

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS
NANOESTRUCTURADOS DE TITANATO DE BARIO E
HIDROXIAPATITA.

TRABAJO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE FÍSICA

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

NANCY GABRIELA CHICANGO ARCOS
nancygabriela_1993@hotmail.com

Directora: Gema González Vázquez, PH.D.
gemagonz@gmail.com

Codirector: César Augusto Costa Vera, PH.D.
cesar.costa@epn.edu.ec

QUITO, JULIO 2019

DECLARACIÓN

Yo, Nancy Gabriela Chicango Arcos, declaro bajo juramento que el trabajo aquí escrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración cedo mis derechos de propiedad intelectual, correspondientes a este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su reglamento y por la normativa institucional vigente.

Nancy Gabriela Chicango Arcos

CERTIFICACIÓN

Certificamos que el presente trabajo fue desarrollado por Nancy Gabriela Chicango Arcos, bajo nuestra supervisión.

Gema Gonzalez Vázquez, Ph.D.
Directora del Proyecto

César Costa Vera, Ph.D.
Codirector del Proyecto

AGRADECIMIENTOS

Agradezco principalmente a la Dra. Gema Gonzales por sus enseñanzas y apoyo durante la realización de este proyecto. A mis profesores Dr. César Costa, Dr. Luis Lascano y Dra. María José Benítez por la colaboración prestada en los laboratorios y por los conocimientos compartidos. Al Ing. Iván Chango por su asistencia en el CIAP, y a todos los diferentes colaboradores de los laboratorios que nos prestaron su ayuda.

A mis padres, Nancy y Edwin, por el apoyo económico y moral, la confianza y el amor brindado durante toda mi vida. A mi hermano, Pablo, y mis sobrinos, Keyler y Juan Pablo, por alegrar mis días durante esta dura travesía. A mi tía Susi y mi prima María José por abrirme las puertas de su casa y estar siempre presentes con su cuidado y compañía y a toda mi familia que estuvo junto a mi dándome ánimos para no desistir.

A mis amigos y compañeros, Albita, Erika, Fernando, Ernesto, Orlando, Santiago, entre otros, quienes fueron una parte importante durante el transcurso en la universidad, que con su ayuda, su apoyo y su alegría hicieron mejores los momentos compartidos. A John, por su gran ayuda y compañía en el desarrollo de este proyecto. A mi mejor amigo, Stalin, quien ha estado en mis mejores y peores momentos, brindándome siempre su amistad y sus consejos.

DEDICATORIA

A mis padres, Nancy y Edwin, por todo el apoyo, por sus consejos y sus enseñanzas. A mi tía Susi y su hija María José por su cuidado y compañía durante estos años de estudio.

Índice general

Índice de Figuras	VII
Índice de Tablas	IX
Resumen	XI
Abstract	XII
1. Introducción	1
1.0.1. Objetivo General	3
1.0.2. Objetivos Específicos	3
2. Fundamento Teórico	4
2.1. Biomateriales	4
2.1.1. Características de los Biomateriales	4
2.1.2. Aplicaciones de los Biomateriales	5
2.2. Hidroxiapatita (HAp)	6
2.2.1. Estructura	6
2.2.2. Propiedades y Aplicaciones	7
2.3. Titanato de Bario (TB)	9
2.3.1. Estructura	9
2.3.2. Propiedades Eléctricas	10
2.3.3. Aplicaciones	11
2.4. Quitosano	11
2.4.1. Estructura y Propiedades	11
2.4.2. Aplicaciones	12
2.5. Técnicas de Caracterización	13
2.5.1. Microscopía Electrónica de Barrido con Análisis Elemental	13
2.5.2. Microscopía Electrónica de Transmisión	14
2.5.3. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier	14
2.5.4. Difracción de Rayos X	15
2.5.5. Espectroscopía de Fotoluminiscencia	16
2.5.6. Espectroscopía de Impedancia Compleja	17

3. Metodología	18
3.1. Síntesis de Membranas Nanoestructuradas	18
3.1.1. Membrana de Quitosano	19
3.1.2. Membrana de Quitosano y TB	19
3.1.3. Membranas de Quitosano e HAp y Membranas de Quitosano, TB e HAp	20
3.2. Nanoestructuras Tipo <i>Core-Shell</i>	22
3.3. Discos Compactos Nanoestructurados de TB-HAp	23
3.4. Discos Compactos Microestructurados de HAp-TB	24
3.5. Caracterización Elemental y Estructural	24
3.5.1. Microscopía Electrónica de Barrido y Análisis Elemental (SEM-EDS)	24
3.5.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	25
3.5.3. Espectroscopía de Transmisión de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)	25
3.5.4. Difracción de Rayos X (DRX)	25
3.6. Caracterización Óptica	26
3.7. Caracterización Eléctrica	27
4. Resultados y Discusión	28
4.1. Caracterización Estructural y Elemental	28
4.1.1. Membranas Nanoestructuradas	28
4.1.2. Nanoestructuras tipo <i>Core-Shell</i>	34
4.1.3. Discos Compactos Nanoestructurados	38
4.1.4. Discos Compactos Microestructurados	41
4.2. Caracterización Óptica	47
4.2.1. Membranas Nanoestructuradas	47
4.2.2. Nanoestructuras Tipo <i>Core-Shell</i>	48
4.2.3. Discos Compactos Nanoestructurados	49
4.2.4. Discos Compactos Microestructurados	50
4.2.5. Comparación de fotoluminiscencia entre las diferentes estructuras . .	51
4.3. Caracterización Eléctrica	53
4.3.1. Membranas Nanoestructuradas	53
4.3.2. Nanoestructuras Tipo <i>Core-Shell</i>	55
4.3.3. Discos Compactos Nanoestructurados	57
4.3.4. Discos Compactos Microestructurados	60
5. Conclusiones y Recomendaciones	62
5.1. Conclusiones	62
5.2. Recomendaciones	64
Bibliografía	64

A. Base de Datos para el Análisis DRX	73
A.1. Hidroxiapatita (HAp)	73
A.2. Titanato de Bario (TB)	77
A.3. Quitosano	81
A.4. Óxido de Fosfato de Calcio $Ca_3(PO_4)_2$	83
A.5. Fosfato de Calcio	85
A.6. Fosfato de Calcio (2)	88
A.7. Fosfato de Calcio (3)	91
A.8. Óxido de Fosfato de Calcio	93
A.9. Óxido de Titanio Bario y Calcio	95
A.10. Óxido de Fosfato de Calcio (2)	97

Índice de figuras

2.1. Esquema de la estructura cristalina de la HAp (imagen tomada y modificada de [20]).	7
2.2. Fases que presenta la red cristalina del $BaTiO_3$ con su respectiva temperatura de transición de fase (Imagen tomada y modificada de [25]).	10
2.3. Esquema de la estructura del quitosano (Imagen tomada de [36]).	12
2.4. Diagrama del fenómeno de la fotoluminiscencia.	16
3.1. Esquema del proceso de deposición de HAP asistida por campo eléctrico en las membranas.	21
3.2. Esquema del montaje para el proceso de pirólisis.	22
4.1. Micrografías SEM, análisis EDS y distribución de tamaños de diámetro de las membranas nanoestructuradas de: a-b) quitosano, c-d) quitosano-HAp, e-f) quitosano-TB, g-h) quitosano-TB-HAp.	30
4.2. Espectros FTIR de las membranas nanoestructuradas.	31
4.3. Difractogramas de DRX para las membranas nanoestructuradas de: a) quitosano, b) quitosano-HAp, c) quitosano-TB y d) quitosano-TB-HAp.	33
4.4. Análisis para la nanoestructura <i>core-shell</i> de quitosano-HAp: a) SEM, b) EDS, c) TEM y SAED, y distribución de tamaño de partículas observadas en d) SEM y e) TEM.	34
4.5. Análisis para la nanoestructura <i>core-shell</i> de quitosano-TB: a) SEM, b) EDS, c) distribución de tamaño de partículas observadas SEM, d) TEM y SAED, distribución de tamaño de: e) envoltura (<i>shell</i>) y f) núcleo (<i>core</i>) observados en TEM.	35
4.6. Análisis para la nanoestructura <i>core-shell</i> de quitosano-TB-HAp: a) SEM, b) EDS, c) distribución de tamaño de partículas observadas SEM, d) TEM y SAED, distribución de tamaño de: e) envoltura (<i>shell</i>) y f) núcleo (<i>core</i>) observados en TEM.	36
4.7. Espectros FTIR de las nanoestructuras tipo <i>core-shell</i>	37
4.8. Análisis SEM y EDS para los discos compactos nanoestructurados con proporciones de HAp/TB: a) 10/90, b) 30/70, c) 50/50, d) 70/30 y e) 90/10.	39
4.9. Espectros FTIR de los discos compactos nanoestructurados sin calcinar.	40
4.10. Análisis SEM, EDS e histogramas para los discos compactos microestructurados de: a) 100 % HAp, b) 90/10 HAp/TB y c) 100 % TB.	42
4.11. Espectros FTIR de los discos compactos microestructurados.	43

4.12. Difractogramas de rayos X con sus respectivos patrones para los discos compactos microestructurados con los porcentajes en peso de: a) 100 % HAp, b) 90/10, c) 70/30, d) 50/50, e) 30/70, f) 10/90 HAp/TB y g) 100 % TB.	44
4.13. Espectro de luminiscencia de las membranas nanoestructuradas.	47
4.14. Espectros de luminiscencia de las nanoestructuras tipo <i>core-shell</i>	48
4.15. Espectro de luminiscencia de los discos compactos nanoestructurados: a) sin calcinar y b) calcinados a 400°C.	49
4.16. Espectro de luminiscencia de los discos compactos microestructurados.	51
4.17. Comparación de los espectro de luminiscencia de: a) membranas, <i>core-shell</i> y discos nanoestructurados de 100 % HAp y 100 % TB y b) discos nano y microestructurados de 100 % HAp y 100 % TB.	52
4.18. a) Impedancia y b) conductividad de las membranas nanoestructuradas.	54
4.19. a) Capacitancia y b) constante dieléctrica relativa de las membranas nanoestructuradas.	55
4.20. a) Impedancia y b) conductividad de las nanoestructuras tipo <i>core-shell</i>	56
4.21. a) Capacitancia y b) constante dieléctrica relativa de las nanoestructuras tipo <i>core-shell</i>	56
4.22. a) Impedancia y b) conductividad de los discos nanoestructurados sin calcinar, c) impedancia y d) conductividad de los discos nanoestructurados calcinados a 400°C.	58
4.23. a) Capacitancia y b) constante dieléctrica relativa de los discos nanoestructurados sin calcinar, c) capacitancia y d) constante dieléctrica relativa de los discos nanoestructurados calcinados a 400°C.	59
4.24. a) Impedancia y b) conductividad de los discos compactos microestructurados sinterizados a 1250°C.	60
4.25. a) Capacitancia y b) constante dieléctrica de los discos compactos microestructurados sinterizados a 1250°C	61

Índice de tablas

3.1. Reactivos para las soluciones de SBF.	20
4.1. Resultados cuantitativos de EDS para las membranas nanoestructuradas. . .	31
4.2. Picos de los difractogramas DRX para las membranas nanoestructuradas. .	33
4.3. Resultados cuantitativos de EDS para las nanoestructuras <i>core-shell</i>	37
4.4. Resumen de los resultados EDS y DRX para los discos microestructurados .	46
4.5. Resultados cuantitativos de fotoluminiscencia para los discos compactos na- noestructurados sin calcinar y calcinados a $400^{\circ}C$	50
4.6. Resultados cuantitativos de fotoluminiscencia para los discos compactos mi- croestructurados sinterizados a $1250^{\circ}C$	51
4.7. Resultados cuantitativos de fotoluminiscencia para las diferentes estructuras.	53

Resumen

El interés por obtener materiales con nuevas propiedades es en la actualidad un tema que está en auge. Por tal motivo el presente trabajo busca realizar una contribución a estos temas de actualidad sintetizando estructuras de titanato de bario (TB) e hidroxiapatita (HAp), materiales que poseen propiedades interesantes como la biocompatibilidad, osteoconducción y propiedades ópticas y eléctricas que permiten su aplicación, principalmente, en el área biomédica.

