



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

TESIS PROFESIONAL

**“CONSTRUCCIÓN DE COMPÓSITOS DE HIDROXIAPATITA-  
HIDROTALCITA A TRAVÉS DEL EFECTO MEMORIA DE  
HIDROTALCITA”**

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**LICENCIADA EN QUÍMICA**

PRESENTA

**NISARINDANI TORRES GÁLVEZ**

DIRECTOR DE TESIS: DR. JOSE ÁNGEL RIVERA ORTEGA

CO-ASESOR DE TESIS: DR. GEOLAR FETTER

CO-ASESOR DE TESIS EXTERNO: DRA. SANDRA LOERA  
SERNA



DICIEMBRE 2015

PUEBLA, PUE

**El presente trabajo se realizó Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas, BUAP y en el CUVyTT.**

# AGRADECIMIENTOS

*Un enorme agradecimiento a la Universidad Autónoma Metropolitana por todo el apoyo que me brindó a lo largo de este trabajo.*

Universidad  
Autónoma  
Metropolitana



Casa abierta al tiempo **Azcapotzalco**



*Quiero reiterar mi gratitud a CONACYT por todo el apoyo que me brindó a lo largo de este trabajo, en el marco del proyecto “Diseño de materiales híbridos, órgano zeolitas y redes metal orgánicas, y evaluación de sus propiedades catalíticas, electroquímicas y adsorbentes” identificado con el número de clave 154736*

*Un agradecimiento especial a la VIEP de la BUAP por el apoyo económico para la elaboración de este trabajo, con los proyectos “Síntesis de compósitos ácido-básicos conformados por hidrotalcita-hidroxiapatita e hidrotalcita-saponita” (206) y “síntesis y aplicación de nuevos compósitos de hidrotalcita-Cu/hidroxiapatita-Cu con actividad microbiana” (239).*



*Le agradezco a Dios por las bendiciones que he tenido a lo largo de estos años,  
la fuerza que me ha brindado cuando e querido tirar la toalla.*

*A mi madre M. Cristina, la gran mujer que me a guiado toda mi vida, y es un  
gran ejemplo de mujer, que lo que hoy soy se lo debo a ella.*

*A mi familia, mi padre Moisés, mis hermanas Hayamel, Shunasi y mi casi  
hermano Joaquin, que en lo que me han podido ayudar lo han hecho y que me  
soportan todos estos años*

*Al Dr. Jose Angel Rivera que ha sido un profesor, un amigo, gracias por su  
comprensión, tolerancia, por cierto mucha y su amistad, mil gracias Doc.*

*A la Dra. Sandra, Loera gracias por su apoyo, por su tolerancia que también ha  
sido mucha, por aceptarme para su proyecto y gracias por su paciencia.*

*Al Dr. Geolar Fetter por aceptar ser mi asesor de tesis, por su apoyo en el  
laboratorio, su confianza y paciencia.*

*A mis amigas del laboratorio Yazmin, Natalia y Ana que me apoyaron en muchas  
ocasiones, además de que estuvieron conmigo en este proceso.*

*A mis amigos de la carrera Javier, Oscar, Pilar, Katalin, Naomi que hicieron que mi paso por la universidad fuera muy divertido.*

*A mis amigos de toda la vida que siempre me alentaron cuando dudaba de mi Tania, Teresita, Dayana, Christian y Daniel.*

*A mi comisión revisora de tesis, a la M· C· Lidia Meléndez Balbuena y M·C· Ana Lilia Padilla Velazco por su apoyo en este trabajo y por el apoyo que me brindaron durante mi estancia en la carrera, M· C Alejandra Castro Lino gracias por su apoyo que me ha brindado en el laboratorio gracias por aceptar ser parte de comisión revisora.*

*Ten menos curiosidad por la gente y más curiosidad por las ideas.*

*Marie Curie*

# ÍNDICE

RESUMEN.....	3
INTRODUCCIÓN.....	4
OBJETIVOS.....	6
CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES.....	7
1.1 Materiales compuestos o compósitos.....	8
1.2 Arcillas.....	9
1.3 Arcillas aniónicas.....	10
1.3.1 Fórmula general y estructura de las arcillas aniónicas.....	12
1.3.2 Propiedades de las arcillas aniónicas.....	14
1.3.3 Propiedades de los cationes.....	15
1.3.4 Propiedades de los aniones.....	16
1.3.5 Parámetro “X”.....	17
1.3.6 Estabilidad térmica de los compuestos tipo hidrotalcita.....	17
1.3.7 Aplicaciones de los compuestos tipo hidrotalcita.....	18
1.3.8 Métodos de síntesis.....	19
1.4 Apatita.....	21
1.5 Hidroxiapatita.....	22
1.5.1 Estructura de la hidroxiapatita.....	23
1.5.2 Métodos de síntesis.....	25
1.5.3 Aplicaciones.....	27
1.6 Método de síntesis a través ultrasonido para los compósitos.....	27
CAPÍTULO 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	28
2.1 Síntesis de los materiales.....	29
2.1.1 Síntesis de la hidroxiapatita.....	29
2.1.2 Síntesis de hidrotalcita.....	30
2.1.3 Síntesis compuesto de la hidrotalcita a la hidroxiapatita regenerada.....	32
2.1.4 Compósito conteniendo hidrotalcita regenerada.....	37
2.2 Métodos de caracterización.....	39
2.2.1 Difracción de rayos X (DRX).....	39

2.2.2 Adsorción-desorción de nitrógeno .....	40
2.2.3 Espectroscopia infrarroja (FTIR).....	40
2.2.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis por energía dispersiva (EDS).....	41
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	42
3.1 Muestra de hidrotalcita .....	43
3.1.1 Estructura .....	43
3.1.2 Especies/grupos funcionales .....	44
3.1.3 Textura .....	45
3.2 Muestra de hidrotalcita calcinada .....	47
3.2.1 Estructura .....	47
3.2.2 Especies/grupos funcionales .....	48
3.2.3 Textura .....	49
3.3 Muestra de hidroxiapatita .....	51
3.3.1 Estructura .....	51
3.3.2 Especies/grupos funcionales .....	52
3.3.3 Textura .....	53
3.4 Compósito tipo hidrotalcita-hidroxiapatita .....	55
3.4.1 Estructura .....	55
3.4.2 Especies/grupos funcionales .....	56
3.5 Compósito tipo hidrotalcita-hidroxiapatita con hidrotalcita calcinada.....	60
3.5.1 Estructura .....	60
3.5.2 Especies/grupos funcionales .....	61
3.5.3 Textura .....	62
3.6 Compósito tipo hidrotalcita-hidroxiapatita por regeneración de la hidrotalcita .....	64
3.6.1 Estructura .....	64
3.6.2 Especies/grupos funcionales .....	65
3.6.3 Textura .....	66
Conclusiones .....	69
REFERENCIAS .....	70



# RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron materiales hidroxiapatita (HA), hidrotalcita (HT), hidrotalcita calcinada (HTc) y materiales constituidos por compósitos tipo hidroxiapatita-hidrotalcita, hidroxiapatita-hidrotalcita calcinada e hidroxiapatita-hidrotalcita regenerada. La hidroxiapatita y la hidrotalcita fueron sintetizadas por co-precipitación y tratadas hidrotermicamente con ultrasonido a un pH constante de 11.5. Los compósitos tipo hidroxiapatita-hidrotalcita regenerada fueron sintetizados por dos vías diferentes. La primera vía fue el mezclado mecánico de HA e HT en suspensión tratadas por separado ultrasonido y seguido por ultrasonido. La segunda vía consta de la incorporación de precursores de HT en HA en suspensión tratada previamente con ultrasonido y seguido con ultrasonido. Posteriormente, los compósitos tipo hidroxiapatita-hidrotalcita fueron tratadas a una temperatura de 500°C por 5 horas para llevarse el proceso de calcinación y después, se incorporó una solución básica (NaOH) para concluir con la regeneración. Se notó que las áreas superficiales aumentaron significativamente al sintetizarse los compósitos, ya que presentaron valores de 116 a 188 m<sup>2</sup>/g pero al llevar a la regeneración el área superficial disminuye notoriamente de 116 m<sup>2</sup>/g a 104 m<sup>2</sup>/g y de 188 m<sup>2</sup>/g a 126 m<sup>2</sup>/g.

# INTRODUCCIÓN

Los hidróxidos dobles laminares (LDHs), también llamados compuestos tipo hidrotalcita o arcillas aniónicas, son un tipo de materiales laminares consistentes en láminas cargadas positivamente y aniones intercambiables que coexisten junto con moléculas de agua en el espacio interlaminar. Su composición general está representada por la fórmula  $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{X+}[A^{n-}]_{x/n}mH_2O$ , donde M(II) y M(III) son los cationes divalentes y trivalentes respectivamente y  $A^{n-}$  es el anión intercambiable.

La carga residual positiva de los cationes trivalentes, que siempre se encuentran en menor cantidad que los divalentes, causa que los primeros se distribuyan uniformemente entre los segundos (eléctricamente neutros) y no puedan estar muy cerca entre ellos, debido a la repulsión electrostática. En consecuencia, un material tipo hidrotalcita representa una ruta o un buen precursor para formar óxidos mixtos binarios (y probablemente hasta terciarios) en donde se busca la mezcla homogénea de los componentes. La temperatura de calcinación tiene un efecto muy importante sobre las hidrotalcitas y provoca diversos cambios en sus propiedades fisicoquímicas. Los productos de la calcinación de las hidrotalcitas tienen la capacidad de reconstruir la estructura inicial laminar cuando se ponen en contacto con soluciones acuosas que contengan al anión inicial, u otro diferente, a este proceso se lo conoce como **efecto memoria**. La hidrotalcita se ha utilizado para construir materiales híbridos como es la conformación de compósitos con otro tipo de minerales. Este campo de obtención de nuevos materiales conformados por dos o más componentes se encuentra en una etapa de desarrollo a nivel molecular, por lo que el combinarse materiales con propiedades y características distintas dan surgimiento a un material que conserva y potencializa en ocasiones sus propiedades iniciales.

La hidroxiapatita sintética (HA) es un fosfato de calcio con una composición química muy similar a la del hueso humano, lo cual la hace biocompatible con los tejidos vivos.

La hidroxiapatita,  $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_x(\text{HPO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$  con  $0 < x < 1$  es el principal componente inorgánico del hueso de los vertebrados. Este fosfato de calcio, que se puede obtener de forma sintética, presenta características de biocompatibilidad, no toxicidad, estabilidad química, osteoconducción y bioactividad; tales propiedades hacen al material muy práctico para usos médicos. La HA se puede usar como reemplazo de partes pequeñas de hueso, relleno de cavidades en odontología, recubrimiento de superficies de metales para implantes, refuerzo en materiales compuestos y como liberador de medicamentos, entre otros. Para una aplicación determinada se requieren diferentes características de la HA, como pueden ser su capacidad de reabsorción o bioactividad.

# OBJETIVOS

- **General**

Sintetizar y caracterizar compósitos de hidrotalcita-hidroxiapatita a través del efecto memoria de la hidrotalcita, con propiedades químicas y físicas modificadas.

- **Específicos**

1. Sintetizar HA de Ca/P con una relación molar 1.67 a través del método de ultrasonido
2. Sintetizar HT de Mg/Al con una relación molar de 3:1 a través del método de ultrasonido.
3. Sintetizar óxidos de magnesio obtenidos de la calcinación de hidrotalcita.
4. Sintetizar a través de ultrasonido compósitos contruidos por hidroxiapatita e hidrotalcita de relación de 1:4. Tratar térmicamente los compósitos hasta la calcinación de la hidrotalcita, posteriormente someter el sólido obtenido en una solución básica para la regeneración de la hidrotalcita.
5. Sintetizar compósitos conformados por HT-HA usando 2 vías:
  - Incorporación de la hidrotalcita a la hidroxiapatita en forma de mezclado para después calcinar a 500°C e incorporación de la solución básica para regenerar y posteriormente tratar hidrotermicamente con ultrasonido.
  - Sintetizar la hidrotalcita en la hidroxiapatita, posteriormente llevar a cabo la calcinación e incorporar con una solución básica para la generación del compósito HT-HA tratado a 500°C.

# **CAPÍTULO 1**

## **ANTECEDENTES**

## 1.1 Materiales compuestos o compósitos

Un material compuesto o compósito, es una combinación de dos o más materiales distintos con una superficie de contacto identificable entre ellos. Sin embargo, debido a que, en general, los materiales compuestos se utilizan por sus propiedades estructurales, la definición se restringe sólo a los materiales que presentan propiedades mecánicas mejoradas en alto grado como resultado de la combinación de un refuerzo (como fibras o partículas) apoyado de un material aglutinante llamado matriz, que es la fase continua del material compuesto. Los refuerzos orgánicos no se emplean con los materiales ni con las cerámicas en ingeniería [1].

En los materiales normalmente se busca mejorar sus propiedades de fluencia a alta temperatura y su dureza. En los polímeros, el propósito es mejorar su rigidez y su resistencia mecánica, así como, en ciertos casos, su tenacidad. En las cerámicas, por lo regular se busca mejorar su tenacidad. Aunque el termino matriz tiene la connotación de ser el material presente en mayor proporción, puede de hecho, constituir la fracción volumétrica más pequeña, en partícula en los materiales compuestos poliméricos, o plásticos reforzados [2].

A partir de estas consideraciones de los materiales compuestos y de los materiales que se desarrollan en el departamento de química inorgánica de la facultad de ciencias químicas de la BUAP, se propone la formación de un compósito, con materiales como son hidrotalcita que tiene propiedades básicas con la hidroxiapatita que tiene propiedades ácidas y por lo tanto se da lugar a que sus propiedades térmicas, adsorptivas, morfológicas de cada uno de los componentes se refuerza por la presencia del otro.

Antes de entrar en el proceso de síntesis de estos compuestos brevemente se describe cuales son las características principales de cada componente del compósito.

## 1.2 Arcillas

Las arcillas, tal como se hallan en la naturaleza, están constituidas por unos minerales de origen primario y por otros de origen secundario. Los minerales primarios son los que existían en las rocas ígneas que dieron lugar a la arcilla, y que han llegado a nuestros días sin sufrir alteración apreciable en su composición. Los minerales secundarios se han formado por las diversas acciones de los agentes químicos y físicos sobre algunos minerales de las rocas originales.

Las arcillas se clasifican, a su vez, en residuales y sedimentarias. Las primeras se hallan en el lugar en que fueron formadas, o a lo sumo han sufrido un transporte muy limitado. En estas arcillas existen, con frecuencia, grandes proporciones de minerales primarios. Las arcillas sedimentarias, que han sido transportadas a grandes distancias y depositadas una o más veces a lo largo de su historia, contienen, por lo general, menor proporción de minerales primarios [3].

En una primera visión de las arcillas se puede lícitamente asociar los minerales secundarios con los minerales de la arcilla y con algunos otros hidratados, carbonatados, sulfatados, etc., y los minerales primarios con residuos poco alterados de las rocas originales, tales como cuarzo, feldespatos, minerales pesados, etc.

También, según una imagen generalizada, se puede adscribir a los minerales secundarios las propiedades siguientes: grano fino, gran desarrollo superficial, solubilidad, estabilidad térmica, etc. A los minerales primarios, que han soportado con éxito numerosas vicisitudes a lo largo de su historia, se adscriben unas propiedades que, en cierto modo, son contrapuestas a las anteriores, como por ejemplo: granos más gruesos, formas más redondas o equidimensionales, menor superficie específica, mayor resistencia química, mayor estabilidad térmica, menor solubilidad, etc. Así, a grandes rasgos, la fracción fina, plástica, de una arcilla cerámica tiene origen secundario, y la fracción gruesa o desgrasante tiene origen primario. La primera es la que sufre transformaciones durante las etapas iniciales de la cocción. La segunda muestra su reactividad a temperaturas más elevadas [4].

La arcilla es una hojuela formada por láminas apiladas una encima de la otra. Si se pone en contacto con el agua, se observa cómo las hojuelas se separan unas de otras, abriéndose, y al secarse, o sea al extraer el agua adsorbida, se observa la de contracción del espacio que separa las láminas [5].

De acuerdo con su estructura y su composición las láminas tienen carga positiva o negativa. Por ello las arcillas se subdividen en dos grupos principales, catiónicas o aniónicas.

Este trabajo se enfoca en la arcilla que en sus laminas tiene una carga residual positiva y como iones de compensación a estructuras aniónicas.

### **1.3 Arcillas aniónicas**

Las arcillas aniónicas están formadas natural o sintéticamente por hidróxidos mixtos laminares, cuyos espacios contienen aniones intercambiables. Estos materiales son nombrados de diferentes maneras según la composición y la simetría de los minerales. En la Tabla 1.1 se presentan algunos de los materiales más representativos.



Tabla 1.1. Composición, parámetros cristalográficos y simetría de algunas arcillas aniónicas naturales.

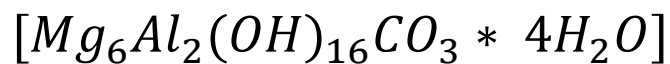
Mineral	Composición química	Parámetros de la celda unidad		Simetría
		a (nm)	c (nm)	
<b>Hidrotalcita</b>	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.305	2281	3R
<b>Manasseita</b>	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.310	1560	2H
<b>Pyroaurita</b>	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.311	2341	3R
<b>Sjogrenita</b>	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.311	1561	2H
<b>Stichtita</b>	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.310	2340	3R
<b>Barbertonita</b>	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.310	1560	2H
<b>Takovita</b>	$Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.302	2259	3R
<b>Reevesita</b>	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.308	2305	3R
<b>Meixnerita</b>	$Mg_6Al_2(OH)_{16}(OH)_2 \cdot 4H_2O$	0.305	2292	3R
<b>Coalingita</b>	$Mg_{10}Fe_2(OH)_{24}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.312	3750	3R

Los términos de materiales tipo hidrotalcita (hydrotalcite-type (HT)), hidróxidos doble laminares (layered double hydroxides (LDH's)) se utilizan ampliamente para denominar este tipo de materiales, debido probablemente a que los estudios de caracterización se han llevado a cabo, en su gran mayoría, sobre la hidrotalcita (un hidroxicarbonato de Mg/Al) y que además es un sólido fácil y barato de sintetizar. Por otra parte, el nombre de referencia LDH's proviene de los trabajos iniciales de Feithnecht, quien denominó a estos compuestos como "Doppelschichtstrukturen" (estructuras de doble capa), suponiendo una estructura con láminas de hidróxidos intercaladas [6]. Esta hipótesis fue rechazada algunos años más tarde basándose en el análisis de difracción de rayos X, el cual demostraba que todos los cationes se situaban en la misma capa, mientras que los aniones y las moléculas de agua se situaban en la región interlamina. Sin embargo, los términos de materiales de hidrotalcita o arcillas aniónicas no pueden ser aceptados de una forma general, ya que el término hidrotalcita se refiere estrictamente al mineral específicamente, mientras que algunos materiales no

poseen determinados requisitos para considerarse arcillas, como por ejemplo, el pequeño tamaño de partícula.

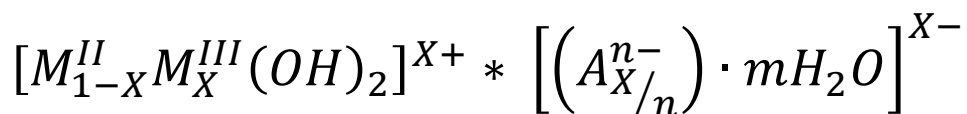
La hidrotalcita es un compuesto de origen natural, la cual se puede identificar como un polvo blanco similar al talco, descubierta en Suecia en 1842 [7]. Esta formada por una mezcla hidroxicarbonada de aluminio y magnesio.

