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, España.
26. CHANGSHENG LIU, Yuan Yuan et al. "Sol–gel auto-combustion synthesis of hydroxyapatite nanotubes array in porous alumina template". En: Materials Chemistry and Physics., Vol.112(2008); p. 275–280
27. FATHI, M; HANIFI, A. "Evaluation and characterization of nanostructure hydroxyapatite powder prepared by simple sol–gel method". En: Materials Letters., Vol. 61 (2007); p. 3978–3983
28. BOSE, Susmita and KUMAR SAHA, Susanta. "Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Nanopowders by Emulsion TechniqueChem". En: Mater., Vol.15(2003); p.4464-4469.
29. LÓPEZ HERNÁNDEZ, Mónica et al. "Estudio termoanalítico, físico-mecánico y microestructural de composites pmma/hap + CaCO₃". Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales, Habana, Cuba. (2006)

30. LAZA, Alain."Composites DMTEEG-HEMA con HAP. Caracterización físico-mecánica, termoanalítica". Centro de Biomateriales ,Universidad de La Habana, Cuba. (2000); p. 2-46
31. KANNAN, J; VENTURA, M; FERREIRA, J. M. F. "In Situ Formation and Characterization of Flourine- Substituted Biphasic Calcium Phosphate Ceramics of Varied F-HAP/,-TCP Ratios". En: *Chem. Mater.*, Vol.17 (2005); p. 3065-3068
32. SUGIYAMA, S; MITSUOKA, H; SHONO, T; MORIGA, T; HAYASHI, H. "Effects of redox of Cu-species in copper-strontium hydroxyapatites on the oxidative dehydrogenation of propane". En: *J. Chem. Eng. Jpn.*, Vol. 36 (2003); p. 210-215
33. MORI, Kohsuke et al. Hydroxyapatite-Supported Palladium Nanoclusters: A Highly Active Heterogeneous Catalyst for Selective Oxidation of Alcohols by Use of Molecular Oxygen.En: *J. AM. CHEM. SOC.* 2004, 126, p.10657-10666 .
34. MORI, Kohsuke; HARA, Takayoshi; MIZUGAKI Tomoo. "Hydroxyapatite-Supported Palladium Nanoclusters: Ahighly Active Heterogeneous Catalyst for Selective Oxidation of alcohol by Use of Molecular Oxygen". En: *JACS Articles.* (2004)
35. KANEDA, Kiyotomi; EBITANI, Kohki; MIZUGAKI, Tomoo. "Design of High-Performance Heterogeneous Metal Catalysts for Green and Sustainable Chemistry". En: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* Vol. 79 (2006); p. 981–1016
36. BAILLEZ, Sandrine; NZIHOU, Ange; ASSOLANT, Didier. "Removal of aqueous lead ions by hydroxyapatites: Equilibria and kinetic processes". En: *Journal of Hazardous Materials;* Vol. 139 (2007); p. 443–446
37. UEDA, Wataru; KUWABARA, Tetsuo. "A Low-pressure Guerbet Reaction over Magnesium Oxide Catalyst". En: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990); p. 1588-1559
38. MURUGAN, R; RAMAKRISHNA, S. "Crystallographic Study of Hydroxyapatite Bioceramics Derived from Various Sources". En: *Crystal Growth and desing.*, Vol. 5 (2005); p. 111-112
Nanopowders by Emulsion Technique". En: *Chem. Mater.*,Vol. 15(2003); p. 4464-4469

39. LEEUW, N. "Density functional theory calculations of local ordering of hydroxy groups and fluoride ions in hydroxyapatite". Department of Chemistry, University of Reading, Whiteknights.
40. RIVERO, R; BARBA, M; RODRÍGUEZ, M. "Influencia de los parámetros de síntesis en la obtención de hidroxiapatito por el método de combustión". Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Campus de Cantoblanco, Madrid, España. Vol. 46 (2007); p. 299-303
41. J.C. Elliot. Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates. Elsevier: Amsterdam (1994). 390 pp.
42. YINGGUANG, Lin; ZHUORU, Yan. "Preparation, Characterization and Antibacterial Property of Cerium Substituted Hydroxyapatite Nanoparticles." En: Journal of Rare Earths., Vol 25 (2007); p. 452-456
43. RINCON, Marcela; LONDOÑO, Marta; ECHAVARRIA, Alejandro. "Fabricación y caracterización de una matriz tridimensional de hidroxiapatita macroporosa para aplicación en ingeniería de tejidos óseos". En: Revista EIA., Vol. 7(2007); p. 87-95
44. SECKLER, Marcelo; CARRODEGUAS, Raúl; SILAS, Derenzo; GIULIETTI, Rafael. Técnicas de obtención de hidroxiapatitas y otros fosfatos de calcio. Instituto de Pesquisas Tecnológicas, Sao Paulo, Brasil
45. ZHU, Xiaolong; EIBL, Olier; BERTHOLD, Christoph. "Structural characterization of nanocrystalline hydroxyapatite and adhesion of pre-osteoblast cells". En: Nanotechnology., Vol. 17 (2006); p. 2711-2721
46. C.M. Manuel et al. "Preparation and characterization Calcium Phosphate nanoparticles". En: Key engineering materials., Vol.254(2004); p. 903-906.
47. ROY, Joseph; TANNER, K. E. "Effect of Morphological Features and Surface Area of Hydroxyapatite on the Fatigue Behavior of Hydroxyapatite-Polyethylene Composites". En: Biomacromolecules., Vol.6 (2005); p. 1021-1026.
48. CENTRO DE INVESTIGACIONES en Sólidos. Asociación Argentina de Materiales. Registro N°ISSN 1668-4788.
49. LONDOÑO, Marta Elena; ECHAVARRIA, Alejandro; DE LA CALLE, Francenith. "Características cristalógicas de la hidroxiapatita sintética tratada a diferentes temperaturas". En: Revista EIA, ISSN 1794-1237 Número 5. Junio 2006; p. 109-118