En el presente trabajo se sintetizaron diferentes estructuras en sistemas TB-HAp, con el fin de estudiar el cambio en las propiedades para los diferentes tipos de arquitecturas diseñadas. Por lo cual se prepararon sistemas tipo *core-shell*, membranas y discos compactos. A estos sistemas se les realizó la caracterización estructural, óptica y eléctrica y al final se compararon los resultados entre cada estructura.

El análisis estructural nos dio información de la morfología, composición, cristalinidad y tamaño de partícula de cada sistema, indicando si es una nano o microestructura. La caracterización óptica se la realizó mediante fotoluminiscencia, en la cual las membranas nanoestructuradas dieron una respuesta más favorable ya que se usó una matriz de quitosano y esto contribuyó a la luminiscencia, con lo cual se abren varias posibilidades de aplicaciones en diferentes campos, tanto en biomedicina como en dispositivos electrónicos. Por otro lado, el análisis eléctrico se lo hizo mediante espectroscopía de impedancia compleja, en donde se observaron resultados relevantes en los discos compactos. Las diferentes temperaturas a las que fueron sometidos los discos causaron cambios en la constante dieléctrica relativa, llegando a obtener valores muy altos para esta.

Abstract

The searching for materials with new properties is a topic in ascendant these days. Is for that reason that this works aims to contribute in this trendy topics by means of synthesis of barium titanate (TB) and hydroxyapatite (HAp) structures, materials which had interesting properties such as biocompatibility, osteoconduction and optical and electric properties which lead to applications, mainly in the biomedical branch.

In this work, it has been synthesized different structures in TB-HAp systems in order to study the change in properties for the different designed architectures. For this reason, it has been prepared core-shell systems, membranes and compact discs. It was designed a structural, optical and electrical characterization for these systems and these results were compared between all these structures.

The structural analysis gave information about the morphology, composition, crystallinity and size of the particles for each system which indicated whether it was a nano-structure or a micro-structure. The optical characterization was done by photoluminescence, in this analysis, nanostructured membranes showed a more accurate response because it was synthesized with a chitosan matrix and this contributed to the photoluminescence of the sample, this opens up multiple possibilities of applications in different fields from design of electronic devices to applications in biomedicine. On the other hand, the electric analysis was done by means of complex impedance spectroscopy where the relevant results were observed in compact discs structures. The temperatures of the synthesis of the discs caused changes in the relative dielectric constant, obtaining high values of this constant.

Capítulo 1

Introducción

En los últimos años la nanobiotecnología ha experimentado un marcado crecimiento en términos de productos innovadores y varias aplicaciones; en este contexto, los nanobiomateriales juegan un papel sumamente importante en biomedicina ya que son capaces de interactuar estrechamente con los procesos biológicos, sin provocar reacciones adversas en el organismo [1]. De estos materiales se destacan la hidroxiapatita (HAp) y el titanio de bario (TB) que por sus interesantes propiedades, han sido estudiados y aplicados en el área biomédica desde hace varias décadas. Estudios más recientes han demostrado que los compuestos cerámicos resultantes de su combinación cuentan con propiedades bioactivas y electromecánicas [2].

Esta investigación tiene como principal propósito estudiar y desarrollar nuevos materiales que posean aplicaciones en biomedicina. En concreto, se tiene como finalidad sintetizar nanocompuestos basados en titanato de bario e hidroxiapatita. Los nanocompuestos sintetizados fueron de tres diferentes tipos de nanoestructuras: 1) membranas con nanopartículas (NPs) en una matriz de quitosano, 2) nanoestructuras *core-shell* y 3) discos compactos, esperando así, que mediante su combinación, mejoren sus propiedades y se potencie la aplicabilidad de estos nanocompuestos.

La HAp es un biomineral que ha generado gran interés en los investigadores debido a que presenta propiedades importantes como: biocompatibilidad, no toxicidad, bioactividad, osteoconducción, entre otras [3]. Estas propiedades lo hacen un material con potenciales aplicaciones en biomedicina, por ejemplo en: ingeniería de tejidos óseos, recubrimientos bioactivos, recubrimiento de tejidos blandos, portadores de fármacos, proteínas y genes. Cabe destacar su posible uso en el direccionamiento celular, etiquetado de fluorescencia,

materiales de imagen y diagnóstico, ya que se ha observado que posee propiedades de luminiscencia [4].

El TB es un material cerámico tipo perovskita, el cual posee una vasta aplicación en dispositivos eléctricos y electrónicos debido a sus propiedades dieléctricas, ferroeléctricas, piezoeléctricas y características ópticas no lineales. Además, el TB es un biomaterial con un alto potencial en las áreas de biomedicina, especialmente aplicado para la regeneración ósea, en donde se ha observado que presenta una gran biocompatibilidad y ha permitido el crecimiento y restauración ósea [5, 6].

Explorando las posibilidades de obtener compuestos con nuevas propiedades, se han sintetizado sistemas de TB-HAp para estudiar sus propiedades ópticas y eléctricas con el fin de vislumbrar sus potenciales aplicaciones en el campo de biomedicina (debido a la alta biocompatibilidad de los compuestos), pero también en otros campos [7, 8]. El tamaño y la dimensionalidad juegan también un papel importante y muy poco estudiado comparativamente para un mismo sistema, por lo cual en este trabajo se han diseñado sistemas en *core-shell* (0D), membranas (2D) y discos compactos (3D) , con el fin de observar el cambio en las propiedades eléctricas y ópticas [1, 9].

En este trabajo se han sintetizado los tres sistemas nanoestructurados antes mencionados, a los cuales se les realizó un análisis estructural y elemental, además de estudiar las propiedades eléctricas y de luminiscencia para analizar posibles aplicaciones biomédicas.

El trabajo está dividido en 5 capítulos. El Capítulo 1 es una breve introducción a los principales compuestos que se utilizaron y una revisión a los trabajos que se han realizado hasta la actualidad. Los siguientes capítulos están organizados de la siguiente manera:

En el Capítulo 2 se desarrolla el fundamento teórico, donde se describe la estructura, propiedades y aplicaciones de los compuestos utilizados, y se hace un resumen sobre los principios de funcionamiento que rigen a las técnicas utilizadas para la caracterización de las muestras, como fueron: microscopía electrónica de barrido con análisis elemental (SEM-EDS), microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía de impedancia compleja y espectroscopía de luminiscencia.

El Capítulo 3, detalla los métodos utilizados para la síntesis de los diferentes sistemas nanoestructurados, los equipos usados, la preparación de las muestras para cada una de las caracterizaciones y cómo se llevan a cabo.

La presentación de los resultados y sus análisis se realiza en la sección de Resultados y discusión, Capítulo 4, y en el Capítulo 5 se presentan las conclusiones y recomendaciones que servirán de ayuda para nuevas investigaciones.

1.0.1. Objetivo General

Sintetizar sistemas nanoestructurados basados en TB e HAp, y estudiar cómo la arquitectura y la composición afecta las propiedades eléctricas y de luminiscencia.

1.0.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar membranas nanoestructuradas de quitosano con y sin titanato de bario.
- Sintetizar membranas de quitosano con titanato de bario e hidroxiapatita depositada mediante método electrolítico.
- Sintetizar sistemas nanoestructurados tipo *core-shell* de titanato de bario e hidroxiapatita.
- Sintetizar nanoestructuras y microestructuras de titanato de bario e hidroxiapatita en forma de discos compactos.
- Caracterizar la estructura los sistemas obtenidos.
- Caracterizar las propiedades eléctricas y de luminiscencia.

Capítulo 2

Fundamento Teórico

2.1. Biomateriales

Los biomateriales son sustancias que tienen como objetivo reemplazar una parte o alguna función de nuestro organismo, de tal forma que no ocasionen reacciones adversas o daños al mismo. Se pueden clasificar de diversas formas: según su composición química, en biometales, biopolímeros, biocerámicos, biocompuestos y semiconductores; según su origen, en naturales y sintéticos [10].

2.1.1. Características de los Biomateriales

Los biomateriales deben cumplir ciertas condiciones iniciales que son: ser biológicamente aceptables y asegurar un tiempo determinado de vida media. Los factores decisivos para la evaluación de un biomaterial es su biocompatibilidad y su duración, ya que deben producir un grado mínimo de rechazo en el cuerpo humano, y deben ser resistentes a la corrosión producida por los fluidos corporales que son altamente corrosivos. Otro aspecto a tomar en cuenta son las propiedades mecánicas, que son de suma importancia en la selección de materiales usados para prótesis, debido a que el movimiento ejerce fuerzas significativas sobre las prótesis y también producen su desgaste, lo que genera partículas de desecho que pueden causar inflamación y dolor [10].

Además de las características antes mencionadas, otro aspecto importante que es necesario considerar en la selección de biomateriales es que sus componentes sean ligeros, relativamente económicos, reproducibles y que sus propiedades se mantengan a través del tiempo [10, 11].

Por tales motivos, existe un gran interés en la comunidad científica por desarrollar o encontrar biomateriales que cumplan estas características y poder mejorar las aplicaciones.

2.1.2. Aplicaciones de los Biomateriales

Los biomateriales se están utilizando para aplicaciones médicas desde hace mucho tiempo. Sin embargo, en las últimas décadas se ha logrado un visible crecimiento en el área de los biomateriales y su utilidad en la industria de la salud debido al progreso de la tecnología [12].

A lo largo del tiempo, y con la extensa investigación sobre biomateriales, se ha observado su importante papel en el campo médico, especialmente en aplicaciones de ingeniería de tejidos y administración de fármacos. Han pasado tres generaciones de biomateriales, las cuales se han caracterizado por el empleo de materiales biotolerables, tales como el acero inoxidable, las aleaciones de CoCr y el polimetilmetacrilato; el uso de materiales que tengan poco rechazo en el organismo, menor número de efectos secundarios y mayor durabilidad como por ejemplo: vidrios bioactivos de silicio, hidroxiapatita, polímeros y materiales compuestos que tienen aplicaciones ortopédicas y dentales; y biomateriales que estimulan una respuesta celular específica para la reparación o regeneración de tejidos vivos, con aplicaciones como implantes quirúrgicos, dosificación de fármacos, reparación o reemplazo de tejido conectivo duro del esqueleto entre otros.