Los experimentos realizados por Manasse (1915) dieron la primera fórmula exacta para la hidrotalcita, quien fue también el primero en reconocer que el ion carbonato es esencial para este tipo de estructuras. Fórmula de la hidrotalcita:



### 1.3.1 Fórmula general y estructura de las arcillas aniónicas

Las arcillas aniónicas tipo hidrotalcita constituyen una clase de materiales útiles para los científicos en el campo de la catálisis. Las arcillas aniónicas son materiales cristalinos sintéticos o naturales, de láminas cargadas positivamente, que adiciona agua y aniones intercambiables en la región interlaminar (Taylor, 1973). La fórmula general de estos compuestos es:



Donde:

**M<sup>II</sup> y M<sup>III</sup>**: Representan los cationes di y trivalentes

**A**: Es el anión interlaminar con carga n

**X**: Es la fracción molar del catión trivalente (entre 0.20 y 0.33)

**M**: Es el agua de cristalización

Las arcillas aniónicas tienen estructuras similares a la brucita:  $Mg(OH)_2$ , y cristalizan en una red tipo-laminar como consecuencia de la presencia de cationes relativamente pequeños cargados positivamente en la proximidad de iones  $OH^-$  muy polarizables y que no poseen simetría esférica. Cada  $Mg^{2+}$  está rodeado por iones  $OH^-$  con una coordinación de seis formando estructuras octaédricas y los diferentes octaedros comparten sus vértices, de manera que se forman capas infinita Figura 1.1.

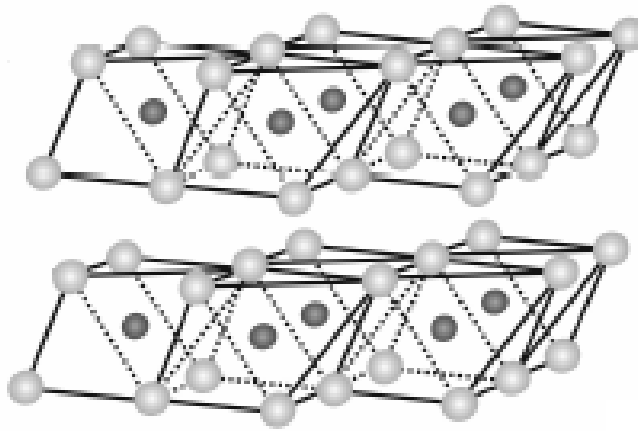


Figura 1.1. Hojas de la brucita.

Una vez estudiada la estructura de la brucita se observa que a partir de ella se puede formar la hidrotalcita Figura 1.2. Las capas de  $OH^-$  se colocan mediante dos secuencias de apilamiento: simetría romboédrica y hexagonal. Sólo mediante el análisis de difracción de rayos X se puede distinguir entre la existencia de una u otra forma de simetría, ya que ambas presentan las mismas propiedades físicas, al igual que los óxidos mixtos obtenidos por descomposición térmica. La hidrotalcita cristaliza con una secuencia de apilación romboédrica: 3R, siendo los parámetros de la celda unidad  $a$  y  $c = 3 \cdot d_{003}$ , mientras que la manasseita, cristaliza con una secuencia de apilación hexagonal: 2H, siendo el parámetro de la celda unidad  $a$  y  $c = 2 \cdot d_{003}$ . La forma que se obtiene normalmente de manera sintética es la romboédrica, mientras que la hexagonal puede formarse si la síntesis se realiza a elevadas temperaturas.

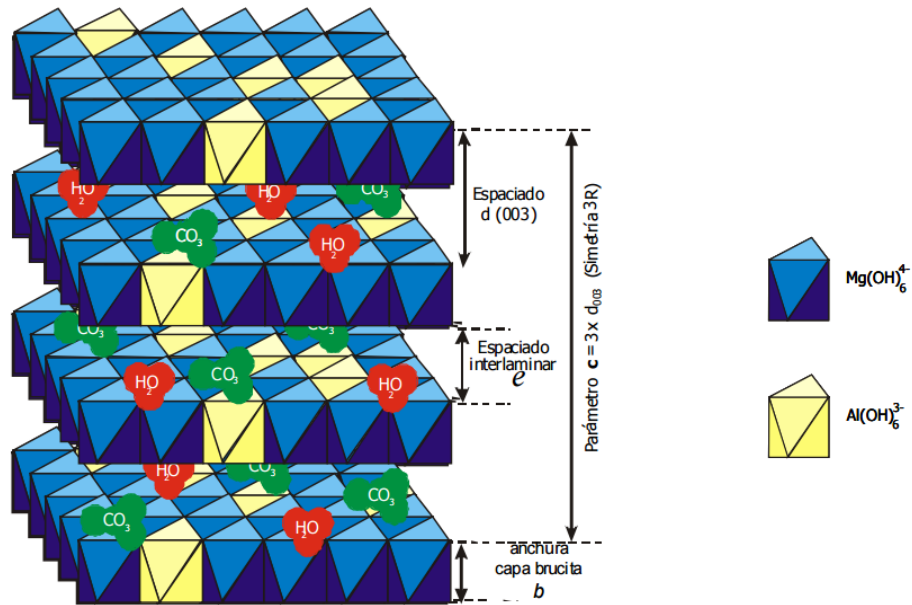


Figura 1.2 compuesto tipo hidrotalcita.

### 1.3.2 Propiedades de las arcillas aniónicas

Las arcillas aniónicas normalmente poseen tamaños de partícula mayores que los de los minerales arcillosos, lo que se refleja en los valores del área superficial específica, que para el caso de materiales secos son generalmente menores de 100 m<sup>2</sup>/g. Es evidente que estos valores se refieren únicamente al área "externa". Poseen una elevada densidad de carga, que crea fuertes fuerzas electrostáticas entre las capas tipo-brucita y los aniones, de manera que la posibilidad de "hincharse" es más difícil. Las arcillas aniónicas tienen buenas capacidades de intercambio de aniones, debido a su particular estructura. En el espacio interlaminar se pueden introducir una gran cantidad de metales en forma aniónica (cromatos, ferro o ferricianatos, etc.) o cationes que no son compatibles con los centros octaédricos de las capas tipo brucita (por ejemplo, Mo<sup>4+</sup> o Ir<sup>4+</sup>), lo que permite preparar materiales con propiedades inusuales. Las arcillas aniónicas presentan propiedades básicas pobres, sensiblemente menores que las de los óxidos mixtos obtenidos de la descomposición térmica. Se supone que el agua adsorbida inhibe el acceso a los centros básicos de la superficie; sin embargo, la fuerza y la naturaleza de los centros básicos de las arcillas aniónicas secas, no han sido aclarados. Las propiedades básicas dependen fundamentalmente de su

composición, por ejemplo arcillas aniónicas constituidas por Zn/Al, Zn/Cr o Ni/Al son menos básicas que la arcilla Mg/Al [8].

### 1.3.3 Propiedades de los cationes

Los cationes divalentes ( $M^{II}$ ) y trivalentes ( $M^{III}$ ) son iones que se encuentran dentro de la estructura de la hoja octaédrica de la hidrotalcita, Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Radio iónico de algunos cationes (Å) [9].

	$M^{II}$		$M^{III}$
Mg	0.65	Al	0.50
<b>Cu</b>	<b>0.69</b>	Ga	0.62
Ni	0.72	Ni	0.62
Co	0.74	Co	0.63
Zn	0.74	Fe	0.64
Fe	0.76	Mn	0.66
Mn	0.80	Cr	0.69
Cd	0.97	In	0.81

Todos los cationes divalentes ( $M^{II+}$ ) desde  $Mg^{2+}$  a  $Mn^{2+}$  forman HT's, a excepción el  $Cu^{2+}$  que necesita la presencia de otro catión. El cociente entre el radio del  $Cu^{2+}$  y el del segundo ion metálico  $M^{II}$  debe ser igual o menor que uno. Todos los cationes trivalentes con radio atómico entre 0.5 Å y 0.8 Å pueden formar hidrotalcitas, a excepción del  $V^{3+}$  y del  $Ti^{3+}$  que son inestables al contacto del aire.

### 1.3.4 Propiedades de los aniones

Los aniones que se presentan en la Tabla 1.3 generalmente son los que compensan la carga positiva de las láminas [10-12].

Tabla 1.3. Iones más empleados.

<b>Aniones Inorgánicos</b>
<b>F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, (ClO<sub>4</sub>)<sup>-</sup>, (IO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, (CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>, (SO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>, (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>, (NO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>, (CrO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>, [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, [SiO(OH)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>.</b>
<b>Hereropoliácidos</b>
<b>(PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)<sup>3-</sup>, (PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)<sup>3-</sup>, entre otros.</b>
<b>Ácidos orgánicos]</b>
<b>Ácido adípico, oxálico, succínico, malónico, sebácico, acílico, 1,12 dicarboxildodecanóico, clorocinámico.</b>
<b>Compuestos laminares]</b>
<b>[Mg<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>[Mg(OH)<sub>3</sub>/Si<sub>3</sub>AlO<sub>10</sub>]<sup>-</sup>.</b>

El ion (CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup> es muy afín a este tipo de estructuras, esto dificulta la obtención de hidrotalcitas puras con diferentes iones debido a que se contaminan con el CO<sub>2</sub> de soluciones acuosas o del ambiente, por ello se tiene que trabajar en atmosfera inerte y con reactivos libres de carbonato.

El número, el tamaño, orientación y fuerza de las ligaduras entre los aniones y el grupo hidroxilo de las capas determinan el espacio de la región interlaminar, si el anión es una molécula orgánica el espacio interlaminar aumenta con el número de carbonos presentes y en los aniones inorgánicos aumenta o disminuye en proporción del radio iónico, en la Figura 1.3 se denota esta cambio en la región interlaminar.

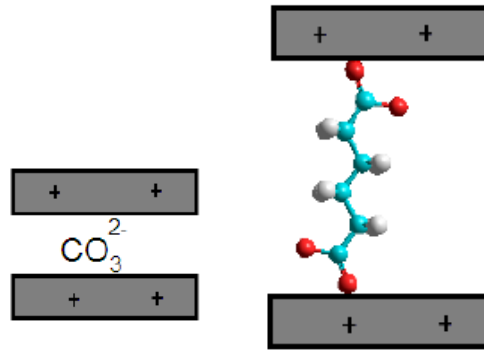


Fig. 1.3. Diferencia de distancia interlamilar dependiendo del anión.

### 1.3.5 Parámetro “X”

El parámetro X se define como la relación metálica molar que existe entre  $M^{II}$  y  $M^{III}$  y se representa como la siguiente fórmula:

$$X = \frac{M^{III}}{M^{II} + M^{III}}$$

Algunos estudios demuestran que para la obtención de hidrotalcitas puras, el valor de X tiene que estar en un intervalo estrecho de  $0.2 \leq X \leq 0.33$ . Si el valor de X se encuentra fuera de este intervalo, generalmente se obtienen hidróxidos y otros compuestos.

### 1.3.6 Estabilidad térmica de los compuestos tipo hidrotalcita

Las arcillas aniónicas son materiales sintéticos o naturales. Presentan estructuras laminares cargadas positivamente, entre sus láminas existen aniones intercambiables para compensar estas cargas así como moléculas de agua. Entre las arcillas aniónicas encontramos la hidrotalcita.

La hidrotalcita,  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , pertenece a una clase de compuestos llamados arcillas aniónicas, o bien cuando son sintéticos, también se les llama hidróxidos dobles laminares.

La temperatura de calcinación tiene un efecto muy importante sobre las hidrotalcitas y provoca diversos cambios en sus propiedades fisicoquímicas. Los productos de la calcinación de las hidrotalcitas tienen la capacidad de reconstruir la estructura inicial laminar, cuando se ponen en contacto con soluciones acuosas que contengan al anión inicial, u otro diferente, a este proceso se lo conoce como *efecto memoria*. La fuerza de los sitios básicos en las hidrotalcitas calcinadas abajo de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  es 150 veces mayor que en el caso de  $\text{MgO}$  puro (calcinado a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ). Por ejemplo, para el caso de una hidrotalcita tratada térmicamente:

- ❖ A temperaturas menores de  $150\text{ }^\circ\text{C}$  se expulsan las moléculas de agua interlaminar sin alterar la estructura laminar.
- ❖ Cuando son tratadas a temperaturas de  $300$  y  $500\text{ }^\circ\text{C}$  tiene lugar la deshidroxilación de las láminas y descomposición del carbonato, que trae consigo el colapso del arreglo laminar.
- ❖ Con temperaturas entre  $500$  a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  se forman una solución sólida de  $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ .
- ❖ Y a temperaturas superiores a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  se produce  $\text{MgO}$  libre y la espinela  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

Los productos de la calcinación de las hidrotalcitas tienen la capacidad de reconstruir la estructura inicial laminar cuando se pone en contacto con soluciones que contenga al anión inicial u otro [10].

### **1.3.7 Aplicaciones de los compuestos tipo hidrotalcita**

Las arcillas aniónicas se puede utilizar dependiendo de su composición, estabilidad térmica y otras propiedades fisicoquímicas. Pueden ser aplicadas en catálisis como en



reacciones condensación, alquilación, hidrogenación, epoxidación, isomerización, también se puede usar como soportes catalíticos para Ziegler-Natta,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ , Complejos. En la industria se utilizan como retardante de llama, tamiz molecular, intercambiador iónico, en la medicina se utiliza antiácido, antipeptina, estabilizador algunas también se pueden utilizar como adsorbentes para estabilizador PVC y en aguas residuales.

### 1.3.8 Métodos de síntesis

Entre los métodos más importantes y en los cuales se basan normalmente las técnicas actuales de síntesis se encuentran los siguientes [13]:

- ◆ *Método de Feitknecht.*

Este método se basa en disoluciones muy diluidas y se trabaja con un pH básico, se obtiene un precipitado se lava mediante diálisis.

- ◆ *Método de Taylor.*

Consiste en adicionar disoluciones de  $\text{Al}^{3+}$  sobre disoluciones de  $\text{Mg}^{2+}$  controlando el pH. Este método es complicado pero su mayor ventaja es la que facilita la inclusión de heteroátomos de valencia  $4^+$  como el silicio.

- ◆ *Método de Miyata.*

Se lleva a cabo adicionando simultáneamente dos disoluciones relativamente concentradas, una de  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Al}^{2+}$  y otra de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaOH}$ . Los cristales obtenidos se tratan térmicamente a distintas temperaturas, variando con ello el tamaño del cristal.

- ◆ *Método de Reichle*

Este procedimiento es similar al anterior, pero utiliza soluciones más concentradas, el compuesto tipo hidrotalcita se prepara para la adición rápida de las disoluciones en

una mezcla enérgicamente agitada de hidróxido y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a temperatura ambiente, controlado el pH de 8 a 11.

◆ *El método de Sol-Gel*

El sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). Permite la fabricación de materiales amorfos y policristalinos con características especiales en su composición y propiedades. El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual [14]. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual obtendremos nuestro material en forma de monolito o de película delgada [15].

◆ Método empleando irradiación con microondas en reactores o autoclaves de microondas.

Este procedimiento se ha utilizado para preparar óxidos metálicos. El campo eléctrico alterno de las microondas puede actuar sobre un sólido o un líquido de dos formas:

1. Mueve las partículas cargadas produciendo una corriente eléctrica oscilante; la resistencia a tal movimiento se traduce en la liberación de calor de conducción. Sobre unidades con momento dipolar el campo eléctrico actúa alineándolo y produciendo un calentamiento dieléctrico.
2. El campo eléctrico produce un movimiento de iones, produciéndose calor debido a la resistencia eléctrica que presente el medio a este flujo de iones.

Se ha comprobado que con este método se obtiene hidrotalcitas de buena cristalinidad y tamaño. Además de que disminuye los tiempos de reacción.

## 1.4 Apatita

Werner (1986) utilizó por primera vez el término “apatita” (del griego, engañar), para nombrar a una familia de minerales que se llegaba a confundir con algunas piedras preciosas.

El mineral apatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \text{R}_2$ ), donde R puede ser  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$  o  $\text{Cl}^-$ , es el fosfato de calcio natural más abundante en la superficie terrestre y la principal fuente de fósforo, por lo que es de gran importancia en distintos campos de investigación así como en la industria. Tienen estructuras hexagonales o monoclinicas muy similares.

La fórmula molecular general es:



Donde: M es el catión divalente o trivalente, T es un catión con número de coordinación 4 que está rodeado de 4 oxígenos y una geometría tetraédrica que genera un radical negativo. N es el anión o radical negativo con número de coordinación 3 ya que interactúa con tres vecinos M [16].

La estructura y su composición de las apatitas pueden presentar numerosas situaciones donde el M se puede sustituir por cationes metálicos tales como  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Re}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{U}^{3+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  entre otros. En la posición del  $\text{TO}_4$  puede sustituirse en la red cristalina por aniones como  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  o  $\text{SiO}_4^{4-}$  y en la posición de N se puede modificar  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{O}^{2-}$  y sitios vacantes. Es por ello que existen diferentes apatitas naturales y sintéticas, ya que varios elementos pueden sustituir las posiciones de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{OH}^-$ , generando varios compuestos de apatitas como es el caso de hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ). En la Tabla 1.4 se presentan algunos ejemplos de las apatitas más comunes.

Tabla 1.4. Diferentes minerales de apatitas.

Nombre	Fórmula molecular
Hidroxiapatita de calcio	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Hidroxiapatita de bario	$\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Hidroxiapatita de cadmio	$\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Hidroxiapatita de plomo	$\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Hidroxiapatita de estroncio	$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Hidroxivanadinita	$\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$
Fluorapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
Fermorita	$\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{F}_2$
Clorapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$
Clorapatita de cádmio	$\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$
Clorapatita de cádmio y arsénico	$\text{Cd}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2$

## 1.5 Hidroxiapatita

La hidroxiapatita sintética tiene una similitud con la fase mineral del hueso, la hidroxiapatita sintética HA con fórmula química  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ , ha sido ampliamente estudiada y utilizada en el campo de la medicina como biomaterial; pues sus excelentes características de biocompatibilidad promueven su aceptación y adecuada osteointegración en el medio biológico.

La hidroxiapatita es el principal componente inorgánico del hueso de los vertebrados; también la encontramos en la dentina y el esmalte dental.

La hidroxiapatita es casi insoluble en agua así que la precipitación en solución acuosa es el procedimiento experimental más empleado. El producto que se obtiene es denso y policristalino, puede ser tanto estequiométrico como anestequiométrico [17]

## 1.5.1 Estructura de la hidroxiapatita

En 1951 se determinó la estructura cristalina de la hidroxiapatita sintetizada en un laboratorio, después se demostró que la hidroxiapatita presenta dos sistemas cristalinos.

La estructura cristalina de la hidroxiapatita está determinada por la disposición particular de grupos fosfato, átomos de calcio y grupos hidroxilos. Los grupos fosfato están representados por tetraedros, 2 de cada 5 átomos de calcio ocupan posiciones denominadas Ca1 mientras que, 3 de cada 5 átomos de calcio ocupan posiciones denominadas Ca2 que forman entre sí un triángulo, y al interior de cada triángulo se encuentra inmerso un grupo hidroxilo. (Figura 1.4)

La diferencia básica y la estructura hexagonal (parte inferior de la Figura 1.4) es que en la primera estructura, la ocupación de los grupos hidroxilos es de 1, mientras que en la segunda estructura es de 0.5. Esto quiere decir que en la estructura hexagonal de la hidroxiapatita, los grupos hidroxilos están igualmente distribuidos por debajo o por encima del plano de los triángulos de calcio, Tabla 1.5 [18].