50. VALLET, Regi; RODRIGUEZ, Lorenzo; SALINAS, A. "Synthesis and characterisation of calcium deficient apatite". En: *Solid State Ionics.*, Vol.101-103 (1997); p. 1279-1285.
51. GUTOWSKA, Izabela; MACHOY, Zygmunt; MACHALIN, Boguslaw. "The role of bivalente metals in hydroxyapatite structures as reveales by molecular modeling with the HyperChem software". En: *Wiley InterScience.*, (2005); p. 788-793.
52. VALLET REGÍ, María. "Biomateriales: Repuestos para el cuerpo humano". Departamento de Química Inorgánica y Bioinorgánica. Facultad de Farmacia. Universidad Complutense de Madrid: Madrid, España; p.36.
53. F.DE RAPP, Maria Emilia. "Hidroxiapatita de origen natural para aplicaciones biomédicas". Centro de Investigaciones en Sólidos, Buenos Aires, Argentina. (2006)
54. BIGI, A; BOANINI, E; RUBINI, K. "Hydroxyapatite gels and nanocrystals prepared through a sol-gel process". En: *Journal of Solid State Chemistry.*,Vol.177 (2004); p. 3092-3098.
55. FELLAH. Borhane; LAYROLLE, Pierre. "Sol-gel synthesis and characterization of macroporous calcium phosphate bioceramics containing microporosity". En: *Acta Biomaterialia.*,(2008)
56. SASIKUMAR, Swamiappan and VIJAYARAGHAVAN, Rajagopalan. "Effect of metal-ion-to-fuel ratio on the phase formation of bioceramic phosphates synthesized by self-propagating combustion". En: *Sci. Technol. Adv. Mater.*,Vol. 9(2008).
57. DÍAZ, Edith; MARTINEZ, Diana. Obtención de hidroxiapatita utilizando el método de sinterización. Tesis. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia (2007).
58. DJOSI, M.S; KACAREVi, Z.M; POPOVI, N. "Electrochemical síntesis and characterization of hydroxyapatite powder". En: *Materials Chemistry and Physics.*, Vol. 111 (2008); p. 137-142
59. LI, Shufeng; IZUI, Hiroshi; OKANO, Michiharu; WATANABE, Taku. "The Effects fo Sintering Temperature and Pressure on the Sintering Behavior of

Hydroxyapatite Powder Prepared by Spark Plasma Sintering”. En: *Journal of Biomechanical Science and Engineering.*, Vol. 3 (2008); p. 1-12

60. MILEY, Adriyan; KANNANGARA, Kamali. “Temperature Effects on a Hydroxyapatite Precursor Solution”. En: *J. Phys. Chem. B.*, Vol. 108 (2004); p. 5516-5521

61. FENG, Wang; MU, Sen; YU, Pen. “A simple sol–gel technique for preparing hydroxyapatite nanopowders”. En: *Materials Letters.*, Vol. 59 (2005); p. 916– 919.

62. PEREGO, Carlo and VILLA, Pierluigi. “Catalyst preparation methods”. En: *Catalysis today.*,(1997); p.281-305.

63. RAJABI-ZAMANI, A; BEHNAMGHADER, A; KAZEMZADEH, A. “Synthesis of nanocrystalline carbonated hydroxyapatite powder via nonalkoxide sol–gel method”. En: *Materials Science and Engineering.*, Febrero 2008.

64. MOYA, J.S., IGLESIAS, J.E., LIMPO F.J.,.ESCRIBANA. Single Crystal AlN Fibers Obtained by Self Propagating High-temperature Synthesis (SHS). *Acta Mater.* 45, 3089-3094 (1997).

65. CONTRERAS L., TURRILLAS X., Vaughan G.B.M., KVICK Å., RODRÍGUEZ M.A., Time resolved XRD study of TiC-TiB₂ composites obtained by SHS. *Acta Mater.* 52 4783-4790 (2004).