Actualmente, se encuentra en auge los biomateriales de cuarta generación que nos aproximan cada vez más a la síntesis de materiales que no únicamente se adaptan al cuerpo humano, sino que lo imitan considerablemente. Su estudio se centra principalmente en dos campos, la biométrica y la nanomedicina [13]. La nanotecnología ha hecho posible mejorar propiedades de los dispositivos basados en biomateriales y los sistemas de administración de medicamentos ya que, a nanoescala, se puede imitar la matriz extracelular nativa para lograr un microentorno adecuado. Sin embargo, el diseño de biomateriales para la regeneración de tejidos complejos y la administración de fármacos dirigidos y/o controlados es un gran desafío en el campo de la medicina [12].

Dentro de los biomateriales tenemos a la hidroxiapatita, el titanato de bario y el quitosano. Los dos primeros son materiales biocerámicos y son de interés ya que tienen un alto punto de fusión, una baja conductividad térmica y eléctrica y además los cerámi-

cos se consideran resistentes al desgaste. Sus principales aplicaciones están en el sistema óseo, como implantes y recubrimientos en prótesis articulares y, en los últimos estudios se ha considerado el uso en biomagen y como biomarcadores dependiendo de su señal de luminiscencia [14, 15]. Por otro lado, tenemos el quitosano, que es un biopolímero que se caracteriza por ser biodegradable y natural, el cual se obtiene por modificación química de la quitina y es usado especialmente en la ingeniería de tejidos [16].

2.2. Hidroxiapatita (HAp)

Los fosfatos de calcio comprenden el mayor grupo de biominerales en animales vertebrados. La estructura de estos biominerales generalmente puede ser una de varios compuestos modelo. El compuesto biológicamente más importante es la hidroxiapatita de fórmula $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, que posee una composición química muy similar a la del hueso y tejido duro en mamíferos. La sinergia estructural entre HAp y sustratos orgánicos determina las propiedades elásticas y mecánicas únicas de los tejidos duros. La HAp presenta características de biocompatibilidad, bioactividad, estabilidad química, no toxicidad y osteoconducción; estas propiedades hacen al material muy práctico para usos médicos [3, 17].

2.2.1. Estructura

La HAp es un compuesto cristalino integrado por tres moléculas de fosfato de calcio y una molécula de hidróxido de calcio, tiene una relación molar de Ca/P de 1,67 y presenta estructuras cristalinas monoclinicas o hexagonales [18, 19]. La forma monoclinica de HAp es la forma más ordenada y la más estable termodinámicamente, el grupo espacial para HAp estequiométrico es $P2_1/b$, y la celda unitaria monoclinica tiene parámetros $a = 9,421 \text{ \AA}$, $b = 2a$, $c = 6,881 \text{ \AA}$ y $\gamma = 120^\circ$.

La forma cristalina hexagonal de la HAp que se encuentra con más frecuencia, presenta simetría del grupo espacial $P6_3/m$, con los parámetros de red de $a = b = 9,432 \text{ \AA}$, $c = 6,881 \text{ \AA}$ y $\gamma = 120^\circ$ [17]. Su celda unitaria contiene Ca , PO_4 , y OH que se agrupan estrechamente como se observa en la figura 2.1. La estructura consiste en una serie de tetraedros de PO_4 mantenidos juntos por iones de Ca intercalados entre ellos. Los iones Ca se ubican en dos sitios marcadamente diferentes, un conjunto de 4 iones de Ca^{2+} ($Ca I$) forman un anillo de 6 miembros, en cuyo centro se encuentra el ión OH , se ubican en columnas paralelas a el eje c en $z = 0$ y $z = 1/2$, los 6 iones de Ca^{2+} restantes ($Ca II$) forman 2 conjuntos de triángulos en $z = 1/4$ y $3/4$ relacionados por los ejes de 6 hélices a

lo largo del eje c [20].

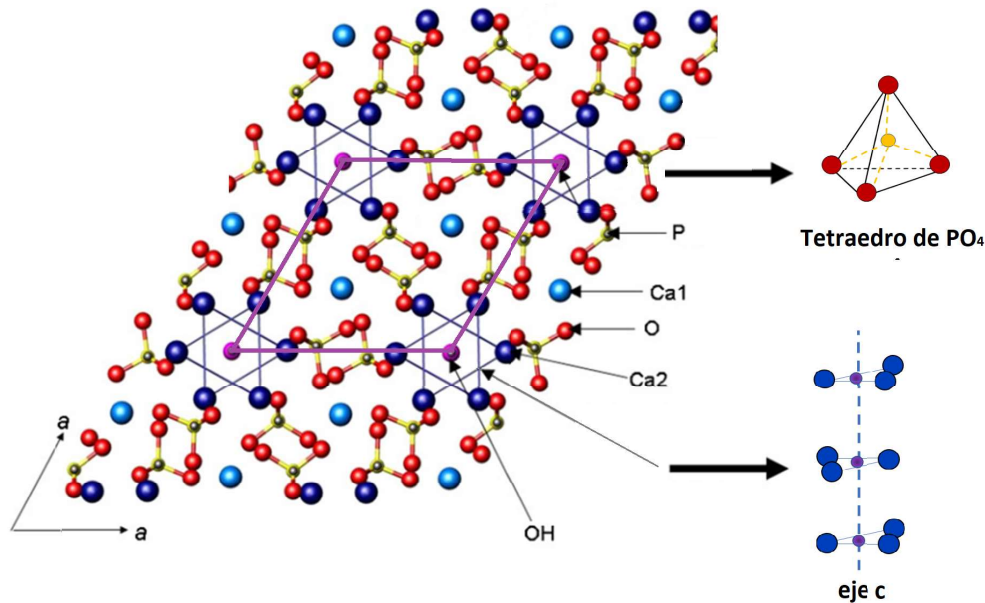


Figura 2.1: Esquema de la estructura cristalina de la HAp (imagen tomada y modificada de [20]).

2.2.2. Propiedades y Aplicaciones

Los materiales de HAp han atraído un gran interés debido a que se aplican ampliamente como materiales biomédicos, como rellenos óseos, andamios de ingeniería de tejidos óseos, recubrimientos bioactivos, reparaciones de tejidos blandos, carga de fármaco y sistemas de entrega, y cromatografía en columna para un rápido fraccionamiento de biomoléculas debido a su excelente biocompatibilidad, propiedades osteoconductoras y similitud con el componente inorgánico de los huesos humanos. Los materiales de HAp también son candidatos potenciales para su uso en la selección de células, materiales de marcaje de fluorescencia, diagnóstico por imágenes, etc. Además, HAp también se explota como un compuesto modelo para imitar el proceso de biomineralización [19].

A pesar de ser un biomaterial muy estudiado por sus propiedades biocompatibles y osteoconductoras, las propiedades eléctricas no han sido objeto de muchos estudios. En la última década ha habido un aumento relativo en el interés por las propiedades eléctricas de la HAp debido a que, tanto el hueso como la dentina, han mostrado propiedades eléctricas interesantes, dos de las cuales son la piezoelectricidad y la conductividad [21].

La HAp puede polarizarse y convertirse en un electreto, material dieléctrico dotado de un momento dipolar cuasi-permanente. Esto es favorable en campos biomédicos porque las superficies de HAp polarizadas tienen efectos beneficiosos en tejidos y células vivos, como por ejemplo, promueven la formación de hueso nuevo. Además de usos en el campos biomédicos, también pueden emplearse en sistemas de generación de energía [22]. Si bien el electreto HAp es un material prometedor, aún no está claro cómo se generan los campos eléctricos en sus superficies. Una de las explicaciones es la polarización derivada del cambio de fase del cristal debido a los cambios de orientación de los iones OH en los cristales de HAp [22].

Por otro lado, la conducción eléctrica puede ser debido a las especies iónicas constituyentes del H_2O , como los protones, óxido (O^{2-}) o iones hidróxido (HO^-) [23]. En primer lugar, la migración de iones OH^- a través de vacantes en el centro de los planos triangulares de iones de Ca , a lo largo del eje c de la estructura hexagonal de la HAp; y en segundo lugar, el aumento de la carga que lleva la densidad de protones debido a OH^- y O^{2-} .

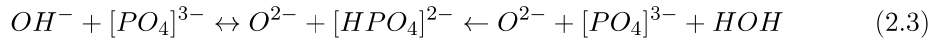
La migración por iones HO^- estaría ligada a las vacantes en el sitio de OH^- (\square) en la red, de acuerdo con la siguiente reacción [23]:



El mecanismo de conducción por protones en la HAp se debe a un salto de protones a lo largo del eje c entre los aniones electroactivos, O^{2-} , de la siguiente manera [24]:



Y/o a una serie de iones OH^- que interactúan con el oxígeno de doble enlace de un grupo de PO_4 como:



En ambos casos, los protones deben estar deslocalizados entre los canales de los aniones O^{2-} o los grupos PO_4^{3-} . La conducción parece ser siempre iniciada por el exceso de protones deslocalizados en la conducción. Estos se mueven a través de la red y quedan atrapados en los sitios de red de OH^- . Se forman moléculas de H_2O que eventualmente se pueden repeler de la red, si se encuentran cerca de la superficie [24].

2.3. Titanato de Bario (TB)

Los materiales cerámicos con estructura perovskita han tenido gran interés de estudio debido a su aplicabilidad en dispositivos eléctricos y electrónicos. Estos materiales presentan alta constante dieléctrica y características piezoeléctricas, y el titanato de bario es probablemente uno de los compuestos más estudiados de esta familia. En la actualidad, varios estudios se han centrado en la explotación de nanopartículas de titanato de bario en el campo biomédico, debido a que presentan alta biocompatibilidad y propiedades ópticas no lineales particulares que han impulsado su uso como nanoportadores para la administración de fármacos y como sondas de imagen sin etiqueta [1].

2.3.1. Estructura

El titanato de bario (TB) es un óxido de bario y titanio, su fórmula química es $BaTiO_3$. Presenta una estructura cristalina similar a la perovskita ($CaTiO_3$), una estructura cúbica centrosimétrica, con Ca en las esquinas, Ti en el centro y los oxígenos en los centros de las caras con $a_o = 3,82\text{Å}$. Sin embargo, a medida que la temperatura disminuye, el TB pasa por sucesivas transiciones de fase, las cuales implican pequeñas distorsiones de la simetría cúbica. A altas temperaturas, entre $120^\circ C$ y $1400^\circ C$ presenta la clásica estructura tipo perovskita; a temperaturas entre $120^\circ C$ y $0^\circ C$ presenta una estructura estable tetragonal con parámetros de red $a_o = 3,994\text{Å}$ y $c_o = 4,038\text{Å}$, entre $0^\circ C$ y $-88^\circ C$ pasa a ser ortorrómbica y a temperaturas inferiores romboédrica, como se muestra en la figura 2.2, [25–27].

Estas distorsiones dan como resultado un desplazamiento neto de los cationes con respecto a los octaedros de oxígeno. Son principalmente estos desplazamientos los que dan lugar a la polarización espontánea en las fases ferroeléctricas, tetragonal y ortorrómbica [25]. Como se dijo, por encima de los $120^\circ C$, se da la transición cristalina en la que desaparece la polarización espontánea, al cambiar de la fase tetragonal, ferroeléctrica, a una fase cúbica (paraeléctrica). Esta temperatura recibe el nombre de Temperatura de Curie.