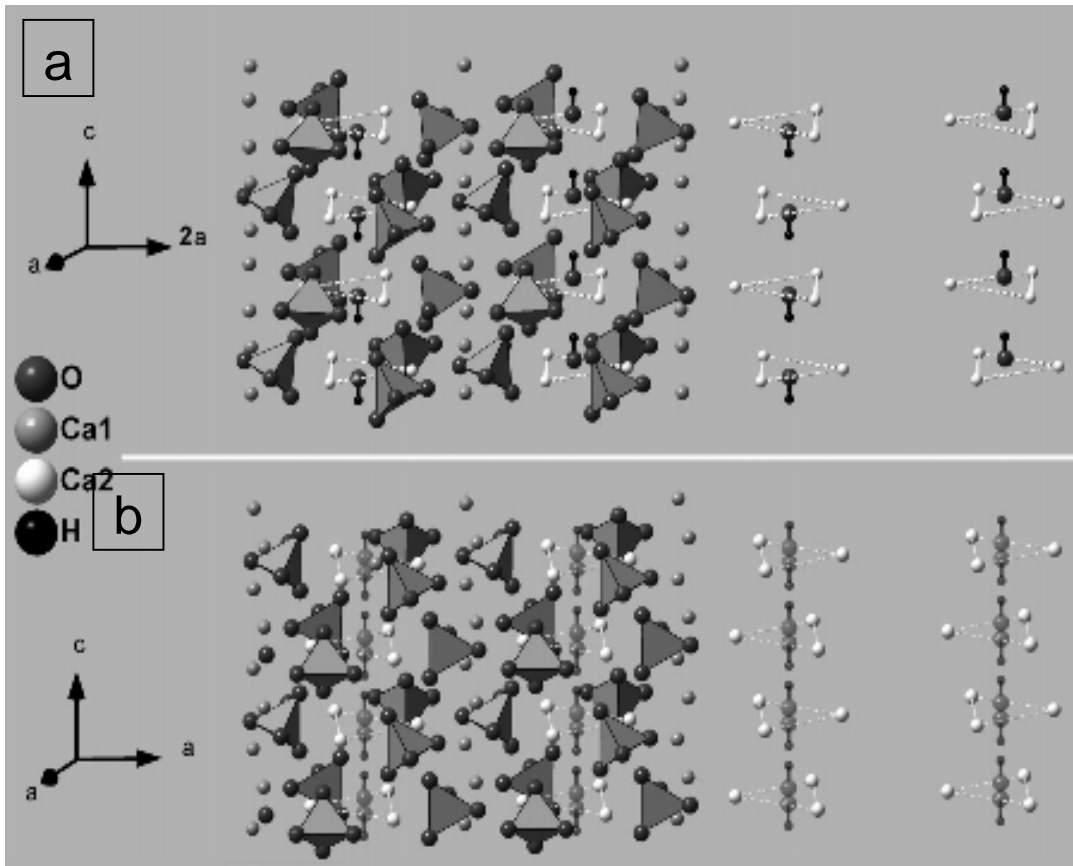


Figura 1.4 Estructura cristalina de la hidroxiapatita, a) estructura monoclinica b) estructura hexagonal.

Tabla 1.5. Sistemas cristalinos de la hidroxiapatita.

Red cristalina	Hexagonal	Monoclínica
Parámetro de red	a=0.9432 nm	a=0.9419 nm
	b=0.9432 nm	b=1.8848 nm
	c=0.6881 nm	c=0.6884 nm
	$\alpha=90^\circ$	$\alpha=90^\circ$
	$\beta=90^\circ$	$\beta=90^\circ$
	$\gamma=120^\circ$	$\gamma=119.98(2)^\circ$
Grupo especial	P6 <sub>3</sub> /m	P2 <sub>1</sub> /b

## 1.5.2 Métodos de síntesis

En la literatura se encuentran distintos métodos de síntesis para las hidroxiapatitas.

### *Método biomimético*

Esta síntesis en fase homogénea consiste en la preparación de una solución sobresaturada de fosfato de calcio disolviendo NaCl, CaCl<sub>2</sub> y Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, a pH 7,4 en medio de TRIS/HCl, que se mantiene durante 7 días termostaticada a 37°C. El proceso se completa con una filtración a presión reducida, secado de los cristales y un posterior tratamiento térmico [19].

### *Síntesis hidrotermal*

La gran ventaja de la síntesis hidrotermal se encuentra en las temperaturas relativamente bajas de tratamiento térmico, esta técnica de síntesis suele potenciarse mediante el uso de 8 microemulsiones y de ese modo, resulta muy versátil en la obtención de nanopartículas de hidroxiapatita con una relación Ca/P estequiométrica y morfologías muy variadas. La síntesis hidrotermal ha sido definida en términos generales como una tecnología para la cristalización de materiales y compuestos químicos directamente de solución acuosa mediante el control adecuado de variables termodinámicas (temperatura, presión y composición química) y no termodinámicas como la agitación [20].

### *Reacciones en fase acuosa*

Método por doble descomposición: consiste en agregar, de manera controlada, una solución de sal de catión M en una solución de sal de anión TO<sub>4</sub>, se lava y se seca el precipitado resultante. Esta técnica nos permite tener apatitas mixtas con control de relación M<sub>1</sub>/M<sub>2</sub> [13]

Método por neutralización: consiste en neutralizar una solución de Ca(OH)<sub>2</sub> agregándole una solución de ácido fosfórico. Este método nos da como resultado grandes cantidades de hidroxiapatita fosfocálcica con poco equipo [21].

### *Reacciones en fase sólida*

Consiste en calentar una mezcla reactiva de diversas sales de cationes y aniones, en una relación  $M/TO_4$  igual a 1.67. Esta mezcla debe ser perfectamente homogénea para permitir una reacción total.

### *Reacciones en sales fundidas*

Este método permite acercarse a las condiciones de síntesis de algunas apatitas naturales.

### *Reacciones sol-gel*

Se emplea fosfato de trietilo y nitrato de calcio tetrahidratado. En la formación de alcóxido de calcio se utiliza el eter 2-metoxietanol, las moléculas de agua se liberan y el éster de fósforo se hidroliza generando hidroxiapatita como producto principal [22].

### *Método de irradiación con microondas*

El método de irradiación con microondas es el método que se ha utilizado anteriormente en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP, donde el equipo empleado es totalmente sistematizado.

En trabajos previos se ha discutido las ventajas de la irradiación con microondas en la síntesis de hidrotalcitas [23]. Ya que este método de síntesis reduce el tiempo y la temperatura de cristalización. Sin embargo, el control de la síntesis depende de parámetros como la relación molar o la potencia [24]. Se ha demostrado que la relación molar no modifica los parámetros estructurales de la hidrotalcita; sin embargo, si se fija la relación molar y aumentando la potencia de irradiación se incrementa la estabilidad térmica y el área específica [25].



### 1.5.3 Aplicaciones

Las aplicaciones de la hidroxiapatita son variables ya que son intercambiadores de cationes y se utilizan como soporte para reacciones de complejos de rutenio útiles en la reacción de Diels-Alder y en la aldolización [26], o también para soportar sulfuros de Ni-Mo [27], o cúmulos ácidos de tipo Keggin para reacciones de oxidación [28]. Las hidroxiapatitas modificadas con Ti (IV) han servido para descomponer la albúmina según un mecanismo fotocatalítico [29].

Si la hidroxiapatita se dopa con fluoruro de potasio se obtiene nuevos y eficientes catalizadores para reacciones de condensación Knoevenagel [30]. En todos los casos se tratan de catalizadores homogéneos con acidez de Lewis.

### 1.6 Método de síntesis a través ultrasonido para los compósitos

El ultrasonido (US) se define como una serie de ondas mecánicas, generalmente longitudinales, originadas por la vibración de un cuerpo elástico (cristal piezoeléctrico) y propagadas por un medio material (tejidos corporales), cuya frecuencia supera a la del sonido audible por el humano: 20000 ciclos/segundo o 20 KHz.

Algunos compósitos han sido sintetizados usando la técnica de irradiación con microondas teniendo algunos resultados favorables [23,24]. Con esta técnica se reducen los tiempos de síntesis, solo que el tiempo de irradiación no es constante una vez alcanzada la temperatura límite. Por lo que en este trabajo se propone el uso del ultrasonido sin empleo de temperatura. De acuerdo con las propiedades de la irradiación con ultrasonido, se espera que la interacción hidroxiapatita-hidrotalcita se mejore partiendo de soluciones precursoras más homogéneas en presencia de irradiación con ultrasonido.

# **CAPÍTULO 2**

# **DESARROLLO**

# **EXPERIMENTAL**

## 2.1 Síntesis de los materiales

### 2.1.1 Síntesis de la hidroxiapatita

La muestra fue preparada a partir de una solución de 0.8 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Beker, 85% de pureza) que fue adicionada gota a gota, a un pH constante de 11.5 junto a una solución 2 M de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Beker, 97.10% de pureza). La cantidad de reactivos fue tal que la relación molar Ca-P fue igual a 1.67. Figura 2.1.

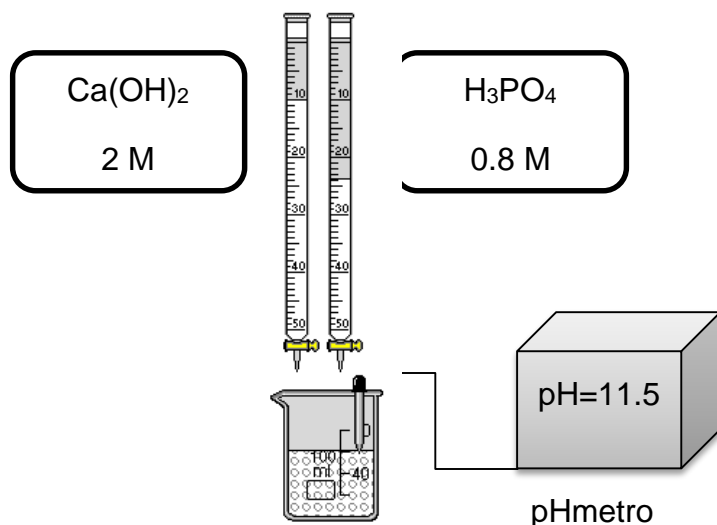


Figura 2.1. Coprecipitación de la HA.

La mezcla fue tratada en un reactor de ultrasonido (BRANSON 5510) durante 30 minutos, con una frecuencia de 200 GHz y una temperatura de 25°C. La muestra se lavó con 2 L de agua descarbonatada por 3 veces hasta tener un pH constante de 10. Los sólidos fueron recuperados por decantación y secados en una estufa a 70°C.

En la Figura 2.2 se muestra esquemáticamente, la secuencia del proceso de obtención de hidroxiapatita.

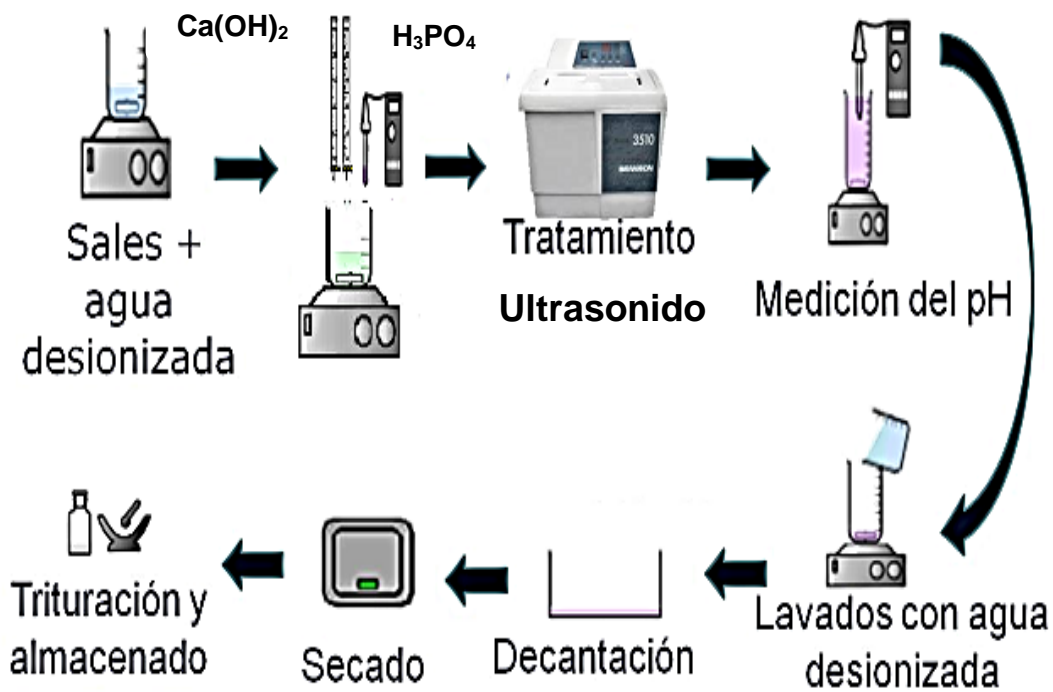


Figura 2.2. Síntesis de hidroxiapatita.

### 2.1.2 Síntesis de hidrotalcita

La muestra de hidrotalcita de composición metálica Mg/Al fué sintetizada a partir de dos disoluciones. Una disolución acuosa de nitratos de magnesio y aluminio (aldrich, 98% de pureza para ambos) con una concentración de 2.5 M y una solución acuosa de NaOH (aldrich, 97% de pureza) con una concentración de 2 M. El flujo de cada solución se ajustó de manera que el pH se mantuviera constante en 11.5. Las cantidades de cada reactivo correspondió a una relación metálica molar Mg/Al de 3.1, Figura 2.3.

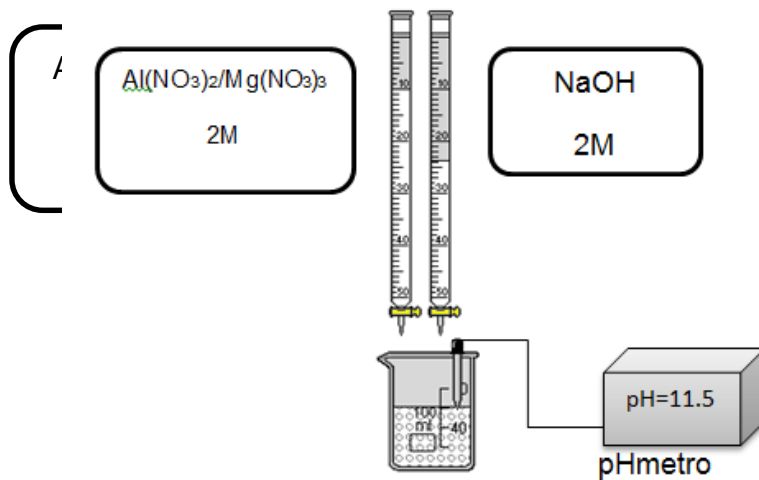


Figura. 2.3. Coprecipitacion de hidrotalcita.

El gel resultante fue tratado en un reactor de ultrasonido (BRANSON 5510) durante 30 minutos, con una frecuencia de 200 GHz y una temperatura de 25°C. El sólido recuperado por decantación y se lavó 3 veces con 2 L de agua desionizada hasta un pH de 10 y se secó en una estufa a 70°C.

En la Figura 2.4 se muestra esquemáticamente, la secuencia del proceso de obtención de hidrotalcita no calcinado y calcinado.



Figura 2.4. Síntesis de la hidrotalcita y Hidrotalcita calcinada

### 2.1.3 Síntesis compósito de la hidrotalcita a la hidroxiapatita regenerada

La relación que se mantuvo para la síntesis de los compósitos fue de 1:4 relación molar HA/HT respectivamente mediante dos métodos diferentes:

#### Método A:

La hidrotalcita se precipita sobre la hidroxiapatita que se preparó como se describió anteriormente manteniendo el pH y las condiciones de síntesis mencionadas en el procedimiento anterior. Posteriormente fue tratado por ultrasonido durante 30

minutos operando a 200 GHz. La muestra resultante se lavó hasta obtener un pH constante de 10, el sólido se recuperó por decantación y se secó a 70°C.

Se calcino a 500 °C por 5 horas con una velocidad de calentamiento 10°C por minuto (ESEVEMR, Horno de tubo HT1000)

Después se agregó una solución de NaOH a 2 M para la regeneración. Se lavó y secó a 70°C.

En la Figura 2.5 se muestra el esquema de la preparación de las muestras en el proceso A (Síntesis indirecta).

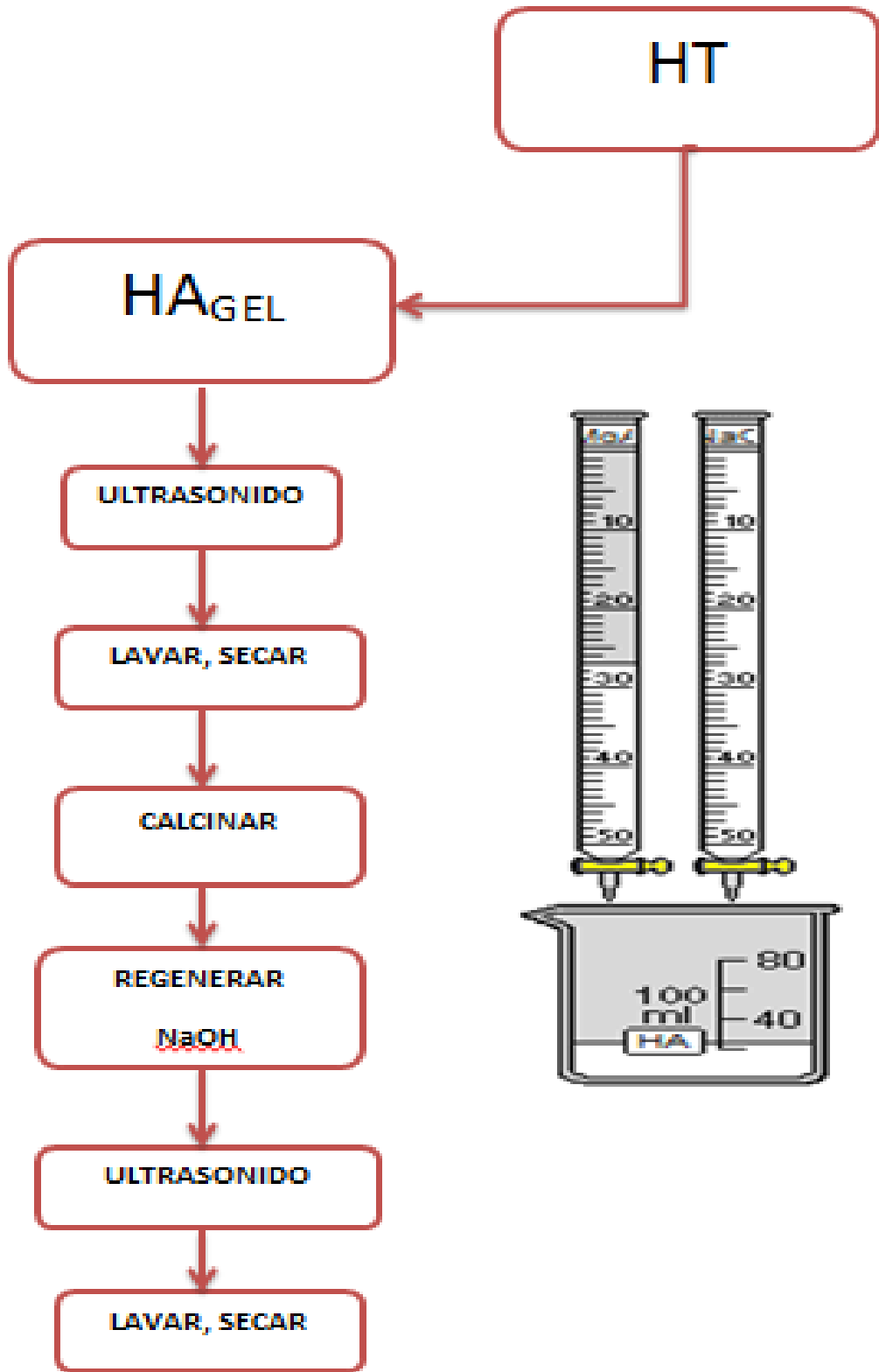


Figura 2.5. Esquema del proceso A, hidrotalcita sobre hidroxapatita.