66. YINGCHAO, Han; LI Shipu. “Synthesis and sintering of nanocrystalline hydroxyapatite powders by citric acid sol–gel combustion method.” En: *Materials Research.*, Vol 39 (2004); p. 25-32

67. SKOOG, Douglas; HOLLER, James; NIEMAN, Timothy. *Principios de Análisis Instrumental*. Quinta Edición, Mc-Graw Hill. Universidad Complutense de Madrid. (1992).

68. GOPI, D; GOVINDARAJU, K.M. “Spectroscopic investigations of nanohydroxyapatite powders synthesized by conventional and ultrasonic coupled sol–gel routes”. En: *Spectrochimica Acta Part A.*, Vol. 70 (2008); p. 1243–1245.

69. HERGUTH, William. “Applications of Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive Spectroscopy (SEM/EDS) To Practical Tribology Problems”. Herguth Laboratorie, Inc. Vallejo, CA

70. FATHI, M.H; HANIFI, A; MORTAZAVI, V. "Preparation and bioactivity evaluation of bone-like hydroxyapatite nanopowder". En: Journal of Materials Processing Technology., Vol.202(2008); p. 536–542
71. HAMILTON, Leicester; SIMPSON, Stephen. Cálculos de Química Analítica. McGraw- Hill, México. 1971
72. GRÁGEDA, Mario; MONTESINOS, Susana. Aplicaciones de microscopia electronica de barrido (SEM) y análisis de fractura de una aleación de Cu – 10 Al. Facultad de ciencias físicas y matemáticas, Universidad de Chile.
73. POLONIO; B. J. Métodos de difracción de Rayos X. Principios y aplicaciones. Ediciones Pirámide. S.A. Madrid. 1981
74. HOSSEINI, Eshtiagh; HOUSANINDOKHT, Mohammad; CHAHKANDI, Mohammad. " Effects of parameters of sol–gel process on the phase evolution of sol–gel-derived hydroxyapatite". En: Materials Chemistry and Physics., Vol. 106 (2007); p. 310–316
75. SERVICIOS E INSTRUMENTOS de México, S.A. de C.V. Micromerithics. Tlanepantla, Edo de México.
76. ROOTARE, Hillar M., et al. "Sintered Hydroxyapatite Ceramic for Wear Studies". En: J Dent Res., Vol.57(1978); p.777-783.
77. UNIVÈRSITAT DE VALÈNCIA Departamento de química Física,. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea. p. 28.
78. LEVINE, Ira N. Fisicoquímica. Vol.1; Cuarta Edición. McGraw-Hill. Universidad de Barcelona. (1996).
79. Carreño D. Luz Angela. "Growth by Chemical Beam Epitaxy and Characterization of (Ga, Mn)N" University of Houston: Houston, Texas. (2004). 226 pp.
80. WANG, Yingjun; ZHANG, Shuhua; WEI, Kun; ZHAO, Naru. "Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite nanopowders using cationic surfactant as a template". En: Materials Letters; Vol. 60 (2006); p. 1484–1487
81. BROWN, P; MARTIN, R. "An Analysis of Hydroxyapatite Surface Layer Formation". En: J. Phys. Chem. B., Vol. 103 (1999); p. 1671-1675

82. GONZÁLEZ, Jazmín; ESCOBAR, Diana Marcela; OSSA, Claudia Patricia. "Producción y caracterización de cuerpos porosos de hidroxiapatita sintética". Grupo de Biomateriales, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.
83. KALITA, Samar J. and BHATT Himesh A. "Nanocrystalline hydroxyapatite doped with magnesium and zinc: Synthesis and characterization". Department of Mechanical, Materials and Aerospace Engineering, University of Central Florida, Orlando, United States. (2006)
84. SILVERSTEIN, Robert M. BASSLER, Clayton. Identificación espectrofotométrica de Compuestos Orgánicos. Editorial Diana, México, 1980.
85. "THE RIETVELD Method", Ed. R. A. Young, International Union of Crystallography, Oxford University Press, Nueva York, 1993.
86. KUMAR, R; PRAKAS, H; CHEANG, P. "Temperature Driven Morphological Changes of Chemically Precipitated Hydroxyapatite Nanoparticles". En: *Langmuir.*, Vol. 20 (2004); p. 5196-5200
87. LEEUW, Nora; BOWE, James; RABONE, Jeremy. "A computational investigation of stoichiometric and calcium-deficient oxy- and hydroxy-apatites". En: The Royal Society of Chemistry, Faraday Discuss., Vol. 134 (2007); p. 195–214
88. RAMIREZ, Leidy Bibiana; VESGA, Yuly Catherine. Obtención de recubrimientos de fosfatos de calcio sobre sustratos de Ti_6Al_4V por medio de la técnica anodinado por plasma químico. Tesis. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia (2007).
89. DEB, S; GIRI, J; DSGUPTA, S; BAHADUR, D. "Synthesis and characterization of biocompatible hydroxyapatite coated ferrite". En: *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 26 (2003); p. 655–660.