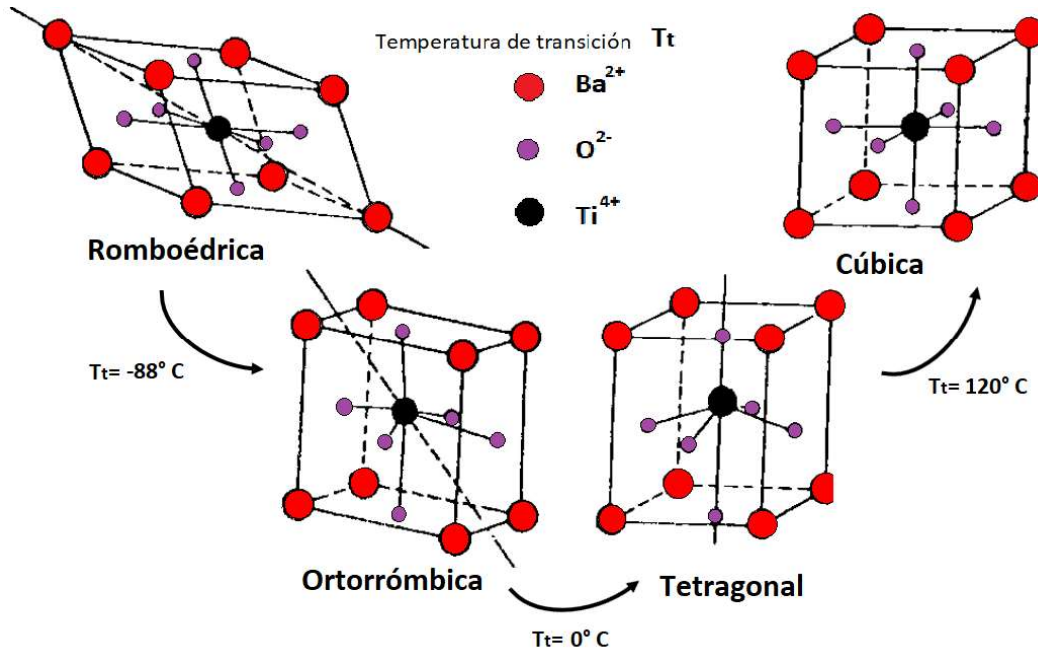


Figura 2.2: Fases que presenta la red cristalina del $BaTiO_3$ con su respectiva temperatura de transición de fase (Imagen tomada y modificada de [25]).

2.3.2. Propiedades Eléctricas

El TB es un material cerámico que posee excelentes propiedades dieléctricas, ferroeléctricas y piezoeléctricas que resultan de su estructura cristalina. En estado puro y a temperatura ambiente, presenta un elevado valor de resistividad (10^9 y $10^{12}[\Omega * cm]$). Del estudio de los fenómenos de conducción se ha deducido la existencia de una conducción de tipo extrínseco hasta los $1000^\circ C$ [27].

En el poliformo cúbico, los iones de Ti residen en posiciones intersticiales octaédricas rodeadas por seis iones de oxígeno. Debido al gran tamaño de los iones Ba , la posición intersticial octaédrica en $BaTiO_3$ es bastante grande en comparación con el tamaño de los iones Ti , y al ser los iones Ti demasiado pequeños, no son estables en esta posición octaédrica. Hay posiciones de energía mínima descentradas en la dirección de cada uno de los seis iones de oxígeno, al variar la posición del ión Ti se produce una alteración de las fuerzas de enlace interatómicas, aumenta la covalencia de los enlaces $Ti - O$ y aparece un dipolo eléctrico al no coincidir los centros de carga positiva y negativa. Como cada ion Ti tiene una carga de +4, el grado de polarización es muy alto. Cuando se aplica un campo eléctrico, los iones Ti pueden cambiar de posiciones aleatorias a alineadas y dar como resultado una alta polarización en volumétrica y una alta constante dieléctrica [26, 28, 29].

2.3.3. Aplicaciones

El TB, por las propiedades eléctricas que presenta, posee una gama de aplicaciones en el campo de la electricidad, las comunicaciones y la electrónica. Como por ejemplo se usa en la construcción de condensadores cerámicos, construcción de micrófonos y otros transductores. Sin embargo, a estas propiedades se suma otra de gran importancia, que es la buena biocompatibilidad que el TB posee, lo que lo hace un material con aplicabilidad, no sólo en los campos antes mencionados, sino también en el campo de la medicina.

Un material con excelentes propiedades piezoeléctricas es ventajoso para las aplicaciones en la tecnología de implantes. A través de la estimulación eléctrica selectiva de los implantes piezoeléctricamente activos, el crecimiento óseo puede incrementarse, la reabsorción ósea puede reducirse y la osteointegración del implante puede mejorarse [30]. La idoneidad de la cerámica de TB para la sustitución directa de tejidos duros se ha evaluado, y ha dado resultados que indican que el TB muestra un grado muy alto de biocompatibilidad en la interfaz del implante-tejido. Además ha permitido un alto grado de crecimiento óseo y un alto grado de resistencia a la tracción interfacial [5].

Las excelentes propiedades mecánicas y piezoeléctricas del TB, su biocompatibilidad superior y la capacidad del hueso para formar un fuerte enlace interfacial mecánico con él, hacen que este material sea un nuevo candidato para otras pruebas de reemplazo de tejido duro [5].

2.4. Quitosano

El quitosano es uno de los pocos copolímeros catiónicos naturales y se obtiene de la desacetilización de la quitina. Es un polímero biodegradable, biocompatible, no tóxico, semipermeable y antibacteriano, lo que lo hace un material con una gran aplicabilidad en campos químicos, biotecnológicos, agrícolas, biomédicos, entre otros. El quitosano se produce a partir de los residuos biológicos de los organismos acuáticos, principalmente de desechos de camarones, cangrejos y langostas así también como de insectos [31–33].

2.4.1. Estructura y Propiedades

El quitosano es un polisacárido lineal compuesto por cadenas de β -(1-4) *D*-glucosamina (unidades deacetiladas) y *N*-acetil-*D*-glucosamina (unidad acetilada) como se observa

en la figura 2.3. En general, las unidades deacetiladas y acetiladas, se presentan al azar o en bloques distribuidos por toda la cadena del biopolímero [33–35].

La estructura rígida y no ramificada del quitosano, se debe a la configuración β -(1-4). La cantidad de grupos hidroxilo y grupos amino tienden a formar enlaces por puentes de hidrógeno intra e intermoleculares, formando así agregados lineales con una cristalinidad extensa. Esto contribuye a la resistencia y también a la insolubilidad en solventes comunes, como el agua a pH neutro [32, 36].

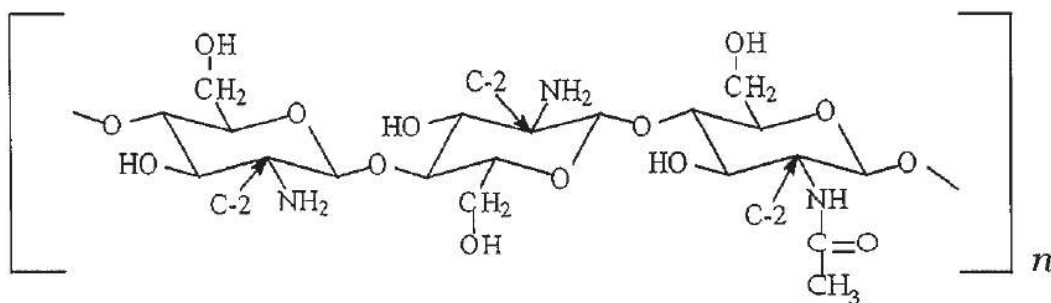


Figura 2.3: Esquema de la estructura del quitosano (Imagen tomada de [36]).

Las propiedades eléctricas del quitosano no están muy claras. Éstas están determinadas por su estructura interna, el grado de desacetilación y la superficie que está en contacto con los electrodos metálicos. La conductividad del quitosano puro es de tipo iónico debido a la presencia de grupos amino libres. La absorción de humedad del ambiente puede aumentar su conductividad, debido a que los grupos amino pueden protonarse, dejando a los iones oxidrilo libres en el agua lo cual origina cambios en la conductividad iónica del quitosano [37, 38].

Las características antes mencionadas le permite al quitosano tener propiedades tales como: capacidad de enlazarse con sustancias con carga negativa; comportamiento como floculante, adherente y adsorbente y las reacciones típicas de las aminas [32].

2.4.2. Aplicaciones

El quitosano presenta propiedades físico-químicas interesantes, que dependen del método de obtención y el grado de desacetilación, lo que influyen en sus características funcionales y biológicas.

Por lo mencionado anteriormente, el quitosano ha sido usado ampliamente en diversos

campos como por ejemplo: en la cosmética para el tratamiento de acné y cuidado dental; en el tratamiento de aguas para remoción de iones metálicos y residuos orgánicos; en la agricultura como mecanismo de defensa en las plantas; en la industria de alimentos como aditivo y agente conservador; y en la biomedicina en donde se ha utilizado en materiales de curación, encapsulación de fármacos, formación de tejidos como tendones, huesos, piel, cartílagos y ligamentos [31, 33].

2.5. Técnicas de Caracterización

Se aplicaron diferentes técnicas para la caracterización estructural, microestructural y elemental de las muestras procesadas, estas técnicas fueron: microscopía electrónica de barrido con análisis elemental (SEM-EDS, *por sus siglas en inglés*), microscopía electrónica de transmisión (TEM, *por sus siglas en inglés*), espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR, *por sus siglas en inglés*) y difracción de rayos X (XRD, *por sus siglas en inglés*). También se realizó la caracterización de las propiedades ópticas y eléctricas mediante espectroscopía de fotoluminiscencia y espectroscopía de impedancia compleja, respectivamente.

2.5.1. Microscopía Electrónica de Barrido con Análisis Elemental

La microscopía electrónica de barrido (SEM), está basada en la interacción de la superficie de un material con un haz enfocado de electrones de alta energía. Esta interacción genera diferentes señales que revelan información sobre la muestra como: la morfología externa, composición química y orientación de los cristales [39].

La muestra, a menos que sea conductora, está recubierta con una capa muy fina de oro o carbón, haciendo que al interactuar el haz con la superficie de la muestra se generen electrones retrodispersados, electrones secundarios, además de radiación electromagnética. El microscopio está equipado con ciertos detectores que recogen la energía y la analizan, como por ejemplo: detector de electrones secundarios, mediante el cual obtenemos las imágenes topográficas; detector de electrones retrodispersados, con el que obtenemos imágenes con contraste por número atómico, también llamadas imágenes composicionales; y detector de energía dispersiva, (EDS – Energy Dispersive Spectrometer) que detecta la señal de fluorescencia de rayos X característica de cada elemento, lo que permite realizar un análisis de la composición química de la muestra [39, 40].

Los datos recopilados son de un área seleccionada de la superficie de la muestra o un punto específico y como resultado se obtiene una imagen bidimensional y un espectro [39].

2.5.2. Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM), se ha aplicado para investigar la estructura fina y la información elemental de las muestra. Ofrece resolución ultra alta en comparación con el microscopio de luz. Es de importancia para caracterizar materiales nanométricos, ya que la TEM proporciona imágenes a nanoescala [41].