## **Método B:**

La HT y la HA se preparó como se describió anteriormente manteniendo el pH y las condiciones de síntesis mencionadas en el procedimiento anterior. Posteriormente se mezclaron mecánicamente, el gel resultante fue tratado por ultrasonido durante 30 minutos operando a 200 GHz. La potencia de irradiación fue de 200W. La muestra resultante se lavó hasta obtener un pH constante de 10, el sólido se recuperó por decantación y se secó a 70°C.

Se calcino a 500 °C por 5 horas con una velocidad de calentamiento 10°C por minuto (ESEVE<sup>MR</sup>, Horno de tubo HT1000)

Después se agregó una solución de NaOH a 2 M para la regeneración. Se lavó, seca a 70°C.

En la Figura 2.6 se muestra el esquema de la preparación las muestras en el proceso B.

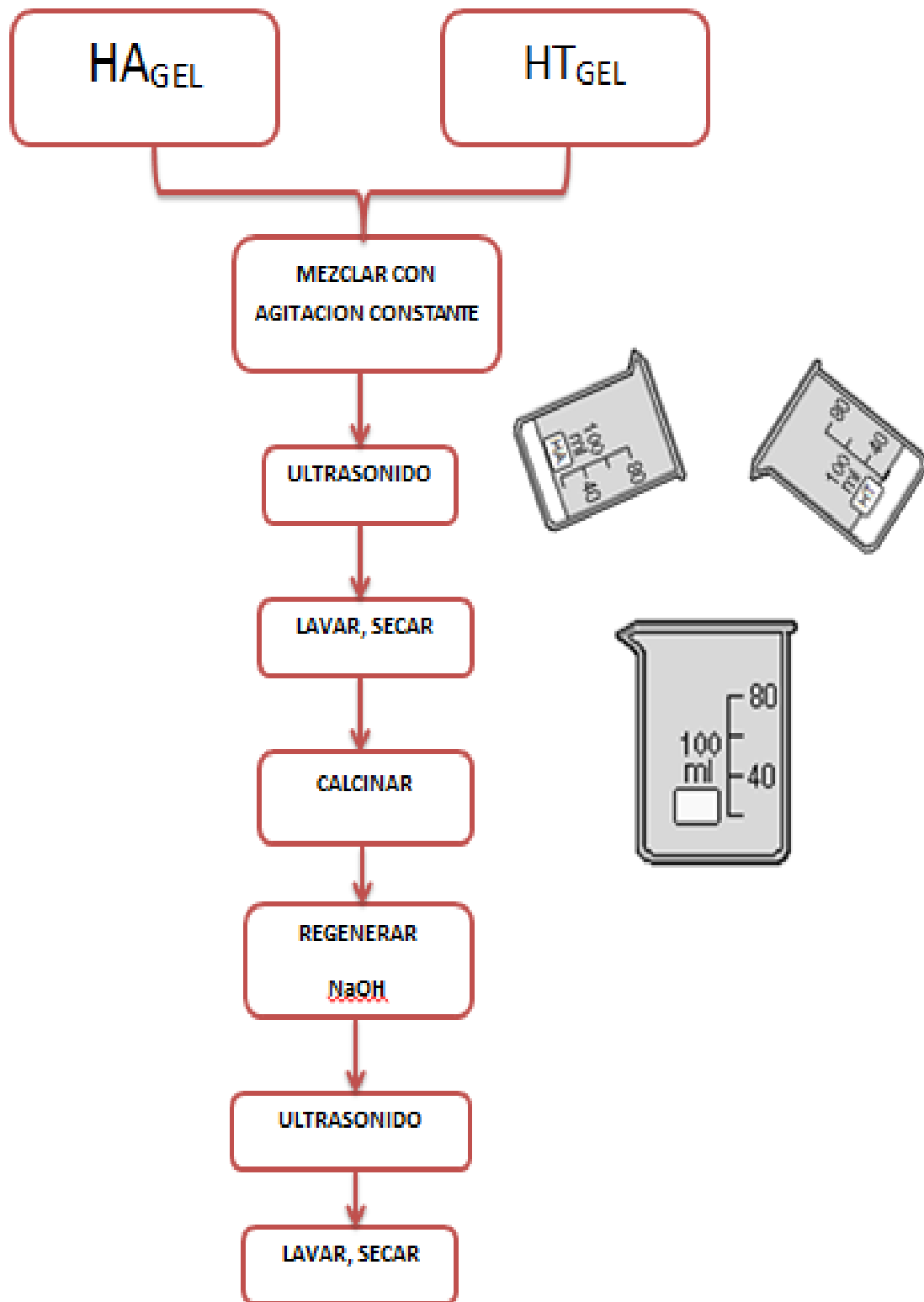


Figura 2.6. Esquema del proceso B, mezclado de hidrotalcita e hidroxiapatita.

## 2.1.4 Compósito conteniendo hidrotalcita regenerada

Se preparó una muestra de hidroxiapatita precipitada con tratamiento hidrotérmico y ajustando los flujos durante la síntesis para mantener un pH constante e igual a 11.5, de igual se preparó una muestra de hidrotalcita. Los geles se mezclaron y son tratados con ondas de ultrasonido, se lavó y secó de la misma manera que las muestras anteriores.

Se calcinó a 500°C después la mezcla de óxidos mixtos obtenidos de la calcinación de la hidrotalcita, se regeneró con NaOH 2M, el pH de la solución se ajustó a 11.6. Esta mezcla se trató hidrotérmicamente irradiando con ultrasonido y se secó de la misma manera que para las muestras anteriores.

Nota: El rango con el que se trabajó para la calcinación de la hidrotalcita es de 500 a 600°C.

En la tabla 1.6 se resumen las muestras sintetizadas con los procesos anteriormente mencionados.

Tabla 1.6. Tabla de muestras

Muestra		Síntesis	Composición	Relación molar	pH <sub>síntesis</sub>
Hidroxiapatita	HA	Co-precipitación	Ca/P	1.67	11.5
Hidrotalcita	HT	Co-precipitación	Mg/Al	3:1	11.5
	HTc	Calcinada a 500°C por 5 horas	Óxidos de Hidrotalcita	—	—
Compósito hidroxiapatita e hidrotalcita	ComHAHT-A	Precipitación de HT en HA	Ca-P/Mg-Al	1:3	11.5
	ComHAHT-B	Mezclado de hidroxiapatita e hidrotalcita			
Compósito hidroxiapatita e hidrotalcita calcinad	ComHAHTc-A	La muestra ComHAHT-A Calcinada a 500°C por 5 horas	Ca-P/Mg-Al/MgO	—	—
	ComHAHTc-B	La muestra ComHAHT-B Calcinada a 500°C por 5 horas			
Compósito hidroxiapatita e hidrotalcita regenerada	ComHAHTc-B	La muestra ComHAHT-B Calcinada a 500°C por 5 horas	Ca-P/Mg-Al	1:3	11.5
	ComHAHTcr-A	La Muestra ComHAHTc-A tratada con NaOH 2M 30 minutos con ultrasonido			

## 2.2 Métodos de caracterización

### 2.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica se usa para identificar compuestos cristalinos y determinar las distancias interlaminares.

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el choque de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X es de  $10^{-5}$  Å hasta 100 Å.

Este método consiste en hacer incidir sobre un sólido un haz de rayos X variando el ángulo de incidencia, tomando en cuenta la intensidad de los rayos reflejados. La ley que rige esta técnica es la ley de Bragg (1912)

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \begin{array}{l} \text{Bragg's} \\ \text{Law} \end{array}$$

Donde:

d= distancia interplanar  
n: orden de refracción  
 $\lambda$ = longitud de onda  
 $\theta$ = ángulo de incidencia

La intensidad de los haces reflejados a cada ángulo se denomina difractograma y a partir de él se puede determinar las distancias atómicas interplanares características de un sólido determinado.

La técnica de difracción de rayos X se llevo a cabo en un difractómetro D8-Discover Bruker equipado con una fuente de radiación de cobre ocupando su línea  $K\alpha$  (1.5406 Å). El tamaño de paso fue de  $0.025^\circ$  con un tiempo de acumulación por pasos de 43.2 segundos, para un barrido de ángulos  $2\theta$  de  $7-70^\circ$ .

La muestra se colocó en un porta muestra, después es irradiada por una fuente de rayos X, que son controlados por el sistema óptico que enfoca los haces de rayos, los que son incididos como reflejados, que son detectados por un contador de radiación.

## **2.2.2 Adsorción-desorción de nitrógeno**

En esta técnica se usó un equipo Micromeritics ASAP 2020, para identificar las áreas específicas BET. Las muestras se trataron previamente a 80°C durante 1 hora a una presión de 30  $\mu\text{mHg}$ .

Esta técnica es usada como técnica de caracterización para conocer la textura de los sólidos porosos y su estructura interna de los poros de los materiales sintetizados como el tamaño, forma y distribución de poro, así como principalmente para la determinación del área específica. El cálculo del área superficial se realiza mediante diferentes métodos [31].

## **2.2.3 Espectroscopia infrarroja (FTIR)**

La radiación infrarroja no es lo suficientemente energética para producir transiciones electrónicas pero para moléculas con pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales de los enlaces y de los átomos de las moléculas.

El equipo que se utilizó es Spectrum One de la marca Perkin Elmer con transformadas de Fourier y sistema ATR y se trabajó en la región de 4000-650  $\text{cm}^{-1}$ ,

El objetivo de esta técnica de análisis es identificar grupos funcionales y frecuencias de vibración característicos de la estructura y de los aniones presentes en la región interlaminar de los compósitos por HT-HA.

## **2.2.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis por energía dispersiva (EDS)**

La microscopía electrónica de barrido consiste en un rastreo programado de la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales. La microscopía electrónica de barrido dentro del campo de la caracterización de catalizadores permite determinar la morfología de las partículas, el tamaño de las mismas y su distribución.

El equipo que se utilizó fue el microscopio electrónico de barrido JSM-6610LV marca JOEL, que opera a 20 kV. Para la realización de análisis, los compósitos fueron previamente homogeneizados en un mortero de ágata, se utilizaron placas de aluminio de aproximadamente 1mm de diámetro donde se colocó cinta doble cara para depositar la muestra.

Con el microscopio electrónico de barrido con detector EDS acoplado, se observó la morfología que presentan los compósito.

# **CAPÍTULO 3**

## **RESULTADOS Y**

### **DISCUSIÓN**



## 3.1 Muestra de hidrotalcita

### 3.1.1 Estructura

La difracción de rayos X es una de las principales técnicas de caracterización de materiales tipo hidrotalcita para la identificación de la estructura. En la Figura 3.1 se presenta el patrón de difracción de la muestra inicial de composición Mg/Al y relación metálica molar 3:1 sintetizada por co-precipitación e irradiadas con microondas en la etapa de cristalización. Con las señales indicadas con los índices de Miller 003, 006, 009, 015, 018, 110 y 113 se establece que la estructura presente corresponde a una hidrotalcita [32].

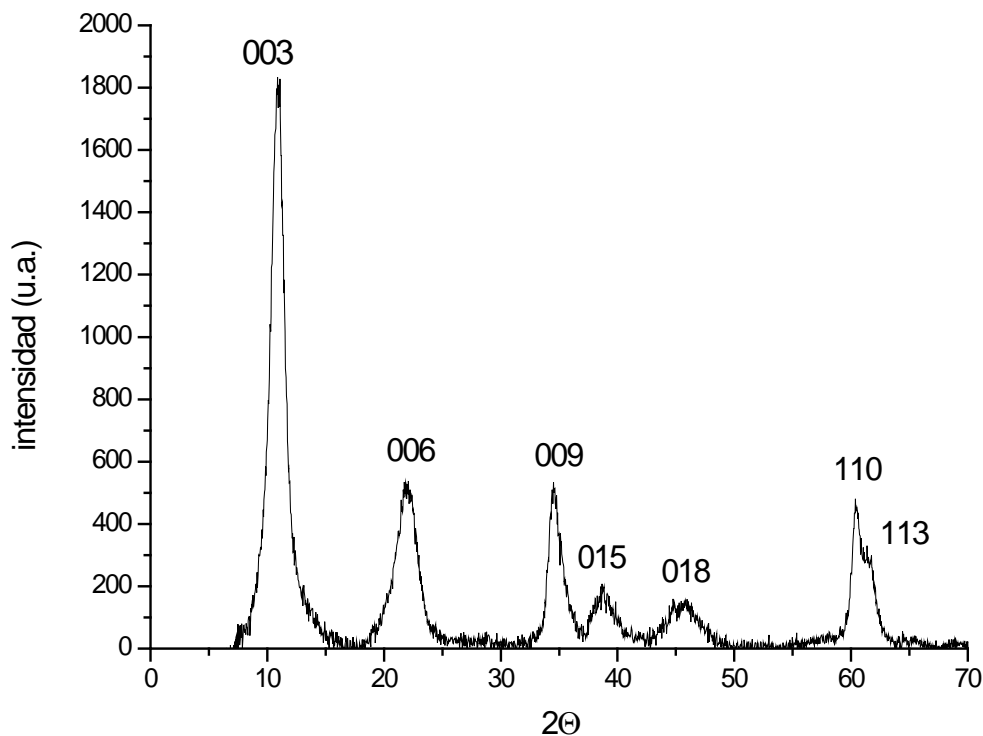


Figura 3.1. Patrón de difracción de rayos X de la muestra de hidrotalcita Mg/Al con relación molar 3:1.

En el difractograma se observa que el tratamiento con ultrasonido apoya en generar la estructura de la hidrotalcita, con base a la señal en 003 se calcula una distancia interlaminar de  $8.0337\text{\AA}$  correspondiente a un compuesto tipo hidrotalcita que contiene en su estructura carbonatos y nitratos como aniones que compensan las cargas laminares [33]. Además, con base en el difractograma se determina que no existen otras fases presentes por lo que la muestra es pura.

### 3.1.2 Especies/grupos funcionales

En la Figura 3.2 se presenta el espectro de infrarrojo de la muestra de hidrotalcita Mg/Al de relación molar 3:1. Las bandas de absorción que aparecen en  $3489\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a vibraciones de estiramiento de los grupos OH de las láminas; la banda que aparece en  $1625\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de deformación angular ocasionada por el grupo H-OH del agua que se encuentra entre las láminas. Las señales que se encuentra en  $1383\text{ cm}^{-1}$  se debe a una vibración fuerte del ion nitrato interlaminar, la señal que se encuentra en  $1035\text{ cm}^{-1}$  se debe a un tipo de vibración del ion carbonato. Las señales que se encuentran en  $602$  y  $414\text{ cm}^{-1}$  son correspondiente al ion nitrato [34,35].

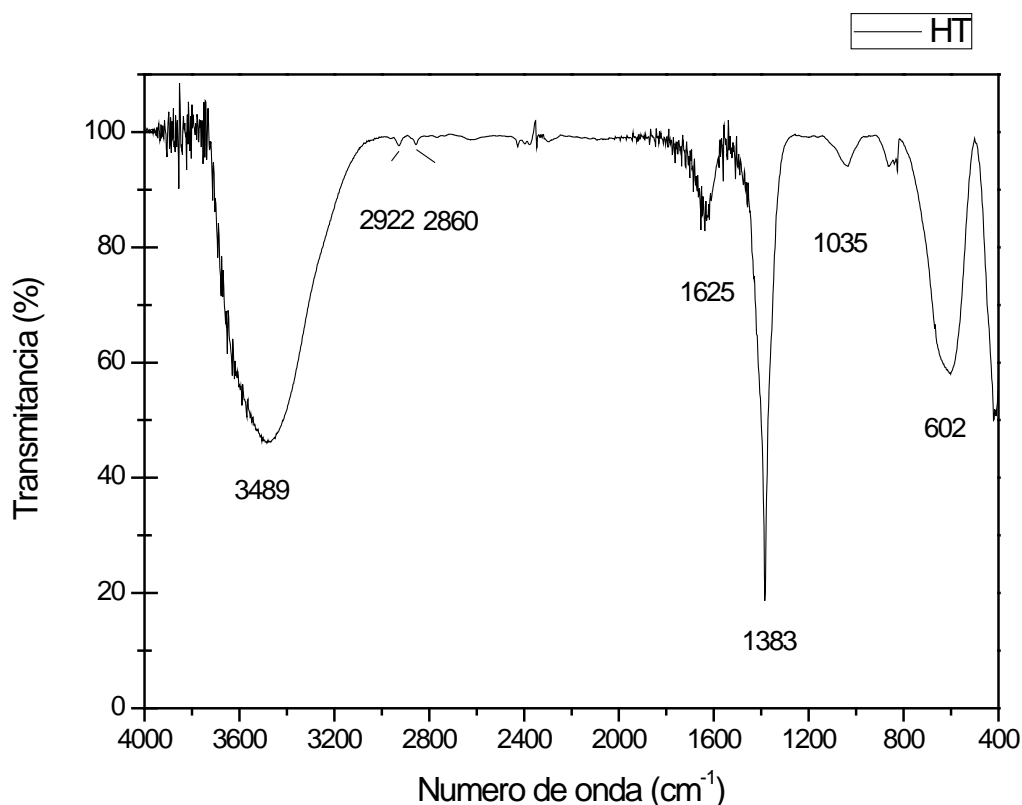


Figura 3.2. Espectro de infrarrojo de la muestra de hidrotalcita Mg/Al de relación molar 3:1.

Con este espectro de la muestra de hidrotalcita se determina que los grupos funcionales correspondientes a estructuras tipo hidrotalcita se encuentran presentes sin señal de una impureza u otro grupo.

### 3.1.3 Textura

En la Figura 3.3 se presentan las isotermas de adsorción y desorción para la hidrotalcita. La isoterma es del tipo IV según la clasificación de la IUPAC donde se observa que el tipo de porosidad predominante es la meso. La muestra presenta lazo de histéresis del tipo 2 que corresponde a formas placas o láminas paralelas, lo que da a lugar a considerar poros de tipo rendija [36].

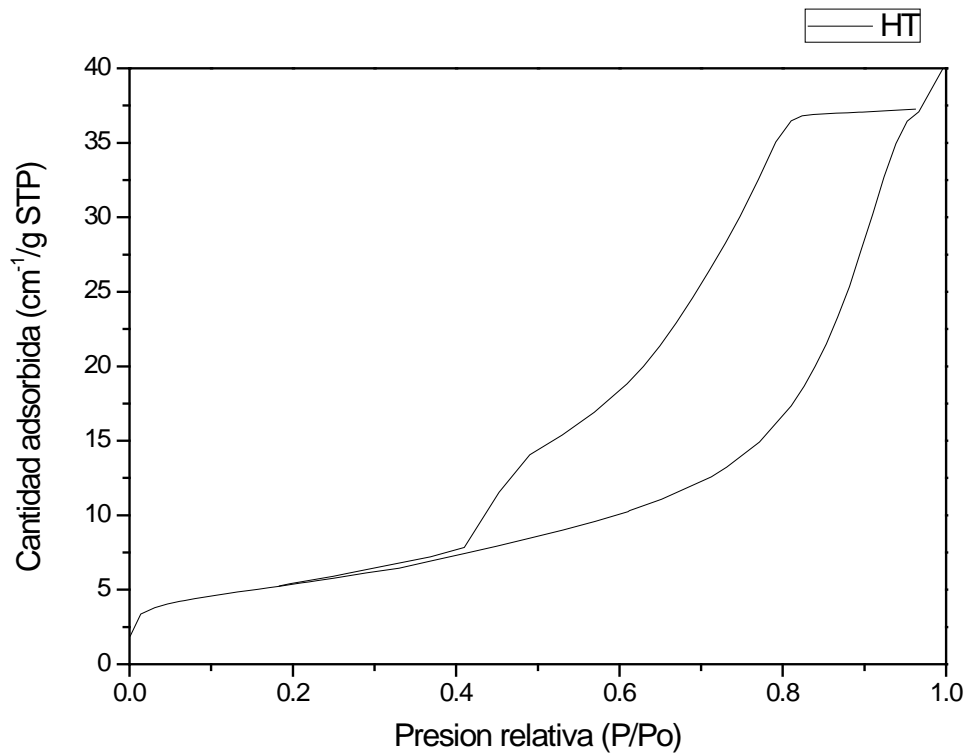


Figura 3.3. Isotherma de adsorción – desorción de nitrógeno de la muestra de hidrotalcita de Mg/Al relación molar 3:1.