Esta técnica, junto con otras asociadas, es uno de los métodos de caracterización más versátiles. Es una técnica que analiza las interacciones entre electrones de alta energía y una muestra delgada; aquí se generan varias señales que pueden usarse para componer imágenes, patrones de difracción y análisis espectroscópicos, proporcionándose así información sobre la microestructura de la muestra, la composición química y las propiedades electrónicas [42].

La técnica TEM convencional se basa en la iluminación de una muestra sólida ultrafina, generalmente por debajo del espesor de $100nm$, por medio de un haz de electrones coherente y de alta velocidad. La información se la obtiene de aquellos electrones que han traspasado la muestra. La combinación adecuada de enfoque del objetivo y las lentes del proyector determina la información proyectada en el plano de detección, ya sea la imagen ampliada o el patrón de difracción [42,43].

2.5.3. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

La espectrometría infrarroja (IR) es una técnica experimental utilizada inicialmente para el análisis cualitativo y cuantitativo de compuestos principalmente orgánicos, que proporciona información específica sobre la estructura molecular, el enlace químico y el entorno molecular. Se fundamenta en la absorción de la radiación electromagnética en la región infrarroja, debido a que las moléculas poseen frecuencias de vibración específicas que corresponden a sus niveles de energía, así, si la molécula recibe energía igual a la de esa vibración, será absorbida.

La espectroscopia IR es una de las técnicas experimentales más antiguas, pero en las últimas décadas el uso de un láser estable y potente ha llevado al desarrollo del método

de transformada de Fourier (FT) para la adquisición de datos IR y la sustracción digital. La realización de una FT de la señal produce un espectro idéntico al de la espectrometría infrarroja dispersiva. La disponibilidad de computadoras modernas ha permitido el rápido y potente procesamiento y conversión de datos FTIR [44].

El funcionamiento de espectroscopía FTIR, consiste en utilizar un interferómetro para modular la longitud de onda de una fuente de infrarrojos de banda ancha, la radiación IR absorbida generalmente excita las moléculas en un estado de vibración superior al modificar su momento dipolar eléctrico. Las longitudes de onda que son absorbidas y transmitidas por la muestra son características de su estructura molecular. Un detector mide el cambio de la intensidad de la radiación absorbida y transmitida por la muestra, a esta señal se le realiza el tratamiento de FT para obtener un espectro infrarrojo de haz único. Finalmente se genera un espectro de la muestra que señala el porcentaje de absorción o transmitancia en función del número de onda [45, 46].

Para identificar el material que se está analizando, el espectro de absorción de IR desconocido se compara con espectros estándar en bases de datos. Las coincidencias de espectro identifican los constituyentes de la muestra. Las bandas de absorción en el rango de 4000 a 1500 para el número de onda se deben típicamente a grupos funcionales. La región de 1500 a 400 se conoce como la región de la huella digital y se deben a fenómenos intramoleculares que son altamente específicas para cada material. La concentración cuantitativa de un compuesto se puede determinar a partir del área bajo la curva en regiones características del espectro IR [46].

El uso de la espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier ha conducido a importantes mejoras, ofrece varias ventajas sobre las técnicas de dispersión convencionales como: mayor resolución, mayor sensibilidad y precisión de frecuencia [47].

2.5.4. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (XRD), es una técnica no destructiva usada para caracterizar la estructura cristalina de los materiales. Proporciona información de la fase, la orientación de cristal, el tamaño de grano promedio, la cristalinidad, la deformación, los defectos de los cristales y la composición que presenta la muestra.

Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X (RX) sobre la muestra, los RX tienen longitudes de onda (λ) del mismo orden que las distancias interplanares (d) lo que permite que se difractan con ángulos (θ) que dependen de estas distancias. Este hecho se describe mediante la Ley de Bragg :

$$nd = \lambda \sin \theta \quad (2.4)$$

donde n es un número entero y representa el orden de la difracción.

Un difractograma de RX representa los datos de intensidad en función del ángulo de difracción (2θ) obteniéndose una serie de picos. El difractograma viene a ser la “huella digital” de los arreglos atómicos periódicos en la muestra. La ubicación, intensidad y el ensanchamiento de los picos del difractograma, nos dan la información de su estructura cristalina, tamaño y composición; así, si casi no existen picos son más ensanchados, se puede decir que se trata de una muestra amorfa [48,49].

2.5.5. Espectroscopía de Fotoluminiscencia

La espectroscopía de fotoluminiscencia es una técnica no destructiva y de no contacto, que proporciona información sobre la estructura electrónica de los materiales como: la estructura de bandas, la recombinación de los electrones y huecos y los procesos de relajación de muestras que pueden ser sólidos, soluciones, suspensiones sólidas o materiales gaseosos [50].

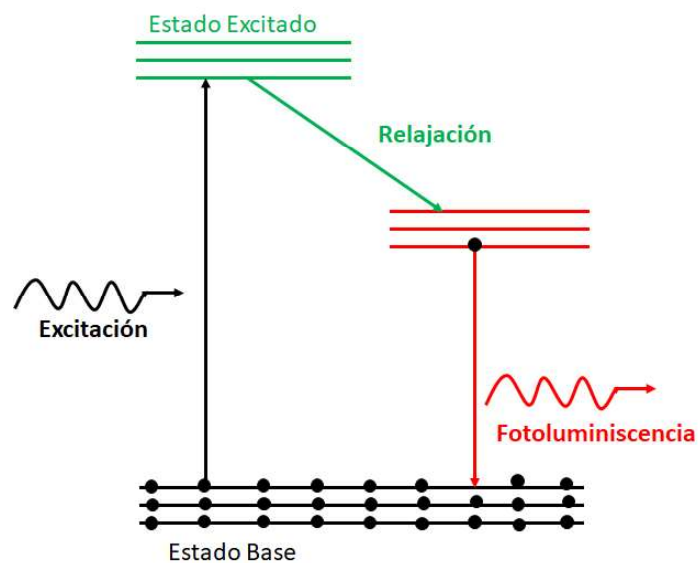


Figura 2.4: Diagrama del fenómeno de la fotoluminiscencia.

El principio físico de esta técnica consiste en hacer incidir un haz de luz sobre la muestra, la cual absorbe energía haciendo que los electrones de sus átomos pasen a un estado excitado. Cuando estos electrones vuelven a sus estados de equilibrio o estado base pasando por un estado intermedio de relajación, el exceso de energía puede ser disipado en forma de fotones, es decir, emisión de luz. Este principio básico puede ser explicado mediante el diagrama de la figura 2.4. La señal obtenida es analizada mediante un espectrómetro y una computadora, dando como resultado una curva de intensidad en función de la longitud de onda.

2.5.6. Espectroscopía de Impedancia Compleja

La espectroscopía de impedancia compleja es una técnica utilizada para la caracterización del comportamiento eléctrico de diferentes materiales. Esta técnica analiza la respuesta de una muestra sometida a una señal de corriente alterna. Como resultado se obtiene la impedancia real (Z') y compleja (Z'') en función de la frecuencia de la perturbación. Inclusive se puede obtener medidas de la capacitancia (C), conductividad (σ), entre otras, dependiendo del espectrómetro de impedancia utilizado [51].

A partir de la capacitancia e impedancia obtenidas es posible determinar la permitividad dieléctrica relativa o constante dieléctrica (ϵ_r), y la conductividad (σ) mediante las ecuaciones (2.5) y (2.6), respectivamente [52, 53].

$$\epsilon_r = \frac{C d}{\epsilon_0 A} \quad (2.5)$$

$$\sigma = \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \frac{d}{A} \quad (2.6)$$

Siendo ϵ_0 la permitividad dieléctrica en el vacío, d el grosor de la muestra y A el área de la superficie en contacto con los electrodos para una muestra plana paralela.

Capítulo 3

Metodología

Fueron sintetizados tres sistemas nanoestructurados de titanato de bario (TB) e hidroxiapatita (HAp): membranas usando una matriz de quitosano, discos compactos y sistemas tipo *core-shell*. También se sintetizó una microestructura (tamaño de partícula en escala micro) de HAp-TB en forma de discos compactos para su comparación.

3.1. Síntesis de Membranas Nanoestructuradas

Estas nanoestructuras fueron sintetizadas químicamente y para ello se utilizó:

- Titanato de Bario(IV), tamaño 50nm (SEM), de marca Aldrich.
- Quitosano con pureza del 90 % de marca Aldrich.
- Hidróxido de amonio 28-30 %, marca Mallinckrodt.
- Ácido acético, agua destilada y agua ultrapura.
- Soluciones de fluido corporal simulado (SBF).
- Celdas de difusión horizontal de acrílico con 2 compartimentos.
- Electrodo de platino.

La síntesis de las muestras se llevó a cabo con los siguientes equipos:

- Plancha de agitación magnética digital de marca Arec.
- Medidor de pH, marca HANNA.
- Estufa.
- Balanza de precisión.
- Desecador.
- Liofilizador.
- Fuente de voltaje DC variable, 0-15V, 1.5A.

- Multímetro digital.
- Horno con control de temperatura de la marca Eurotherm.

3.1.1. Membrana de Quitosano

1. Se preparó una solución de agua destilada con ácido acético al 0,5 % en volumen; es decir, 0,5ml de ácido acético en 99,5ml de agua destilada en un vaso de precipitación, y se dejó en agitación por 3 minutos para obtener una solución homogénea.
2. En la solución se disolvió quitosano al 1,5 % en peso de la solución; o sea, 1,5gr de quitosano en los 100ml de solución, y se agitó hasta disolver completamente el quitosano.
3. La solución de quitosano obtenida se la colocó en cajas Petri de plástico pequeñas con 12ml de solución cada una y se las llevó a la estufa a una temperatura de 35°C por 48 horas.

Para hacer que estas membranas resultantes sean flexibles y resistentes se las sometió a un proceso de neutralización y liofilización.

4. Para la neutralización se colocó 50ml de hidróxido de amonio en un vaso de precipitación situado en el interior de un desecador, para así crear un ambiente de amonio en el que se colocaron las membranas durante un periodo 18 horas.
5. Se retiraron las membranas del desecador y se prosiguió a lavarlas para retirar el amonio impregnado en la superficie.
6. Se colocaron las membranas en el congelador por 24 horas a una temperatura de aproximadamente $-25^{\circ}C$ y finalmente se las llevó al liofilizador por un periodo de 24 horas.

Terminados estos procesos, se obtuvieron las membranas de quitosano resistentes y flexibles como se deseaba.

3.1.2. Membrana de Quitosano y TB

1. Se siguieron los pasos 1 y 2 antes mencionados, posterior a esto, en 3ml de agua destilada se colocó 0,12gr de titanato de bario y se agitó hasta tener una dispersión homogénea.
2. En los 3ml colocamos 12ml de la solución de quitosano y agitamos por 1 hora.

3. La solución obtenida se colocó en una caja Petri de plástico y fue llevada a la estufa por 48 horas a $35^{\circ}C$
4. Luego se siguieron los pasos del 4 al 7 nuevamente.

Finalmente se obtienen las membranas de quitosano con titanato de bario resistentes y flexibles que presentan un color blanco debido al titanato.