La Figura 3.4 presenta la distribución de tamaño de poro. Se observa que se tiene un tipo de poro homogéneo en un intervalo de 20 a 40 Å y a un intervalo entre 40 y 120 Å un tipo de poro heterogéneo. Además de que en esta muestra de hidrotalcita Mg/Al relación molar de 3:1 tratada con ultrasonido el área específica es de 19.2 m<sup>2</sup>/g.

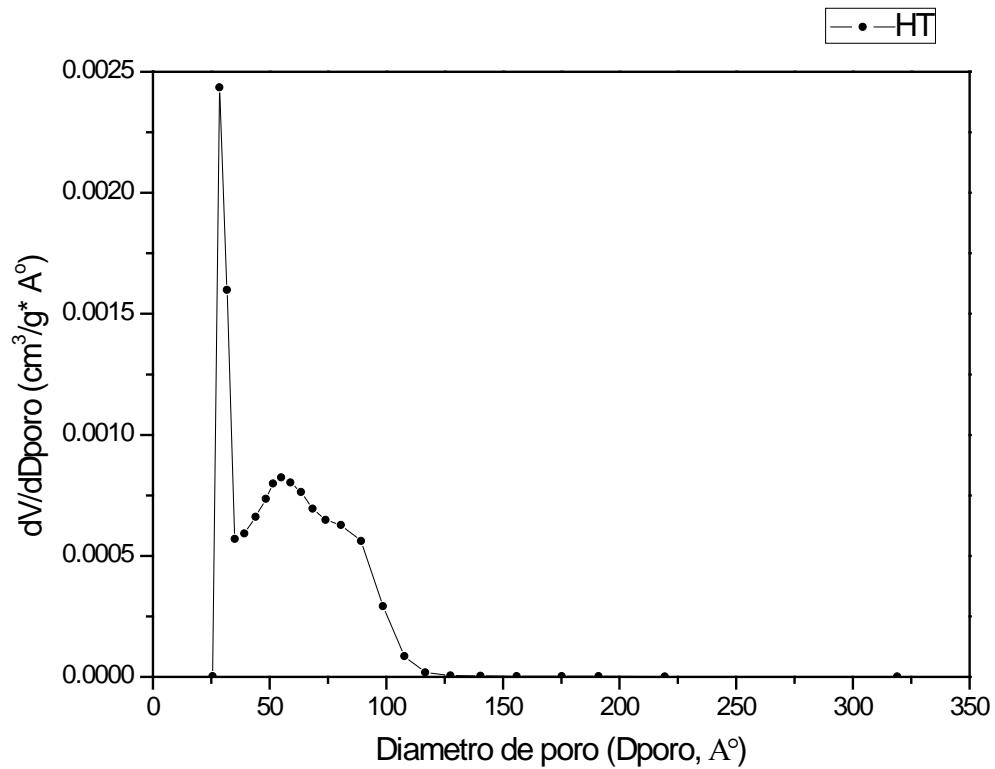


Figura 3.4. Distribución porosa de la muestra de hidrotalcita Mg/Al relación molar 3:1.

## 3.2 Muestra de hidrotalcita calcinada

### 3.2.1 Estructura

En la Figura 3.5 se presenta el patrón de difracción correspondiente a la muestra calcinada de la hidrotalcita, la presencia de la formación de óxidos está indicado por MgO en los ángulos 44 y 63° (2θ). No obstante en el difractograma se observa aún la presencia de la hidrotalcita, la cual está indicada por los índices de Miller 003, 006 y 009.

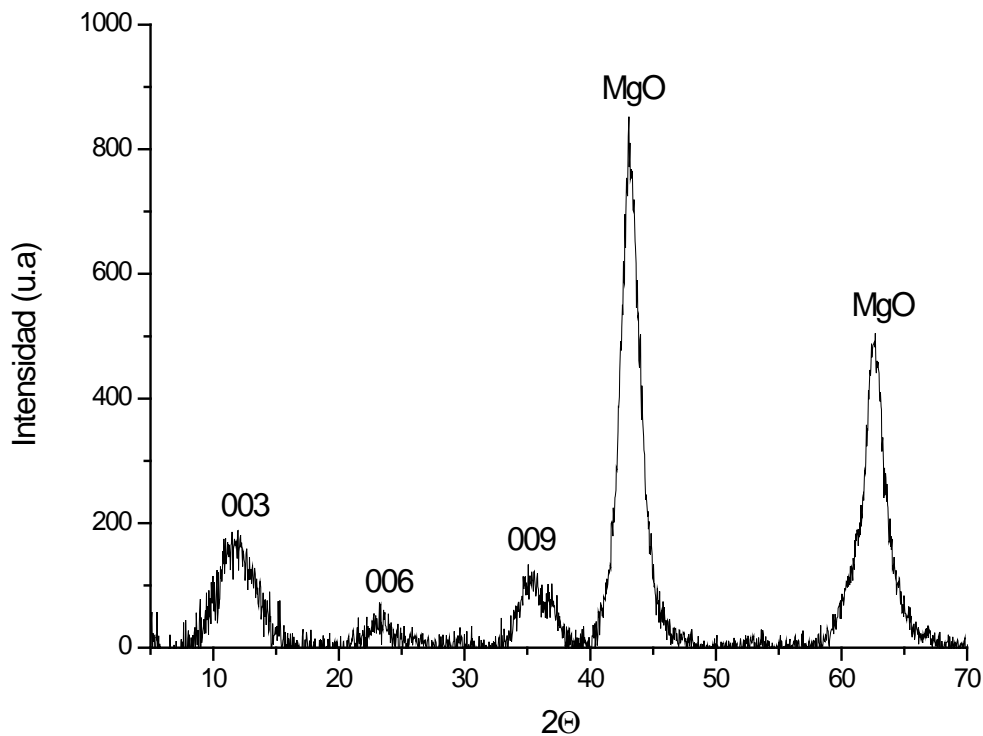


Figura 3.5. Patrón de difracción de rayos X de la muestra de hidrotalcita Mg/Al con relación molar 3:1 calcinada a una temperatura de 500°C por 5 horas.

La presencia de hidrotalcita después de haber sido tratada a una temperatura de 500°C por 5 horas sugiere que el método empleado le confiere una estabilidad térmica, ya que trabajos anteriores en el laboratorio [37] se estableció que la temperatura de calcinación era de 4 horas a 450°C con estas condiciones se transformaron los compuestos tipo hidrotalcita totalmente en óxidos.

### 3.2.2 Especies/grupos funcionales

En la Figura 3.6 se presenta el espectro de infrarrojo de la muestra de hidrotalcita Mg/Al con relación molar 3:1 calcinada a una temperatura de 500°C por 5 horas. Se observan que los grupos funcionales que se encuentran presentes son el OH<sup>-</sup> en 3455 y 1642 cm<sup>-1</sup>, el grupo NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en 1385 cm<sup>-1</sup> y bandas que se encuentran en el rango de 400

a  $860\text{ cm}^{-1}$  que pueden estar relacionadas con las vibraciones de los enlaces entre catión y el oxígeno.

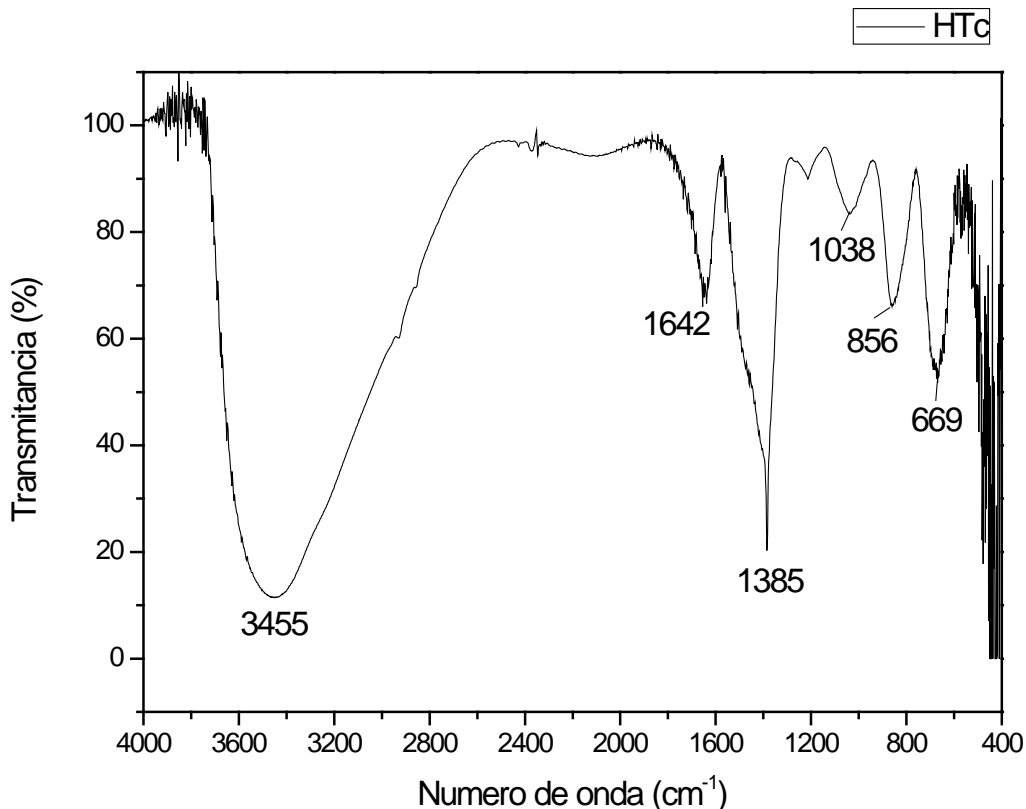


Figura 3.6. Espectro de infrarrojo de la muestra de hidrotalcita Mg/Al con relación molar 3:1 calcinada a una temperatura de  $500^{\circ}\text{C}$  por 5 horas.

### 3.2.3 Textura

En la Figura 3.7 se presenta la isoterma de adsorción y desorción para la muestra calcinada, donde se observa que la isoterma de adsorción tiene un comportamiento del tipo IV característico de estructuras en las cuales predominan los mesoporos, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC. Además, se visualiza que la forma del ciclo de histéresis corresponde a poros cilíndricos característicos de los óxidos mixtos.

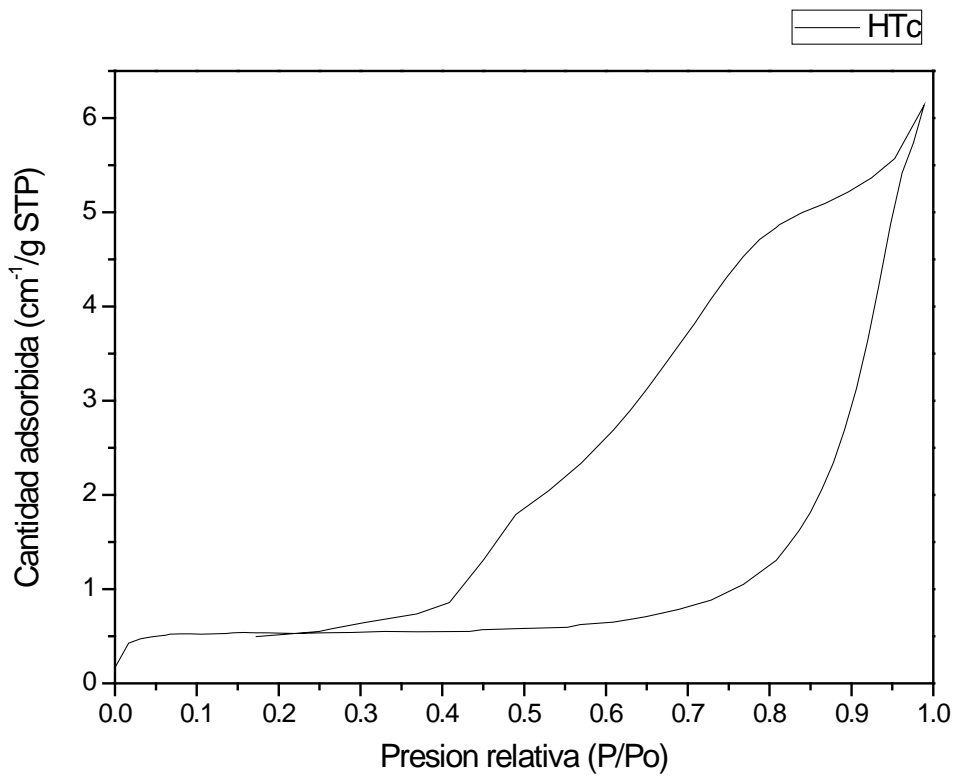


Figura 3.7. Isoterma de la muestra de hidrotalcita Mg/Al con relación molar 3:1 calcinada a una temperatura de 500°C por 5 horas.

En la Figura 3.8 se presenta la distribución de tamaño de poro que fue calculada de la misma manera que de las muestras anteriores, donde se observa una porosidad con mayor concentración en el intervalo de 20 a 40 Å y una concentración heterogénea de poros entre 40 y 100 Å.



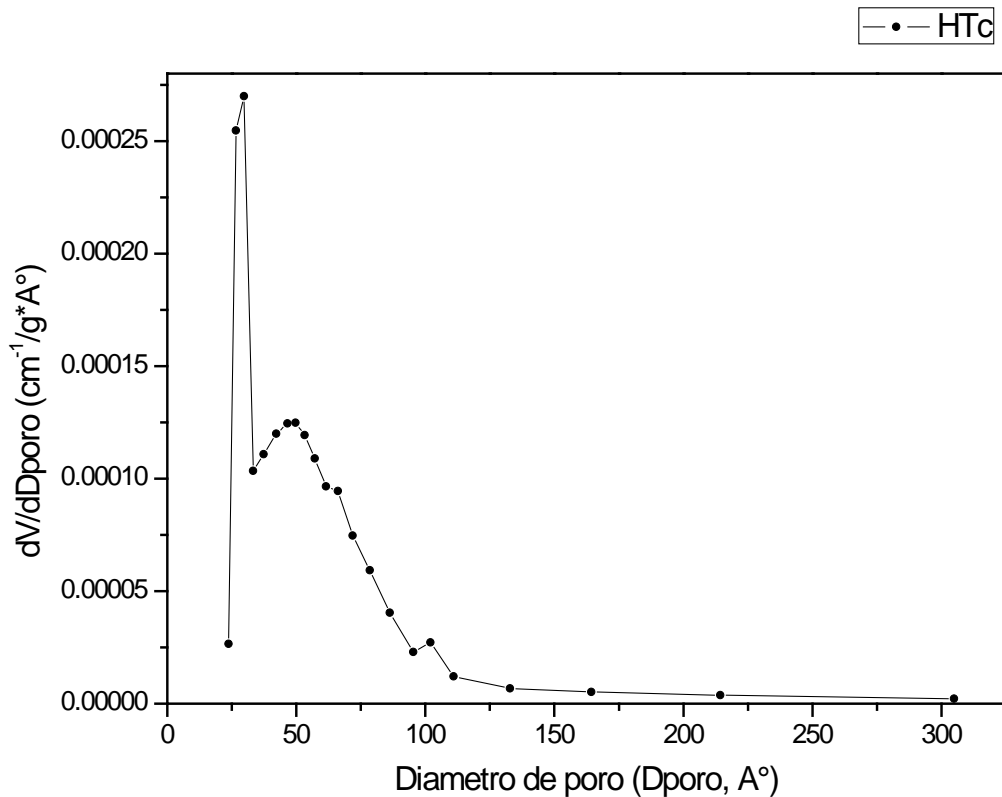


Figura 3.8. Distribución porosa de la muestra de hidrotalcita Mg/Al con relación molar 3:1 calcinada a una temperatura de 500°C por 5 horas.

Además, al someter a un proceso de calcinación a la hidrotalcita la superficie específica disminuye de 19.2 a 2 m<sup>2</sup>/g. No obstante, la distribución porosa no sufre desplazamiento y solo afecta a la cantidad de volumen.

### 3.3 Muestra de hidroxiapatita

#### 3.3.1 Estructura

En la Figura 3.8 se presenta el patrón de difracción de rayos X de la muestra de hidroxiapatita que se obtuvo mediante la reacción de coprecipitación a un pH constante de 11.5 y que fue tratada térmicamente con ultrasonido por 30 minutos. La

hidroxiapatita se identifica con los picos señalados por los índices de Miller 002, 211, 112, 300 y 130 que aparecen en la zona angular  $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$ .

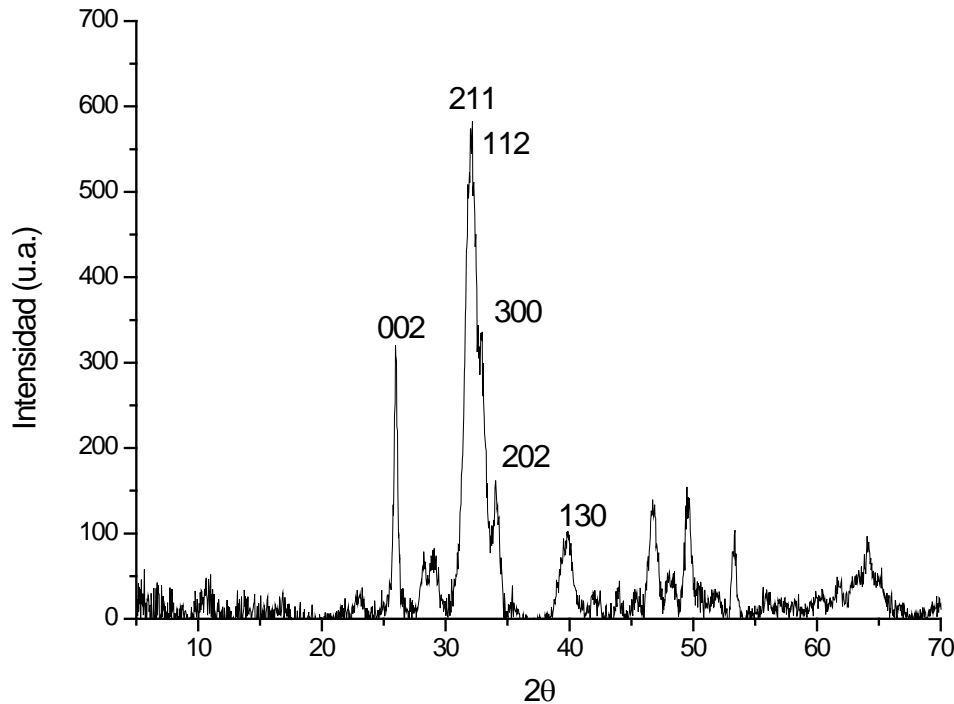


Figura 3.8. Patrón de difracción de rayos X de la muestra de hidroxiapatita Ca-P.