3.1.3. Membranas de Quitosano e HAp y Membranas de Quitosano, TB e HAp

Para la obtención de las membranas de quitosano con HAp y quitosano con titanato de bario e HAp, se hizo una deposición de hidroxiapatita asistida por campo eléctrico en las membranas sintetizadas anteriormente. Para su deposición se necesitó preparar soluciones de fluido corporal simulado (SBF, *por sus siglas en inglés*).

Preparación de soluciones de fluido corporal simulado (SBF)

Para la preparación de las soluciones de SBF se siguió la metodología propuesta por Bohner y Lemaitre [54]. El procedimiento consiste en preparar 2 soluciones, A y B, una que contenga iones de Ca^{+2} , y otra, iones de PO_4^{-3} respectivamente.

Los diferentes reactivos y sus cantidades utilizadas para cada solución se detallan en la tabla 3.1.

Tabla 3.1: Reactivos para las soluciones de SBF.

Reactivo	Solución A (gr)	Solución B (gr)
$NaCl$	3,1540	3,1540
$NaHCO_3$	3,2879	
KCl	0,226	
$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$	0,232	
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0,311	
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$		0,293
Na_2SO_4	0,072	
HCl (mL/L)	0,425	0,425

Para su elaboración se siguió los siguientes pasos:

1. Lavar todos los materiales que serán utilizados en la preparación del SBF con un detergente neutro y luego con una solución diluida de HCl, luego enjuagar bien con agua ultrapura varias veces y secar en la estufa a $50^{\circ}C$ todos los materiales.

2. En dos vasos de precipitación de 1L, colocar 400ml de agua ultrapura en cada uno, el uno para la solución A y el otro para la solución B. Luego se agregan los reactivos siguiendo el orden mostrado en la tabla 3.1 y se busca que cada reactivo haya sido completamente disuelto agitando vigorosamente con el agitador magnético.
3. Completar la solución con agua ultrapura hasta obtener un volumen de 500ml en cada vaso y dejar en agitación por 5 minutos.
4. Trasvasar a recipientes de plásticos debidamente lavados, bien tapados y mantener en refrigeración a aproximadamente 4°C.

Se midió el pH de cada solución y se obtuvo un $pH = 8,23$ para la solución A y $ph = 2,94$ para la solución B. Ya preparadas las soluciones SBF, para la deposición de la HAp en las membranas de quitosano y quitosano y TB se siguen lo siguiente:

1. En el orificio central de la celda de difusión colocar la membrana. En el un compartimento colocar 20ml de la solución A (Ca^{+2}) y en el otro 20ml de la solución B (PO_4^{-3}).
2. Sumergir los electrodos de platino y aplicar un potencial eléctrico de 7,5V por una hora, siendo el polo positivo el electrodo sumergido en la solución A y el negativo el electrodo sumergido en la solución B. Tal configuración hará que los iones migren hacia la membrana y se forme la HAp, como se observa en el esquema de la figura 3.1.
3. Con el multímetro medir el voltaje, la corriente inicial y la corriente después de haber transcurrido la hora.

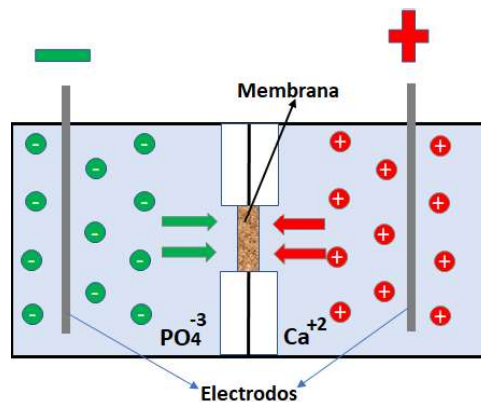


Figura 3.1: Esquema del proceso de deposición de HAp asistida por campo eléctrico en las membranas.

Se escogió un potencial de $7,5V$ ya que a menores voltajes la concentración de HAp era baja, y a mayores voltajes la membrana empezaba a romperse. Al finalizar la deposición se observó que la parte de la membrana expuesta a las soluciones presentaba una capa blanca sobre su superficie que indicaba la formación de HAp.

3.2. Nanoestructuras Tipo *Core-Shell*

Para obtener estructuras tipo *Core-Shell*, a las membranas de quitosano-HAp, quitosano-TB y quitosano-TB-HAp obtenidas anteriormente, se les sometió a un proceso de pirólisis mediante el proceso siguiente:

1. Las membranas que se desee pirolizar se colocan en un crisol de alúmina, y se colocó dentro del horno (Fig. 3.2).
2. Se creó una atmósfera de nitrógeno en el interior del horno. Para esto se llevó el nitrógeno en globos y se lo introdujo por una abertura mediante una manguera delgada. (Fig. 3.2)
3. Se programó el horno con una tasa de calentamiento de $5^{\circ}C/min$ hasta llegar a una temperatura de $400^{\circ}C$ y se la mantuvo por 5 horas, luego se enfrió a una tasa de $10^{\circ}C/min$ hasta llegar a temperatura ambiente.

Las muestras obtenidas fueron en forma en polvo de un color amarillo grisáceo.

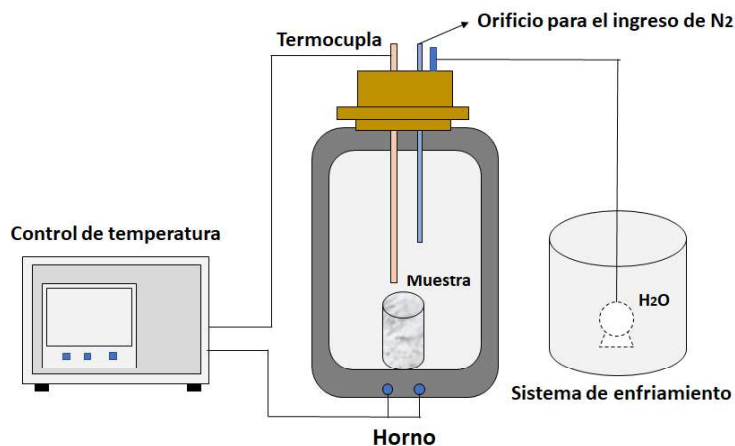


Figura 3.2: Esquema del montaje para el proceso de pirólisis.

3.3. Discos Compactos Nanoestructurados de TB-HAp

En este caso se realizó una síntesis física para la formación de nanoestructuras de TB-HAp, y se prepararon muestras con diferentes relaciones de peso de TB e HAp. En este método, además de los materiales utilizados anteriormente, se usó:

- Hidroxiapatita en polvo nanométrico, sintetizada en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) y tiene una pureza del 99 %.
- Acetato de polivinilo o PVA.
- Ultra-Turrax T25 de marca Ika.
- Mortero de ágata.
- Prensa de marca Carver.
- Troquel.
- Horno de cámara CWF-1300.

Para proseguir con la síntesis se lavaron muy bien todos los materiales para evitar contaminación en las muestras. El proceso de síntesis fue:

1. Pesar el TB y la HAp en diferentes relaciones de peso, $\%HAp/\%TB$: 10/90, 30/70, 50/50, 70/30 y 90/10, con un peso total de la mezcla de 0,300g.
2. Colocar 40ml de agua destilada en un vaso de precipitación y añadir las cantidades de TB e HAp y mezclar con el Ultra-Turrax por 5 minutos.
3. Poner la solución en una caja Petri de vidrio y llevar a la estufa por 6 horas a una temperatura de 80°C.
4. Al sacar la caja Petri de la estufa se obtiene un polvo de color blanco. A éste se lo coloca en el mortero, se le agrega una pequeña cantidad de PVA (alcohol polivinílico) y se mezcla por 3 minutos hasta que el PVA se haya mezclado homogéneamente.
5. La mezcla se la coloca en el troquel y se lleva a la prensa. Se le aplica una presión de 10000psi por 2 minutos.

También se sintetizaron discos de 100% HAp y 100% TB. Para esto se pesa 0,300g de cada material. Luego, para el caso del TB se siguen los pasos 4 y 5, para la HAp solamente el paso 5. Finalmente se obtuvieron siete muestras de discos compactos de HAp y TB que presentaban un color blanco.

Además, se sintetizaron nuevamente las mismas siete muestras, con la diferencia que a éstas se las sometió a un proceso de calcinación a una temperatura de $400^{\circ}C$ para observar el comportamiento con el cambio de temperatura.

3.4. Discos Compactos Microestructurados de HAp-TB

Para la obtención de sistemas microestructurados de HAp-TB, se sintetizaron los siete discos compactos nanoestructurados y luego se les sometió a altas temperaturas, ya que los polvos usados para su síntesis eran de tamaño nanométrico. Este proceso se lo realizó con una tasa de calentamiento de $2^{\circ}C/min$, al llegar a $250^{\circ}C$ se mantuvieron ahí por 1 hora para así eliminar el PVA. Posteriormente se aumentó la temperatura hasta llegar a $1250^{\circ}C$ en la cual los discos permanecieron por 5 horas. Finalmente se enfrió a una tasa de $3^{\circ}C/min$ hasta llegar a la temperatura ambiente.

Se obtuvieron discos compactos un poco frágiles que presentaban una tonalidad amarillenta diferente en cada muestra.

3.5. Caracterización Elemental y Estructural

El análisis elemental y estructural se efectuó mediante microscopía electrónica de barrido con análisis elemental (SEM-EDS), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y difracción de rayos X (DRX).

3.5.1. Microscopía Electrónica de Barrido y Análisis Elemental (SEM-EDS)

Para este análisis se usó un microscopio FEI Inspect F50 con un voltaje de aceleración de 5-10keV, dotado con un detector EDAX 8500 para el análisis elemental.

Las muestras sometidas a SEM-EDS fueron las membranas nanoestructuradas, las nanoestructuras *core-shell* y los discos compactos nano y microestructurados. El análisis elemental (EDS) se lo realizó en varias regiones de las muestras para saber la distribución de HAp y TB; así se conoció su morfología y composición.

3.5.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

El microscopio usado fue de la marca FEI TEM Spirit con un voltaje de aceleración de 120keV. Las muestras analizadas fueron las nanoestructuras tipo *core-shell* ya que eran muestras en polvo y se quería conocer su tamaño y estructura cristalina. Estas fueron dispersadas en una solución de agua y etanol y sometidas a sonicación durante 2 minutos. Luego se colocó una gota de esta dispersión en rejillas de cobre (Cu) recubiertas con carbono y se las llevó al microscopio.

3.5.3. Espectroscopía de Transmisión de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

El equipo usado para caracterizar la nanoestructura tipo *Core-Shell* y los discos compactos, fue un espectrómetro PerkinElmer FT-IR, Spectrum One, con un rango de medición de $450 - 4000\text{cm}^{-1}$.

Para cada una de las muestras de los dos sistemas se tomó una pequeña cantidad de la muestra, aproximadamente de 1mg , a la cual se le agregó 100mg de *KBr* y se realizó la mezcla en un mortero. A la mezcla se la colocó en un troquel y se le aplicó una presión de 10000psi para formar un disco compacto (pastilla), el cual se llevo al espectrómetro para la obtención de los espectros.