En el difractograma se observa solo la presencia de picos característicos de la hidroxiapatita lo cual indica que nuestro material es puro.

### 3.3.2 Especies/grupos funcionales

En la Figura 3.9 se presentan el espectro de infrarrojo de la muestra de hidroxiapatita Ca/P con relación molar 1.67. Se observa bandas características del grupo fosfato en  $1034\text{ cm}^{-1}$  y  $604\text{ cm}^{-1}$ . La banda en  $3443\text{ cm}^{-1}$  corresponde a una absorción fuerte de alargamiento de alta energía de los grupos OH de la estructura de la hidroxiapatita. La banda que aparece en  $1603\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la flexión del grupo

OH de la estructura de la hidroxiapatita. Las bandas correspondientes de  $\text{CO}_3^{2-}$  que se forma en la mezcla reaccional a partir del  $\text{CO}_2$  absorbido durante la preparación de la hidroxiapatita a condiciones atmosféricas se encuentran  $1420\text{ cm}^{-1}$  y  $820\text{ cm}^{-1}$  [38].

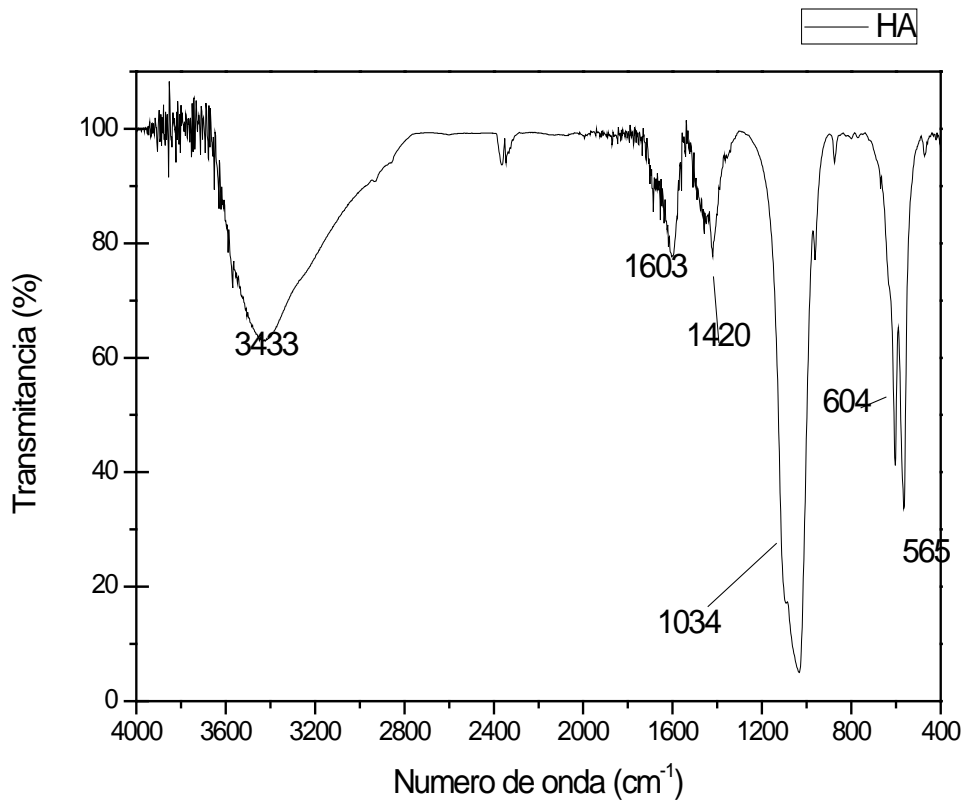


Figura 3.9. Espectro de infrarrojo de la muestra de hidroxiapatita Ca-P.

### 3.3.3 Textura

En la Figura 3.11 se presenta la isoterma de adsorción y desorción de  $\text{N}_2$  para la muestra de hidroxiapatita. La isoterma de adsorción sigue un comportamiento del tipo IV, que como ya se mencionó anteriormente este comportamiento es típico de materiales mesoporosos. El ciclo de histéresis es de Tipo A característico de estructuras con porosidades de forma tabulares con ambos extremos abiertos, y/o a poros con forma de tintero.

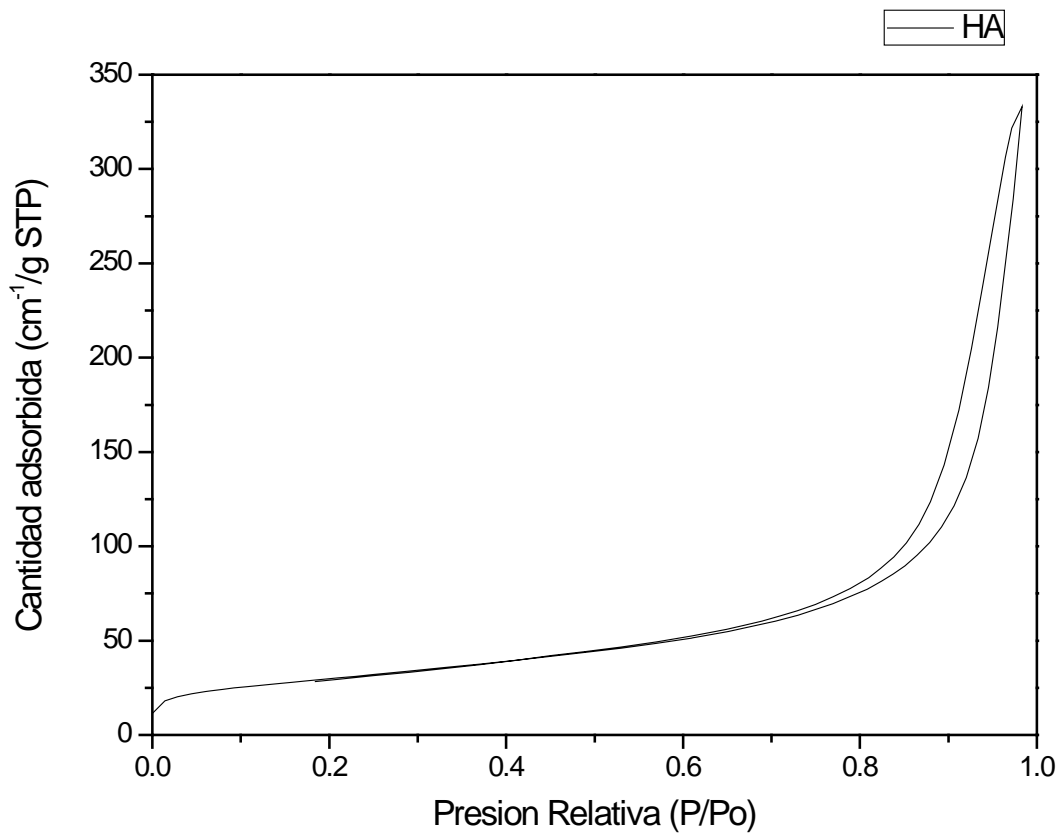


Figura 3.11. Espectro de infrarrojo de la muestra de hidroxapatita Ca-P.

En la Figura 3.12 se presenta la distribución de tamaño de poro que fue calculada usando el método Barrett-Joyner-Hallenda (BJH). Se observa que para la muestra de hidroxapatita existen dos tipos de distribución del tamaño de poro, uno homogéneo que se encuentra en un intervalo de 20 a 40 Å y otro heterogéneo que se encuentra entre 40 y 600 Å.

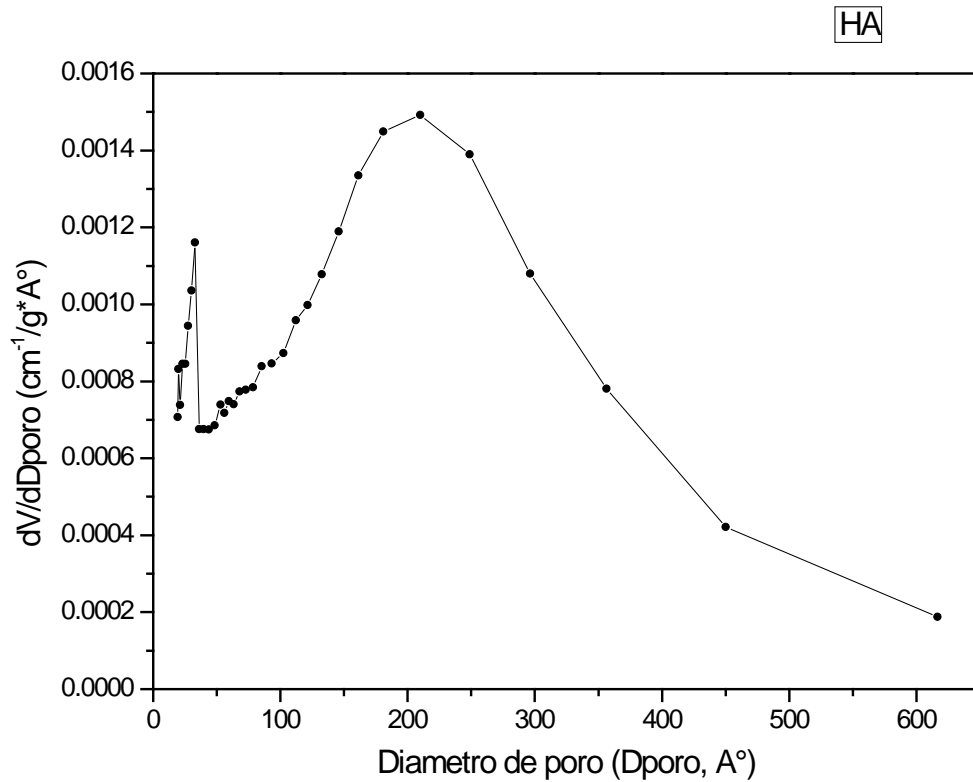


Figura 3.12. Espectro de infrarrojo de la muestra de hidroxiapatita Ca-P.

Para la muestra de hidroxiapatita se determinó que se tiene una área superficial de  $104.5 \text{ m}^2/\text{g}$ .

### 3.4 Compósito tipo hidrotalcita-hidroxiapatita

#### 3.4.1 Estructura

En la Figura 3.13 se presentan los patrones de difracción de rayos X para los compósitos que fueron etiquetados como ComHAHT-A y ComHAHT-B. En ambos se observa la formación de la fase de la hidroxiapatita (HA), así como también la formación de la hidrotalcita (HT), las estructuras están marcadas con sus índices de Miller correspondientes.

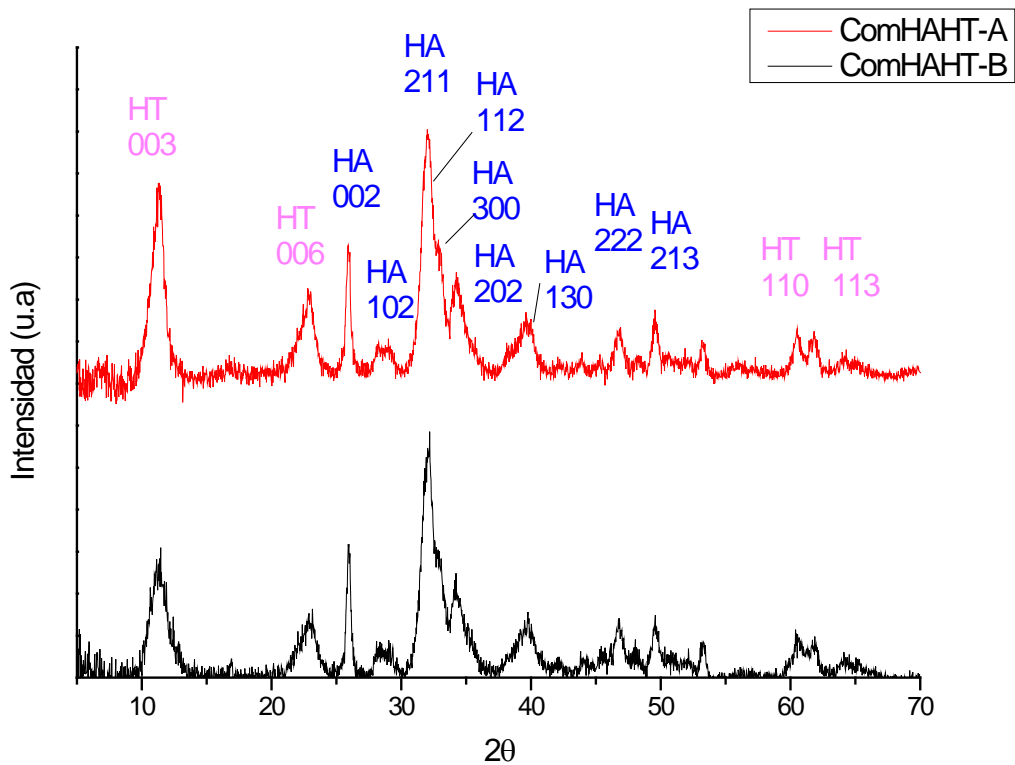


Figura 3.13. Patrón de difracción de rayos X de las muestras con hidrotalcita e hidroxiapatita con una relación molar de 1:4, ComHAHT-A, ComHAHT-B.

### 3.4.2 Especies/grupos funcionales

En la Figura 3.14 se presentan los espectros de infrarrojo de los compósitos correspondientes a las muestras ComHAHT-A y ComHAHT-B. En este espectro se observan algunas de las bandas características de la hidrotalcita y de la hidroxiapatita. En  $3448\text{ cm}^{-1}$  la vibración de alargamiento correspondiente al  $\text{OH}^-$  estructural y en  $1605\text{ cm}^{-1}$  a la flexión cuando forma parte del agua. En  $1385\text{ cm}^{-1}$  la banda correspondiente al  $\text{NO}_3^-$ , en  $1034$  y  $604\text{ cm}^{-1}$  la señal correspondiente al grupo fosfato.

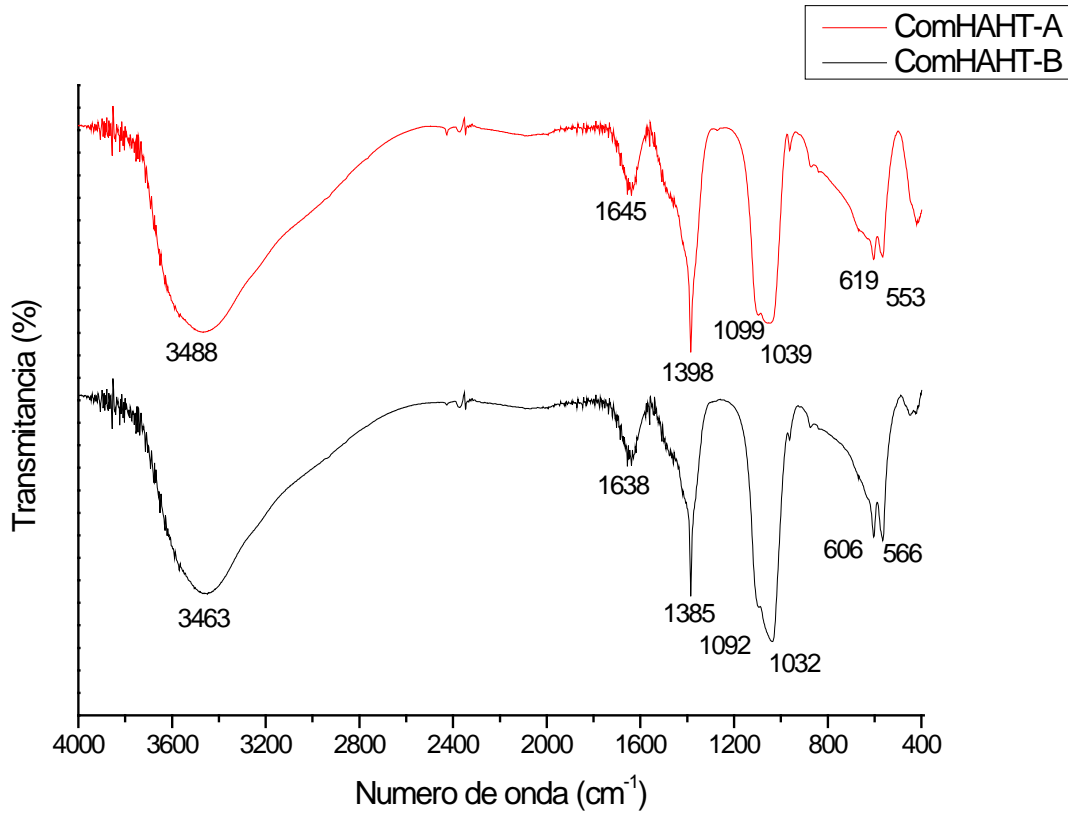


Figura 3.14. Espectro de infrarrojo de la muestra de hidroxiapatita Ca-P.

### 3.4.3 Especies/grupos funcionales

En la Figura 3.15 se presentan las isotermas de adsorción y desorción de los compósitos sintetizados por el método A y por el método B. Observamos que las isotermas de adsorción y desorción de las muestras ComHAHT-A y ComHAHT-B son del tipo IV, que como ya se mencionó anteriormente son característicos de compuestos mesoporosos.

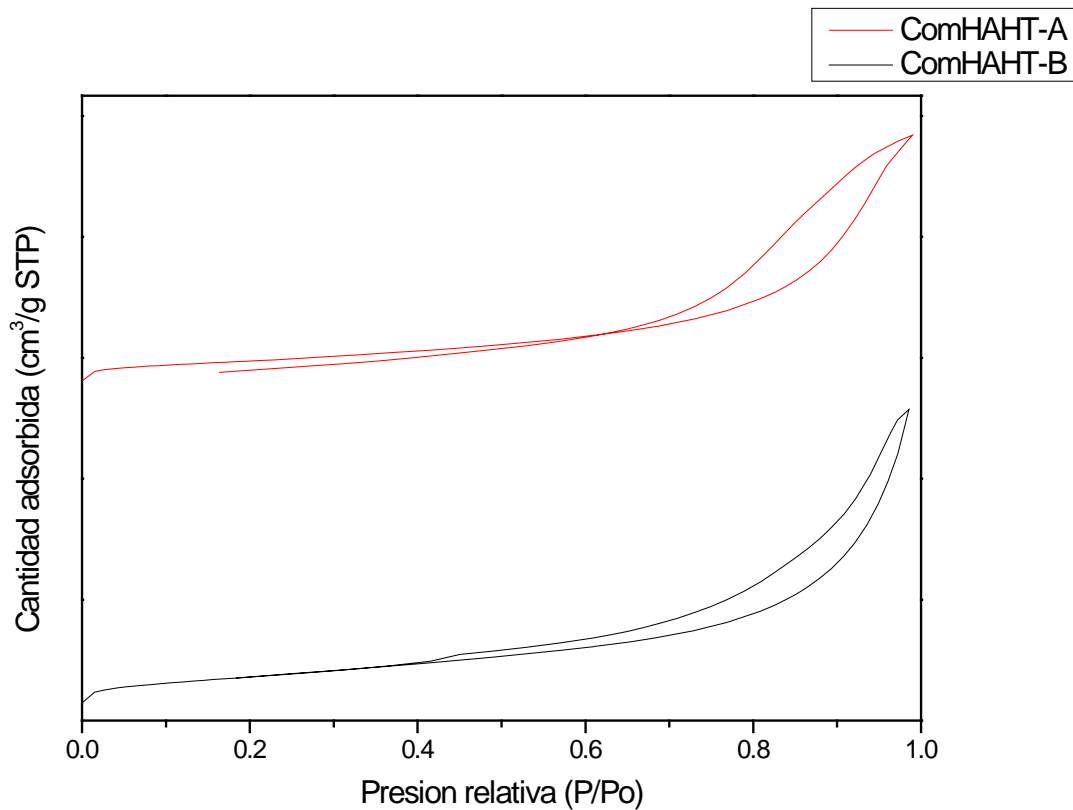


Figura 3.15. Isothermas de adsorción de los compósitos he hidrotalcita he hidroxiapatita.

La muestra ComHAHT-A y ComHAHT-B presentan ciclos de histéresis del tipo A característicos de poros con forma tubular abiertos en ambos extremos y de capilares con forma de tintero. No obstante, el ComHAHT-A presenta ciclo de histéresis tipo B característicos de los poros formados por dos láminas paralelas. Este tipo de histéresis ocurre en sólidos porosos como el grafito, montmorillonitas e hidróxidos de aluminio.

En la Figura 3.16 se presentan la distribución de tamaño de poro de las muestras ComHAHT-A y ComHAHT-B. La muestra ComHAHT-A que fue realizada por el proceso donde la hidrotalcita fue precipitada en la hidrotalcita se observan dos tipos de regiones de tamaño de poro, el poro mayoritario se encuentra en un intervalo de 40 a 200 Å. Mientras que la muestra ComHAHT-B que se realizó a partir de la mezcla mecánica de la hidrotalcita y la hidroxiapatita se visualiza que el poro mayoritario está en un intervalo de 25 a 50 Å y el otro intervalo de tamaño de poro se encuentra en 50 a 150 Å.



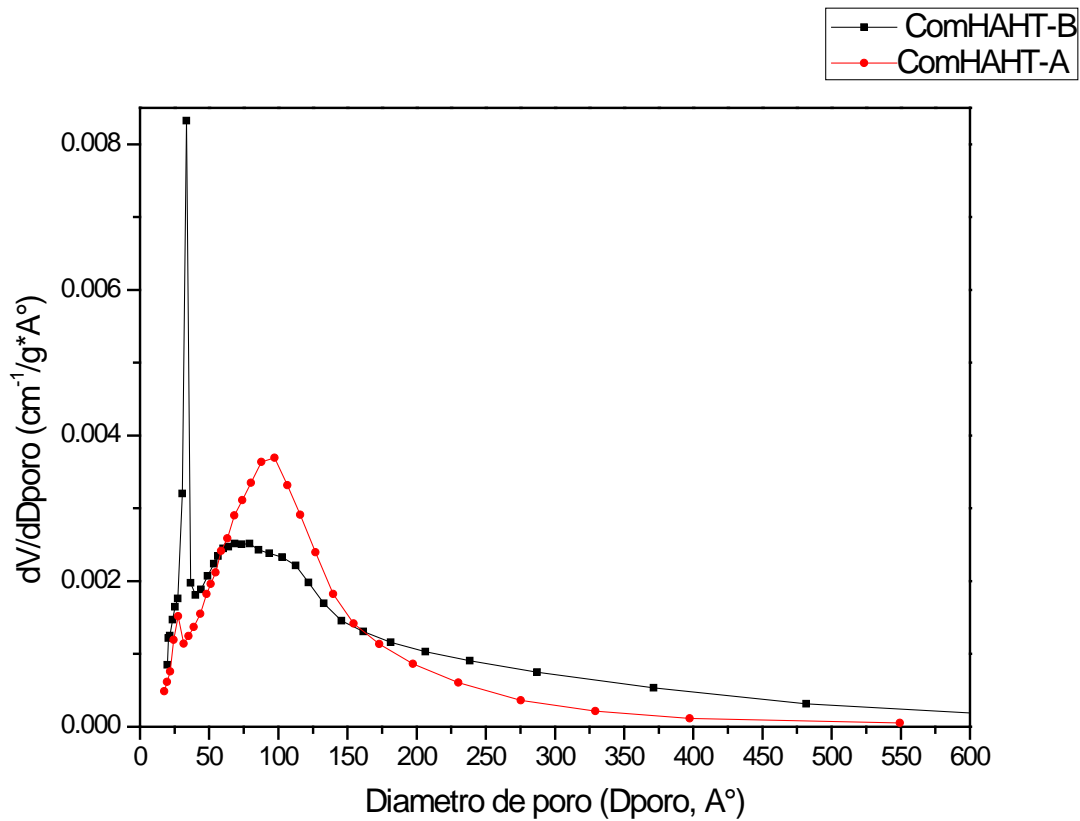


Figura 3.16 Isotermas de adsorción de los compósitos hidrotalcita e hidroxiapatita.

Finalmente se determinó el área superficial de las muestras, donde la muestra ComHAHT-A tiene un área de  $116 \text{ m}^2/\text{g}$  y de la muestra ComHAHT-B es de  $188 \text{ m}^2/\text{g}$  lo cual podemos decir que proceso B se favorece la obtención de una mayor área superficial.

## 3.5 Compósito tipo hidrotalcita-hidroxiapatita con hidrotalcita calcinada

### 3.5.1 Estructura

En la Figura 3.17 se observa los patrones de difracción de las muestras calcinadas a una temperatura de 500° C por un tiempo de 5 horas. En cual encontramos la formación de dos fases cristalinas bien identificadas como hidroxiapatita e hidrotalcita (marcadas como HA y HT con sus índices de Miller respectivos), se encuentra en mínimas cantidades la presencia de óxidos de magnesio.

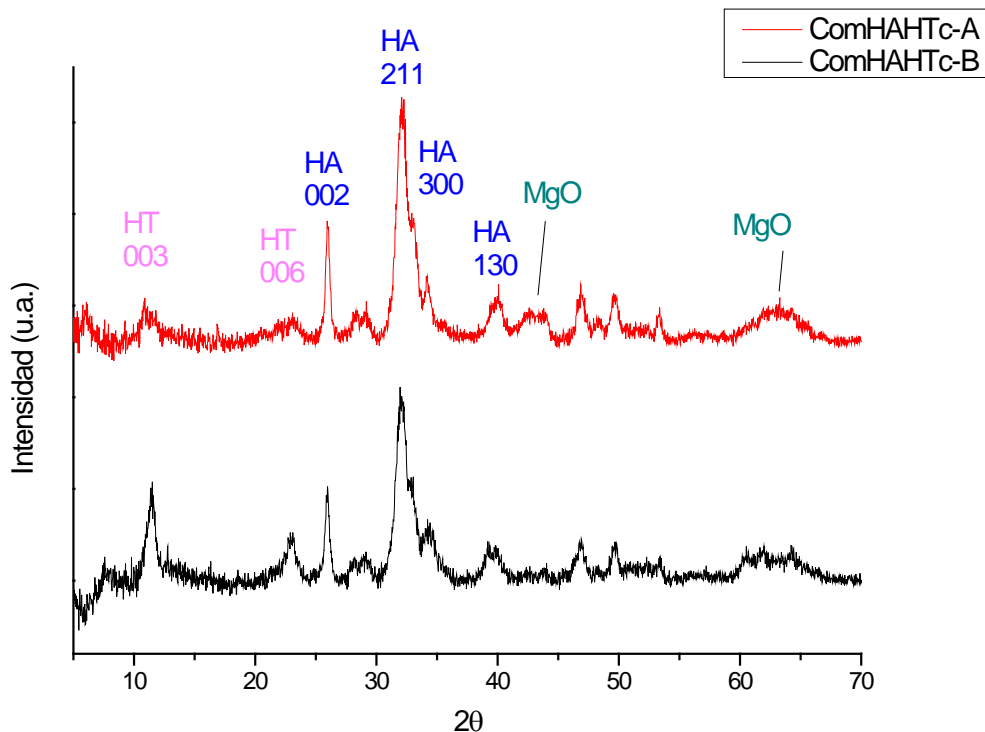


Figura 3.16. Patrón de difracción de rayos X de los compósitos calcinados a 500°C en un lapso de tiempo de 5 horas.

Se observa que al generarse el compósito la hidrotalcita es térmicamente más estable y que solo parte de la HT se colapsa. En el difractograma aparecen los índices de Miller de la hidroxiapatita y la hidrotalcita.

### 3.5.2 Especies/grupos funcionales

La Figura 3.17 se presentan los espectros de infrarrojo de los compósitos calcinados correspondientes a las muestras ComHAHTc-A y ComHAHTc-B. El espectro para estas muestras se observan de igual manera las bandas características de la hidrotalcita y de la hidroxiapatita. En  $3462\text{ cm}^{-1}$  la vibración de alargamiento correspondiente al  $\text{OH}^-$  estructural y en  $1638\text{-}1645\text{ cm}^{-1}$  a la flexión de este grupo que se encuentra presente en el agua. Las bandas de  $1412\text{-}1404\text{ cm}^{-1}$  corresponde al  $\text{NO}_3^-$ , en  $1052\text{-}1032\text{ cm}^{-1}$  y para las bandas en  $613\text{-}599\text{ cm}^{-1}$  son las señal correspondiente al grupo fosfato.

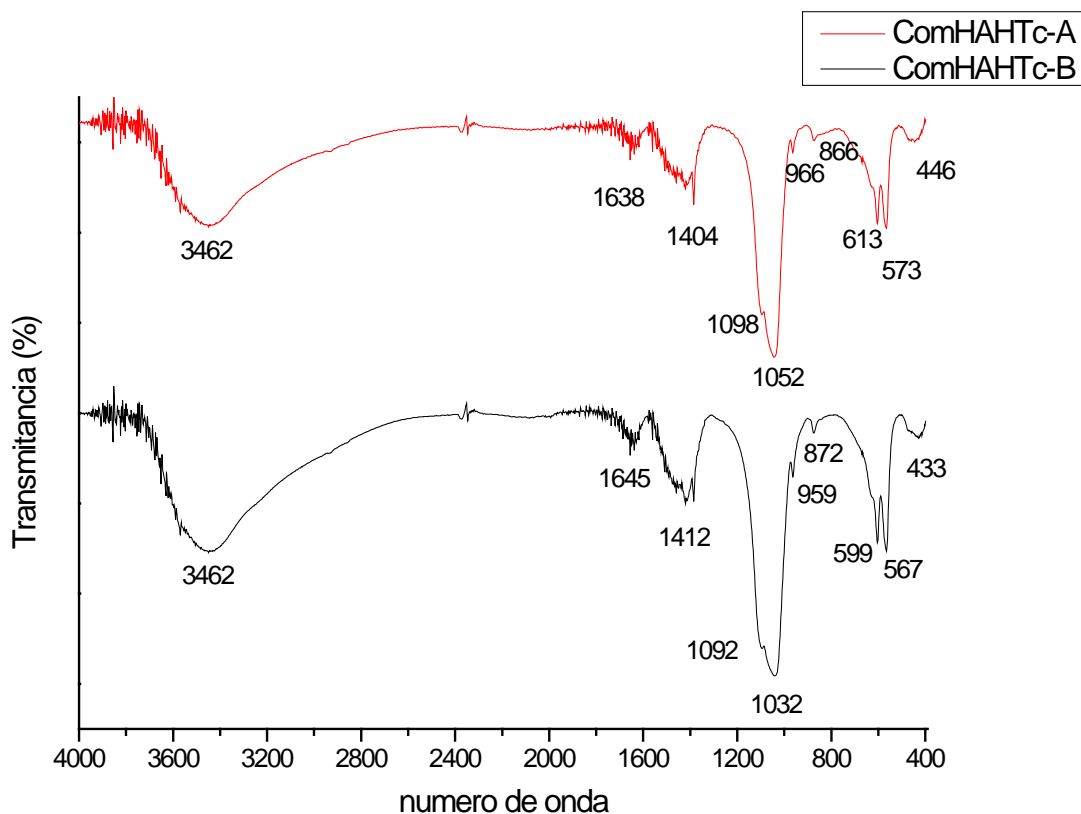


Figura 3.17. Espectros de infrarrojo de los compósitos calcinados a  $500^\circ\text{C}$  en un lapso de tiempo de 5 horas.

### 3.5.3 Textura

En la Figura 3.18 se presentan las isothermas de adsorción y desorción de los compósitos calcinados; ComHAHTc-A y ComHAHTc-B. El comportamiento de estas curvas corresponde a las del tipo IV, que como ya se mencionó anteriormente son característicos de compuestos mesoporosos. Para estas muestras la porosidad o forma de los poros es más heterogénea, como si fuera una mezcla de ciclos de histéresis del tipo A y B debido a la presencia de las tres fases cristalinas hidroxiapatita, hidrotalcita y los óxidos mixtos.

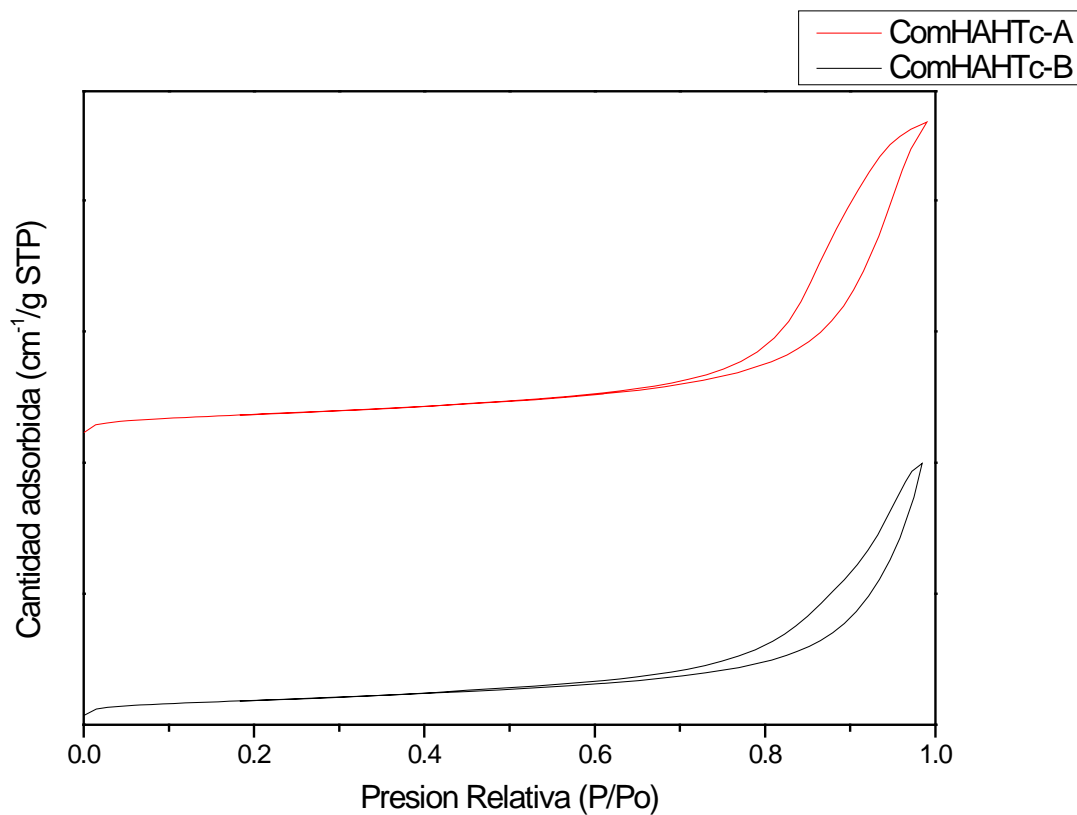


Figura 3.18. Isothermas de adsorción y desorción de los compósitos calcinados a 500°C en un lapso de tiempo de 5 horas.

En la Figura 3.19 se presentan las distribuciones de tamaño de poro de las muestras ComHAHTc-A y ComHAHTc-B. Se observa que en la muestra ComHAHTc-A la región de tamaño de poro, se encuentra en un intervalo de 40 a 300 Å. Mientras que

para la muestra ComHAHTc-B se determinan dos tamaños de poro, uno en un intervalo de 25-50 Å y el otro intervalo de tamaño de poro se encuentra en 50 a 350 Å.

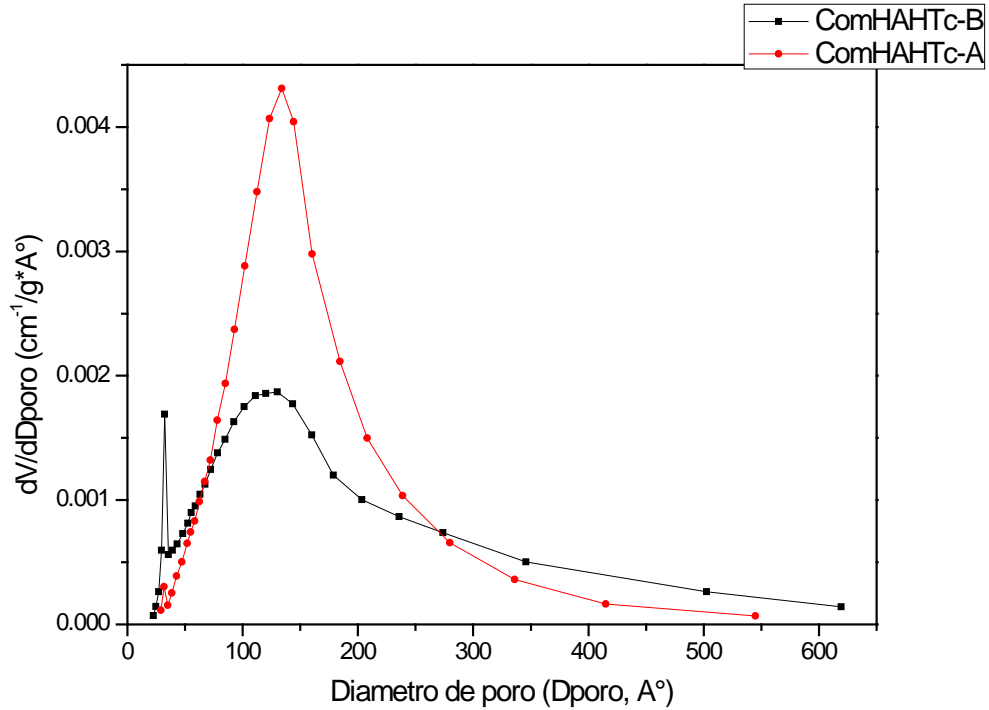


Figura 3.19. Distribución porosa de los compósitos calcinados a 500°C en un lapso de tiempo de 5 horas.

La superficie específica de ComHAHTc-A es de 117  $m^2/g$  mientras que ComHAHTc-B es de 96  $m^2/g$ . Con base a estos resultados se establece que el proceso A cuando se calcina la muestra provoca que el área específica aumente mientras que en el proceso B disminuye notoriamente.

## 3.6 Compósito tipo hidrotalcita-hidroxiapatita por regeneración de la hidrotalcita

### 3.6.1 Estructura

En la Figura 3.20 se presentan los patrones de difracción de los compósitos regenerados los cuales fueron marcados como ComHAHTcr-A y ComHAHTcr-B. Las dos muestras presentan dos fases cristalinas, la de hidroxiapatita y la de hidrotalcita, identificados por sus respectivos índices de Miller.