Las membranas fueron analizadas mediante ATR-IR con el espectrómetro FT/IR-6800 marca JASCO, con un rango de medición de $400 - 4000\text{cm}^{-1}$, debido a que no se pudo obtener una mezcla homogénea con el *KBr*. Aquí se coloca directamente la muestra en el porta muestra y se obtiene el espectro.

Mediante esta técnica se pueden determinar los grupos funcionales presentes en las estructuras, los que son propios de cada material.

3.5.4. Difracción de Rayos X (DRX)

El difractómetro usado para analizar las membranas nanoestructuradas fue un BRUKER-binary V2, de radiación K_{α} del cobre (Cu) ($\lambda = 1,54\text{\AA}$). El voltaje con el que se trabajó fue de 40kV y una corriente de 30mA , barriendo ángulos 2θ desde 5° hasta 70° a una velocidad de $2^{\circ}/\text{min}$.

Para el análisis de los discos compactos microestructurados se usó el difractor BRUKER-D2 Phaser, de radiación K_{α} del cobre (Cu) ($\lambda = 1,54184\text{\AA}$), con voltaje de trabajo de $30kV$ y corriente de $10mA$, barriendo ángulos 2θ desde 10° hasta 60° en un periodo de tiempo de $424 s$, aproximadamente.

Posterior a la obtención del difractograma, se usó el programa X'Pert HighScore Plus, con la base de datos ICDD PDF-2 Release 2002 para realizar su respectivo análisis.

3.6. Caracterización Óptica

En la caracterización óptica se midió la propiedad de fotoluminiscencia y para esto se utilizaron los siguientes materiales:

- Espectrómetro (Ocean Optics-HR4000CG-UV-NIR).
- Fibras ópticas (Ocean Optics- P400-2-UV-VIS).
- Diodo LED UV ($\lambda = 385nm$).
- Varillas y pinzas de soporte.

Este análisis fue realizado para todas las muestras sintetizadas, las membranas nanoestructuradas, los discos compactos y las nanoestructuras *core-shell*. A estas últimas se las compactó en forma de pastillas para su análisis, utilizando un troquel y ejerciendo a una presión de $600psi$.

Para el montaje, primeramente se fija el diodo LED (fuente de excitación), mediante las varillas y pinzas de soporte de tal manera que el haz incida sobre la superficie de la muestra. La muestra se encuentra sobre una superficie negra para evitar que la luz se refleje. Del lado opuesto al LED y en dirección a la muestra, se coloca la fibra óptica en una posición estable para que recoja la señal; esta fibra se conecta al espectrómetro, el cual recibe la señal y la envía al computador. En el computador, mediante el programa *Spectra Suit*, se observa y se almacenan los datos del espectro los cuales se tomaron con un tiempo de integración de 5 segundos. Todo el montaje del sistema debe permanecer estable para que las mediciones se realicen en las mismas condiciones para todas las muestras.

3.7. Caracterización Eléctrica

El equipo usado fue un analizador de impedancia de precisión marca Agilent, modelo 4294A, que realiza un barrido de frecuencias de $40Hz$ a $110MHz$. Previo a la medición, a los discos compactos, estructuras *core-shell* compactadas y membranas se les colocó electrodos en su superficie. Para esto se usó pasta de plata para los 2 primeros casos y para las membranas se usó dos contactos conductores.

Para colocar los electrodos mediante el uso de la pasta metálica se realizó el siguiente proceso:

- Poner la pasta metálica en una cara del disco con un pincel. Tomando en cuenta que la pasta no esté e muy diluida
- Colocar el disco en la estufa a $60^{\circ}C$ durante $10minutos$ para secar parcialmente.
- Sacar el disco de la estufa y uniformizar la superficie con la pasta usando el pincel.
- Poner nuevamente el disco en la estufa y elevar la temperatura a $150^{\circ}C$ para secar, mínimo por $10minutos$.
- Retirar el disco de la estufa y colocar la pasta en la otra cara del disco, siguiendo el proceso anterior.
- Revisar la parte lateral del disco, retirar la pasta del electrodo que se haya derramado por los bordes.

Para la caracterización eléctrica se realizó el barrido de frecuencias en todo el rango a un nivel de oscilación de $500mV$ y se tomaron medidas de la impedancia y capacitancia, con estos datos se calcularon la constante dieléctrica relativa y la conductividad.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados de los análisis de caracterización de cada sistema sintetizado. Se lo ha dividido en tres secciones, la primera que discute la caracterización estructural y elemental; la segunda la caracterización óptica y la tercera la caracterización eléctrica. A su vez, cada sección se divide por tipos de estructuras (membranas, *core-shell* y discos compactos). Se hará una discusión comparativa entre las estructuras en cada sección.

4.1. Caracterización Estructural y Elemental

Las muestras sintetizadas fueron analizadas estructuralmente mediante microscopía electrónica de barrido con análisis elemental (SEM-EDS), espectroscopía infrarroja por análisis de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX), y para las nanoestructuras tipo *core-shell* se hizo también microscopía electrónica de transmisión con difracción de electrones del área seleccionada (TEM-SAED). Estos análisis nos dan información sobre la interacción entre los compuestos y el tamaño de estructura obtenido. El tamaño de las partículas fue analizado mediante el programa *ImageJ* usando diferentes micrografías obtenidas para cada estructura.

4.1.1. Membranas Nanoestructuradas

En la figura 4.1 se muestran las micrografías SEM, el análisis EDS y la distribución del tamaño de diámetro de las partículas de las membranas nanoestructuradas, tamaños tomados de varias micrografías para cada estructura con alrededor de 40 partículas medidas. Para la matriz de quitosano (Fig. 4.1a), se observa una superficie homogénea en forma de lámina que presenta pequeños dobleces que no pertenecen a la estructura sino

a la manipulación de la muestra. La deposición de hidroxiapatita (HAp) en la matriz de quitosano (Fig. 4.1c), se presenta como aglomeraciones de partículas esféricas adheridas a la matriz que tiene una superficie irregular debido a la interacción con las soluciones de fluido corporal simulado (SBF). Estas aglomeraciones tienen un diámetro promedio de $d = 1,147[\mu m]$ y una desviación $s = 0,29[\mu m]$, como se muestra en el histograma de la figura 4.1d.

La matriz de quitosano con titanato de bario (TB), presenta una superficie con esferas de tamaños diferentes, que corresponden a aglomeraciones de NPs (nanopartículas) de TB. Como se puede observar en el histograma (Fig. 4.1f), a estas esferas se las puede asociar por el tamaño de su diámetro en tres grupos: $d_1 = 0,95[\mu m]$, $d_2 = 3,78[\mu m]$ y $d_3 = 20,97[\mu m]$ con desviaciones: $s_1 = 0,29[\mu m]$, $s_2 = 1,76[\mu m]$ y $s_3 = 7,16[\mu m]$, respectivamente.

Al depositar HAp en la matriz de quitosano con TB, se puede observar en la micrografía de la figura 4.1g cómo la HAp ocupa los espacios de la matriz y ha encapsulado a las esferas de TB. Las partículas de la HAp depositada presentan forma esférica y se agrupan en forma de ramo. Tienen un tamaño de diámetro promedio $d = 0,34[\mu m]$ y una desviación $s = 0,087[\mu m]$ (histograma Fig. 4.1h). Las imágenes tomadas tienen diferentes acercamientos para las membranas de quitosano-TB-HAp y quitosano-HAp.

El análisis elemental (EDS) se resume en la tabla 4.1. En las membranas de quitosano y quitosano-TB (Fig. 4.1b y 4.1f), se observó la presencia de *O* y *C* para el quitosano; y *O*, *Ti* y *Ba* para el quitosano-TB. Para las membranas de quitosano-HAp y quitosano-TB-HAp (Fig. 4.1d y 4.1h), además de observar otros elementos minoritarios, pertenecientes a la composición del SBF, aparecen los elementos de *Ca* y *P* en una proporción de $Ca/P = 1,63$ y $Ca/P = 1,26$ respectivamente. Por su relación, el primero corresponde a la HAp (estequiométrica) y el segundo a un fosfato octocálcico.

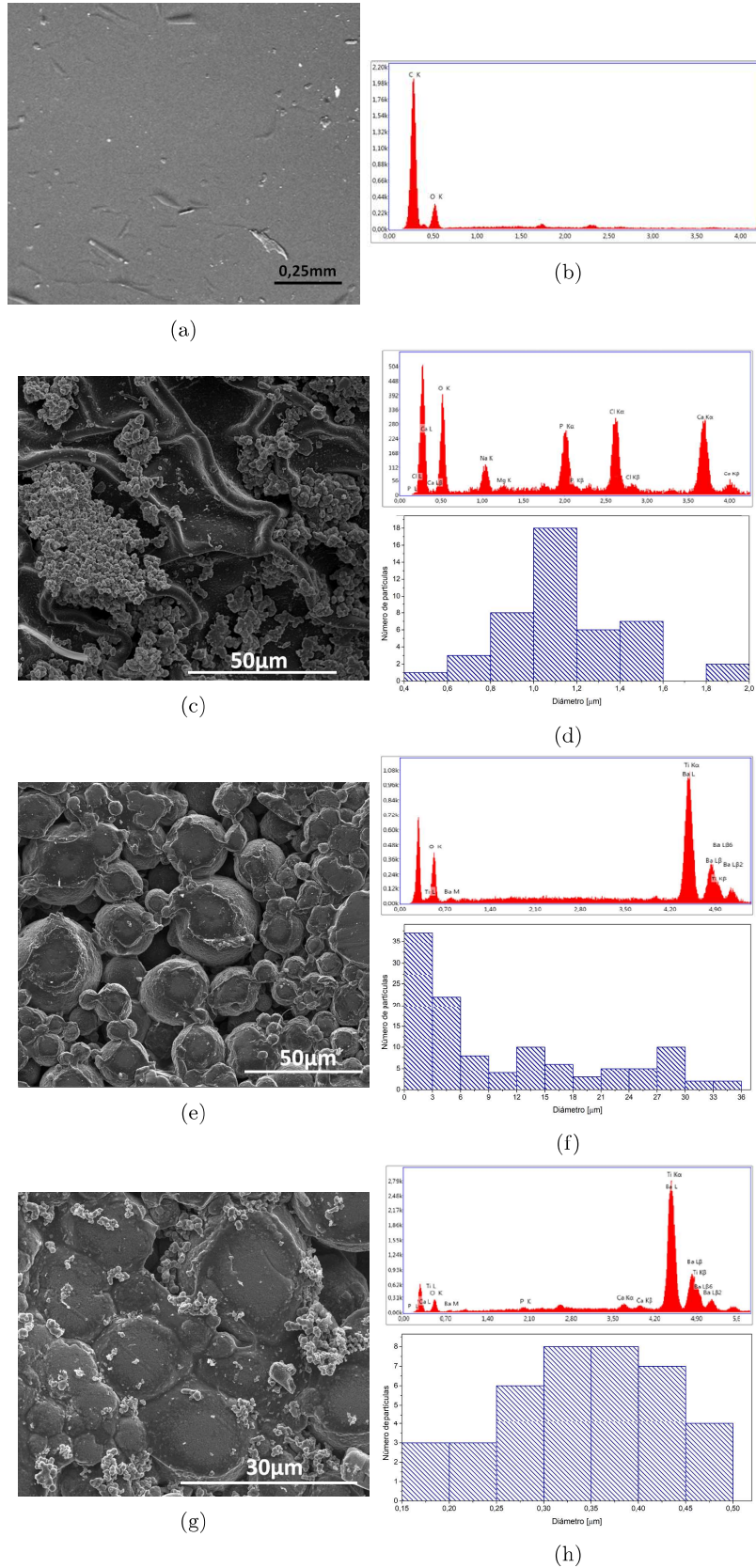


Figura 4.1: Micrografías SEM, análisis EDS y distribución de tamaños de diámetro de las membranas nanoestructuradas de: a-b) quitosano, c-d) quitosano-HAp, e-f) quitosano-TB, g-h) quitosano-TB-HAp.