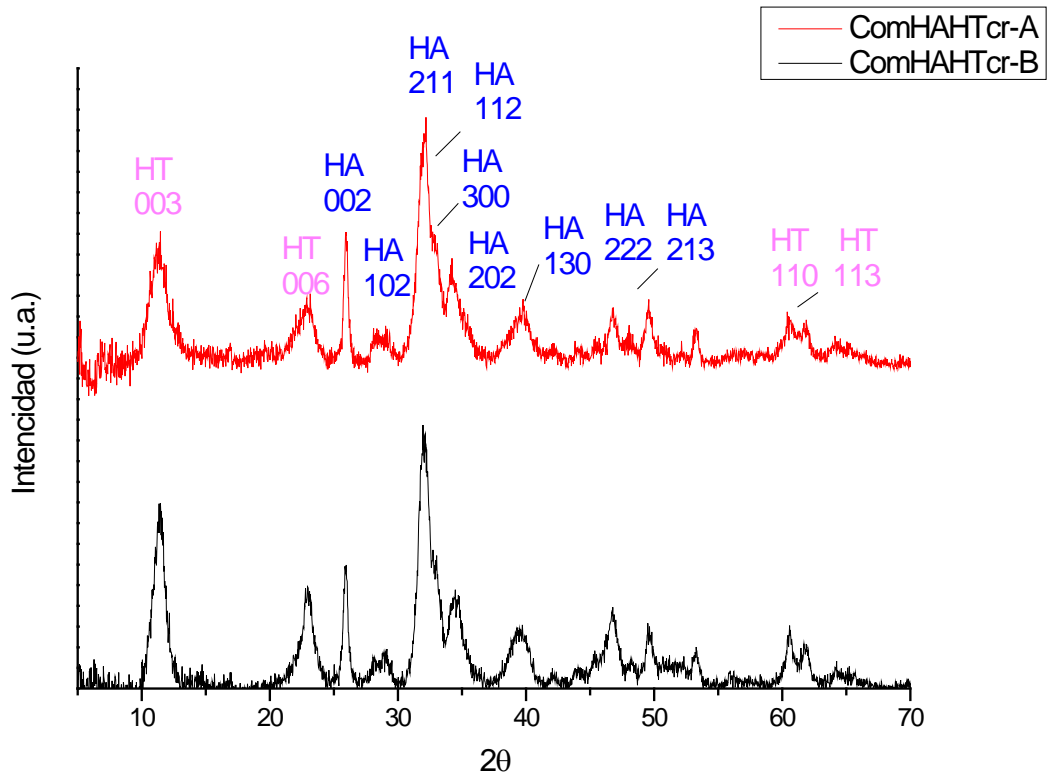


Figura 3.20. Patrón de difracción de las muestras regeneradas con NaOH

El empleo de ultrasonido favoreció la regeneración de la hidrotalcita en el compósito. Donde se encuentra en mayor concentración es en la muestra ComHAHTcr-B.

### 3.6.2 Especies/grupos funcionales

En la Figura 3.21 se presentan los espectros de infrarrojo de las muestras ComHAHTcr-A y ComHAHTcr.B, lo cual se observa las bandas características del fosfato 1045, 606, 559,566,  $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas de 3482 y 3476  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a una absorción de  $\text{OH}^-$  de la estructura de la hidrotalcita y la hidroxiapatita; la banda que aparece en 1645  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la flexión del grupo OH y las bandas en 1385, 1378, 872  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a  $\text{NO}_3^-$  que se encuentra en la región interlaminar de la hidrotalcita.

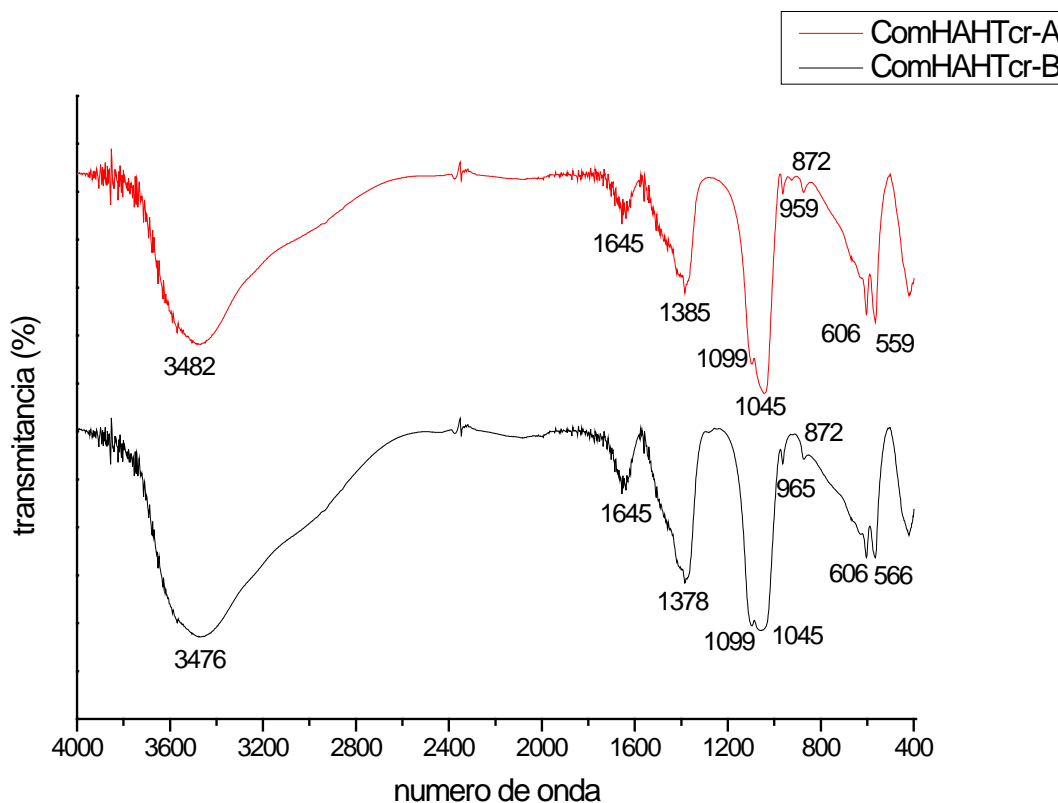


Figura 3.21. Espectro de infrarrojo de los compósitos Hidroxiapatita-hidrotalcita regenerada.

### 3.6.3 Textura

En la Figura 3.22 se presenta las isothermas de adsorción y desorción de los compósitos hidroxiapatita-hidrotalcita regenerada las cuales tienen como clave, las anteriormente indicadas, el comportamiento de la curva corresponde a una isoterma de adsorción del tipo IV al igual que las muestras anteriores. Los ciclos de histéresis son del tipo A y del tipo B ya que tiene una variedad de poros distintos. No obstante cabe recalcar que este comportamiento se debe a que se encuentra una gran cantidad de hidrotalcita que afecta la porosidad y morfología de la hidroxiapatita.

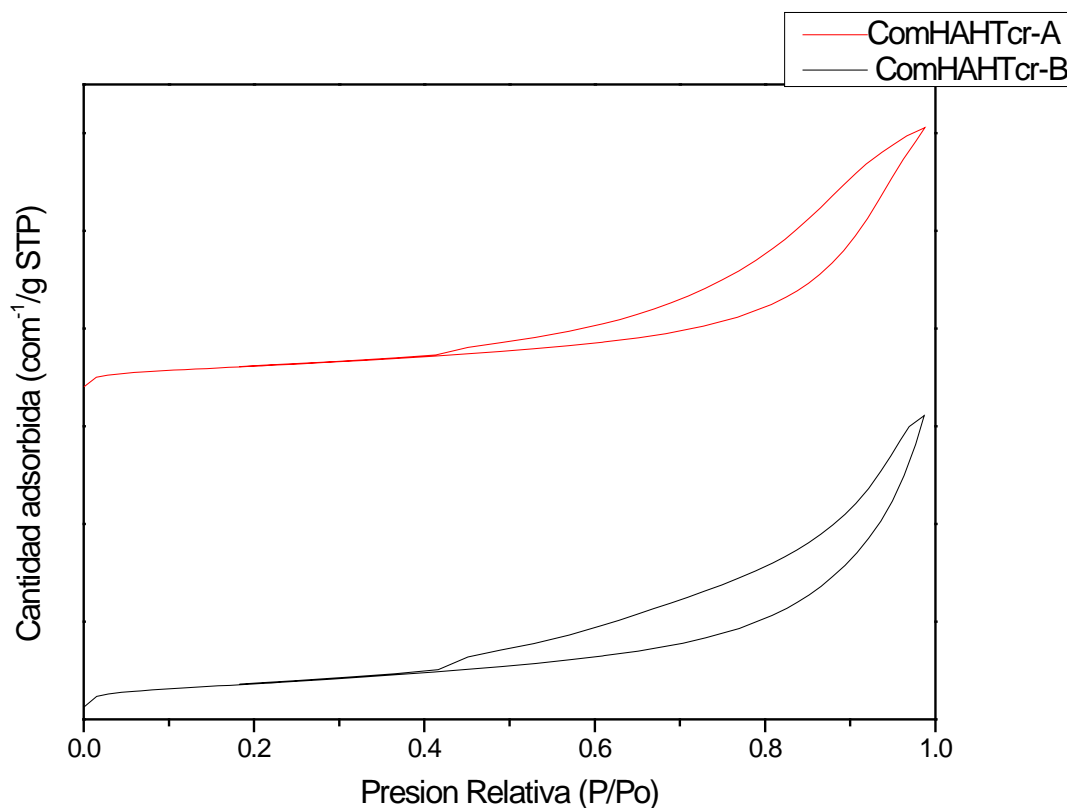


Figura 3.22 Isotherma de adsorción y desorción de los compósitos hidroxiapatita –hidrotalcita regenerada.

En la Figura 3.23 se presentan las distribuciones de tamaño de poro, en la muestra ComHAHTcr-A se encuentran dos tipos de tamaño de poro mayoritario uno que se encuentra en un intervalo de 30 a 40 Å y otro tamaño de poro de 40 a 200 Å y en el



caso de la muestra ComHAHTcr-B, se observa también el mismo intervalo de 30 – 40 Å del poro mayoritario y el otro intervalo de tamaño de poro se encuentra en 40 a 100 Å.

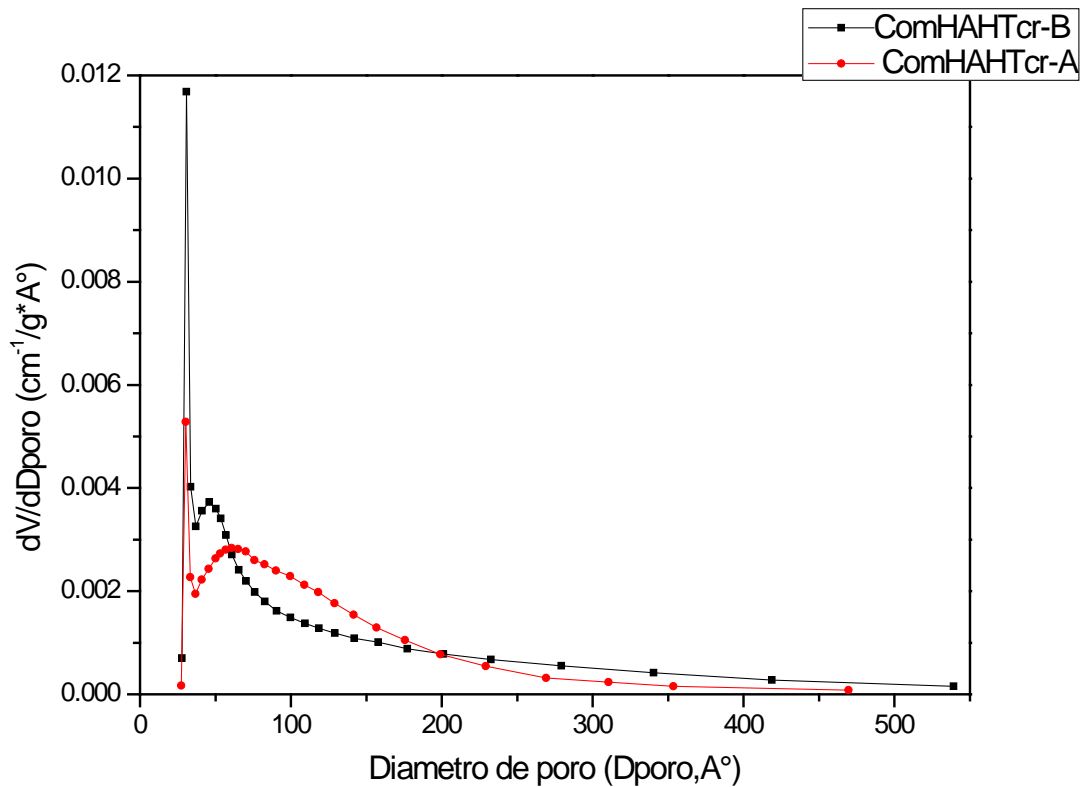


Figura 3.23. Distribución porosa de los compósitos hidroxapatita-hidrotalcita regenerada.

Para estas muestras el área superficial para ComHAHTcr-A es de  $104 \text{ m}^2/\text{g}$  y de la muestra ComHAHTcr-B es de  $127 \text{ m}^2/\text{g}$ . Este cambio se debe a que en el proceso A la muestra fue sintetizada simultáneamente y la HT se encuentra distribuida más homogéneamente en la hidroxapatita, mientras que en proceso B una gran parte de la HT queda en la superficie.

En la Tabla 1.6 se presentan algunas propiedades texturales de las muestras sintetizadas.

Tabla 1. Datos de texturas de las muestras sintetizadas.

Muestra	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{micro}$ (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro de poro (Å)	$V_{total}$ (cm <sup>3</sup> /g)
HA	104.5	2	158	0.500
HT	19.2	1.8	49.5	0.058
HTc	2	1.9	49.2	0.009
ComHAHT-A	116	5.3	93	0.471
ComHAHTc-A	117	14.6	140	0.560
ComHAHTcr-A	104.3	6.1	87	0.412
ComHAHT-B	188	12.9	101	0.584
ComHAHTc-B	96	6.4	144	0.451
ComHAHTcr-B	127	9.6	84	0.467

# Conclusiones

## **Síntesis de hidroxiapatita**

La síntesis de hidroxiapatita fue favorecida por ultrasonido y dio como resultado hidroxiapatita pura y cristalina.

## **Síntesis de hidrotalcita**

La síntesis del compuesto tipo hidrotalcita empleando ultrasonido favoreció al crecimiento de grano, la distribución de los iones metálicos y se obtiene un compuesto estable térmicamente y puro.

## **Compósitos**

La síntesis de los compósitos con los dos procesos propuestos y en donde se emplea irradiación con ultrasonido fue exitosa, se obtuvieron materiales con ambas fases y con propiedades texturales diversas.

La hidrotalcita adquiere una mayor resistencia térmica al estar combinada con la hidroxiapatita. Además, por sus características hidrofílicas y por el carácter básico que adquiere permite que la hidrotalcita se regenere automáticamente.

# REFERENCIAS

1. Anderson J.C., Alexander J.M., leaver K.D., Rawlings R.D., Ciencia de los materiales, 1ª Edición, Ed. Limusa, Mexico (1998).
2. Mangonon. P.L., Ciencia de Materiales: Selección y Diseño, Ed. Pearson Educación, México (2001).
3. Olanrewaju J., Newalkar B.L., Mancino C., Komarneni S.; Mater. Lett., 45 (2000) 307.
4. Rivera J.A., Compósitos de hidroxiapatita e hidrotalcita, tesis de maestria, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, posgrado en Ciencias Químicas, Mexico (2007).
5. Bonfield W., Wang M., Tanner K.E.; Acta Meter. 46 (1998) 2509.
6. Verduch A. G. Origen y composición de las arcillas cerámicas, Instituto de Cerámica y Vidrio.
7. Domínguez J.M., Las Arcillas: El Barro Noble; SEP, CONACyT, México (1992).
8. Allmann, R.; "The cristal structure of pyroaurite", Acta Crystallographica Section B, 24(1968) 972-977.
9. Cavani F., Trifiro E., Vaccari A., Catal. Today, 11 (1991) 173.
10. Drezdron M.A., Inorg. Chem., (1988) 4628.
11. Miyata S. and Kumura T., Chem. Let., (1973) 843
12. Alhmann R., Chimia, 24 (1970) 99.
13. Gastuche M.C., Brown G., Mortland M., Clay Miner., 7 (1967) 177
14. Mascolo G., Marino O., Miner. Mag., 43 (1980) 619.
15. Rivera J.A., Fetter G., Bosch P.; Micropor. Mesopor. Mater., 89 (2006) 306.
16. Brinker C. J., Scherer G. W., "Sol-Gel Science". *Academic Press*, Boston USA., (1990.)
17. Otero Arean C; Penarroya Mentrut M.; López López A. J.; Parra J. B. High surface area nickel aluminate spinels prepared by a sol-gel method". *Colloids and Surfaces A, Physicochem. Eng. Aspects* 180 (3) 253-258 (2001).
18. Driessens F.C.M., Verbeeck R.M.H., *Biomaterials*, CRC Press, Florida (2008).
19. Kay M.I., Young R.A., Posner A.S., *Naturte*, 204 (1964) 1050.
20. Fernigrini P., Cámara O.R., Oliva F. Y., Síntesis y caracterización de distintas apatitas. Su utilización como biomaterial, 2do Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales, Posadas, Misiones, Argentina, del 16 - 17 octubre de 2008.
21. Suchanek, W. L., Lencka, M. M., Riman. R. E. Hydrothermal synthesis of ceramic Materials. In: Palmer, D A., Fernández, R and Harvey, A. H. (Ed). *Aqueous System at Elevated Temperatures and Pressures: Physical Chemistry in water, Steam and Hydrothermal Solutions*, Ed. *Academic Press*. Elsevier, 2004.

22. Hayek E., Newesely H., Pentacalciummonohydroxyorthophosphate, *Inorg. Synt.*, 7 (1963) 63.
23. Osaka A., Miura Y., Takeuchi K., Asada M., Takahashi K., Calcium hydroxyapatite prepared from calcium hydroxide and orthophosphoric acid., *J. Mater. Sci. Mat. Med.*, 2 (1991) 51.
24. Guzmán C., Síntesis y Caracterización de Hidroxiapatita por Medio de Vía Humeda, Tesis de Maestría Maestría, UNAM, Mexico D.F. 2004
25. Fetter, G., Hernández, F., Maubert, M., Lara, V.H. y Bosch, (1997). Microwave irradiation effect on hydroxylapatite synthesis, *J. Porous Mater.* 4, 27-30.
26. Rivera, J.A., Fetter, G. y Bosch, P. (2006). Microwave power effect on hydroxylapatite synthesis. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 89, 306-314.
27. Kohsuke M., Takayoshi H., Tomoo M., Kohki E., Kiyotomi K., *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 11460.
28. Elazarifi N., Chaoui M. A., Ouassouli A.E., Ezzamarty A., Travert A., Leglise J., de Ménorval L.C., Moreau C., *Catal. Today*, 98 (2004) 161.
29. Ichihara J., Yamaguchi S., Nomoto T., Nakayama H., Iteya K., Naitoh N., Sasaki Y., *Tetrahedron Lett.*, 43 (2002) 8231.
30. Wakamura M., Hashimoto K., Watanabe T., *Langmuir*, 19 (2003) 3428.
31. Smahi A., Solhy A., Badaoui H. E., Amoukal A., Tikad A., Maizi M., Sebti S., *Appl. Catal.*, 250 (2003) 151.
32. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1938) 309.
33. Bish D. L., y Brindley G. W., *American Mineralogist*, 62 (1977) 5-6, 458.
34. Di Cosimo, I., Díez, V.K, Xu, M., Iglesia, E., Apesteguía, C.R., *J. Catal.*, 178 (1998) 499.
35. Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., Principles, Methodology and Applications, Academic Press, San Diego, (1999).
36. Liu J., Li K., Wang H., Zhu M., Yan H.; *Chem. Phys. Lett.*, 396 (2004) 429.
37. Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., Principles, Methodology and Applications, Academic Press, San Diego, (1999)
38. Gregg S.J., Sing K.S.W., Adsorption Surface Area and Porosity, Second Edition, Academic Press, London, (1982).