Tabla 4.1: Resultados cuantitativos de EDS para las membranas nanoestructuradas.

Elemento	% de masa	% atómico
Membranas de quitosano		
C K	73,1	78,35
O K	26,9	21,65
Membranas de quitosano-HAp		
O K	51,08	68,16
Na K	9,04	8,39
Mg K	1,08	0,95
P K	8,47	5,84
Cl K	11,48	6,91
Ca K	17,89	9,53
Membranas de quitosano-TB		
O K	20,4	59,24
Ba L	57,69	19,51
Ti K	21,91	21,24
Membranas de quitosano-TB-HAp		
O K	13,67	47,55
P K	0,94	1,7
Ca K	1,54	2,14
Ba L	64,53	26,16
Ti K	19,31	22,45

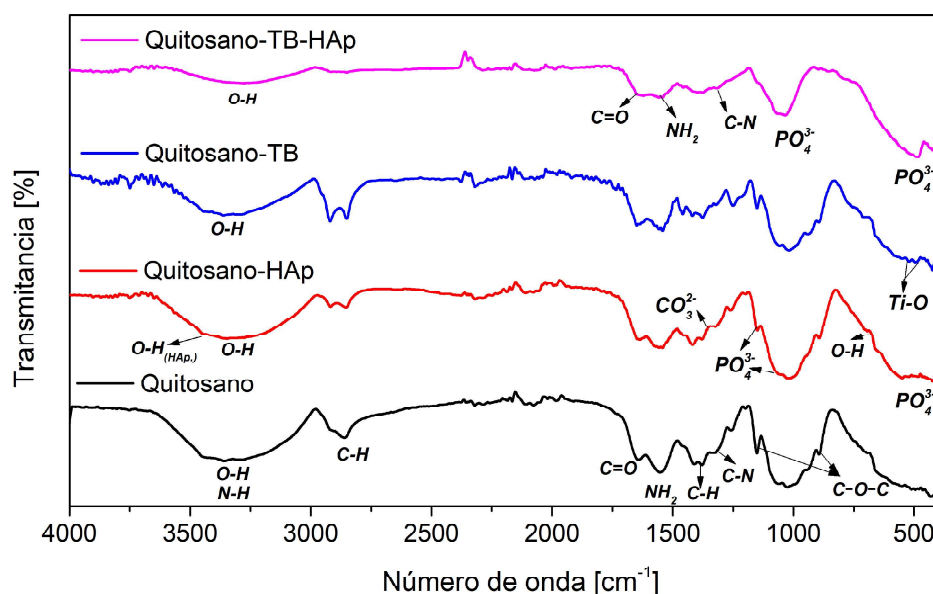


Figura 4.2: Espectros FTIR de las membranas nanoestructuradas.

En el análisis FTIR (Fig. 4.2), para la membrana de quitosano, se puede identificar las bandas de los grupos funcionales característicos de este compuesto. Se aprecia la ban-

da centrada en 3359 cm^{-1} , correspondiente a los estiramientos $O - H$ y $N - H$ que se da entre 3250 y 3600 cm^{-1} . En el espectro se observan también bandas del estiramiento $C - H$ a 2860 cm^{-1} y las bandas originadas por estiramientos $C = O$ y NH_2 en 1641 y 1552 cm^{-1} respectivamente, que son bandas características de grupos amida. La banda centrada en 1379 cm^{-1} surge de vibraciones del grupo metil ($C - H$). La presencia de la banda a 1325 cm^{-1} se debe a la tensión $C - N$, la banda a 1150 cm^{-1} está asociada al estiramiento antisimétrico $C - O - C$ y, por último, tenemos una en 894 cm^{-1} proveniente del estiramiento $C - O - C$ glucosídico [55–58].

Las bandas típicas de un espectro FTIR para la HAp se dan en 3578 y 633 cm^{-1} que corresponden a grupos OH , bandas en 474 , 571 , 601 , 962 , 1032 , 1040 y 1092 cm^{-1} correspondientes a grupos PO_4^{3-} y bandas en 870 , 1420 y 1480 cm^{-1} existen si la muestra contiene grupo CO_3 [59–61]. La muestra de quitosano-HAp presenta bandas en 3347 , 1417 , 1050 , 1019 , 893 693 y 542 cm^{-1} que son cercanas a las bandas características de la HAp, su desplazamiento se debe a que se solapan con las bandas del quitosano.

En el espectro de las membranas de quitosano-TB se observa una banda a 519 cm^{-1} perteneciente al TiO_2 , y una banda característica del TB a 548 cm^{-1} asociada a las vibraciones de TiO_6 . Las vibraciones TiO_2 y TiO_6 se las denota en la gráfica como vibraciones $Ti - O$. También se observan bandas a 1374 , 1417 y 1458 cm^{-1} pertenecientes a grupos carbonatos.

En el espectro de quitosano-TB-HAp, es más complicado observar las diferentes bandas, ya que los tres constituyentes presentan bandas similares y se solapan entre ellas, y se presentan picos más ensanchados. De este espectro se puede rescatar las bandas a 484 y 1034 cm^{-1} que son características de la HAp, las bandas a 1317 , 1543 y 1632 cm^{-1} propias del quitosano, y la banda a 3377 cm^{-1} que se encuentra presente en todos los espectros y corresponde a grupos $O - H$.

En la figura 4.3 se muestran los difractogramas de DRX para las diferentes membranas nanoestructuradas. Los picos observados se resumen en la tabla 4.2. Como se puede ver, para la membrana de quitosano-HAp no se aprecian picos de HAp, y esto se debe a que el tamaño de las partículas de HAp es pequeño, tal y como se pudo apreciar en las micrografías TEM.

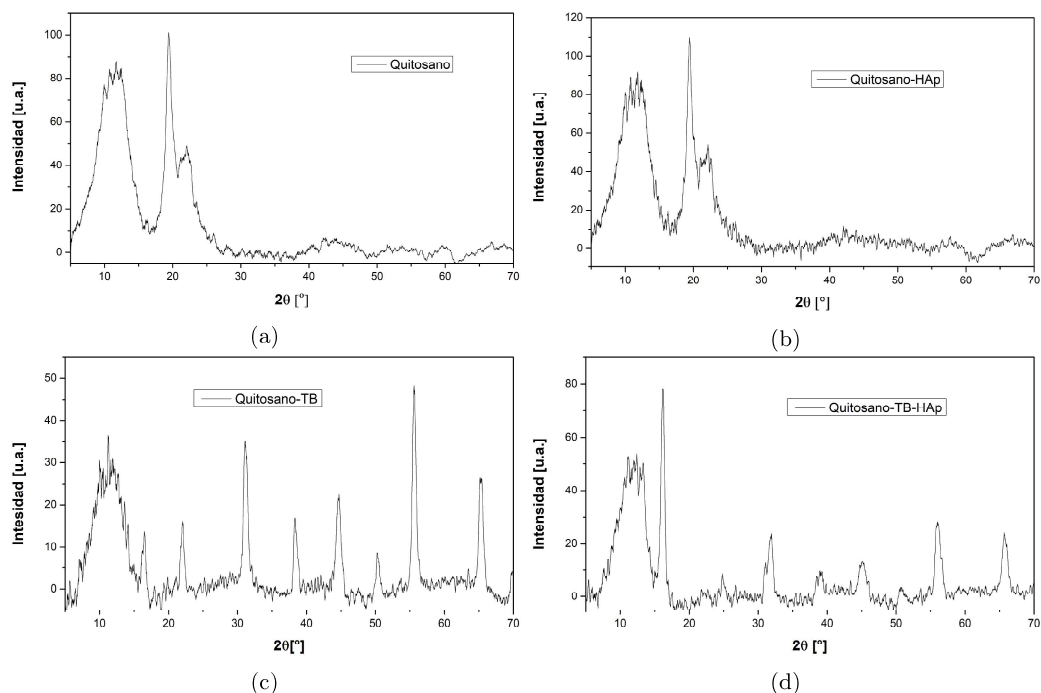


Figura 4.3: Difractogramas de DRX para las membranas nanoestructuradas de: a) quitosano, b) quitosano-HAp, c) quitosano-TB y d) quitosano-TB-HAp.

Tabla 4.2: Picos de los difractogramas DRX para las membranas nanoestructuradas.

Membrana/ Compuesto	Ángulo 2θ			
	Quitosano	Quitosano-HAp	Quitosano-TB	Quitosano TB-HAp
Quitosano	11, 8°; 19, 5° y 21, 8°	11, 8°; 19, 5°; y 22, 6°	11, 3°; 16, 5°; y 21, 7°	11, 1°, 16, 1° y 24, 8°
HAp	-	-	-	31, 09°
TB	-	-	31, 1°; 38, 3°; 44, 7°; 50, 3°; 55, 6° y 65, 2°	31, 09°; 45, 2° 55, 9°; y 65, 8°

Al tener TB en las membranas, el pico en 19° que corresponde al quitosano desaparece y en su lugar tenemos un pico en 16° . Esto nos indica que la presencia de TB produce un cambio estructural que causa, a su vez, un efecto en la cristalinidad del quitosano provocando un corrimiento del pico y variación en su intensidad. De igual forma, en la membrana de quitosano-TB se observa un máximo de intensidad del pico en $55,6^\circ$, indicando así que el TB tiene una orientación preferencial ya que a condiciones normales, su máximo debería estar en $31,2^\circ C$, pico que comparte con la HAp. Esto es observado en el difractograma de la membrana de quitosano-TB-HAp donde el pico en $31,09^\circ C$ pertenece al TB y a la HAp.

Los códigos de referencia de la base de datos a los que corresponden los compuestos identificados en los difractogramas son: HAp, Cod. Ref. 00-009-0432; TB, Cod. Ref. 00-039-0129 y quitosano, Cod. Ref. 00-039-1894.

4.1.2. Nanoestructuras tipo *Core-Shell*

Core-Shell de quitosano-HAp

En el análisis SEM de las nanoestructuras de quitosano-HAp (Fig. 4.4a) se distinguen partículas de formas irregulares aglomeradas. Estas están parcialmente cubiertas por una capa, que se le atribuye a los pequeños residuos de la matriz de quitosano. El diámetro promedio de estas partículas es $d = 64,7[nm]$ y desviación $s = 8,6[nm]$ (Fig. 4.4d). El análisis EDS de estas nanoestructuras (Fig. 4.4b y tabla 4.3) indica la presencia de *O* y *C* pertenecientes al quitosano y *Ca* y *P* propios de la HAp. La relación *Ca/P* es igual a 1,47 y corresponde a una HAp deficiente en calcio.

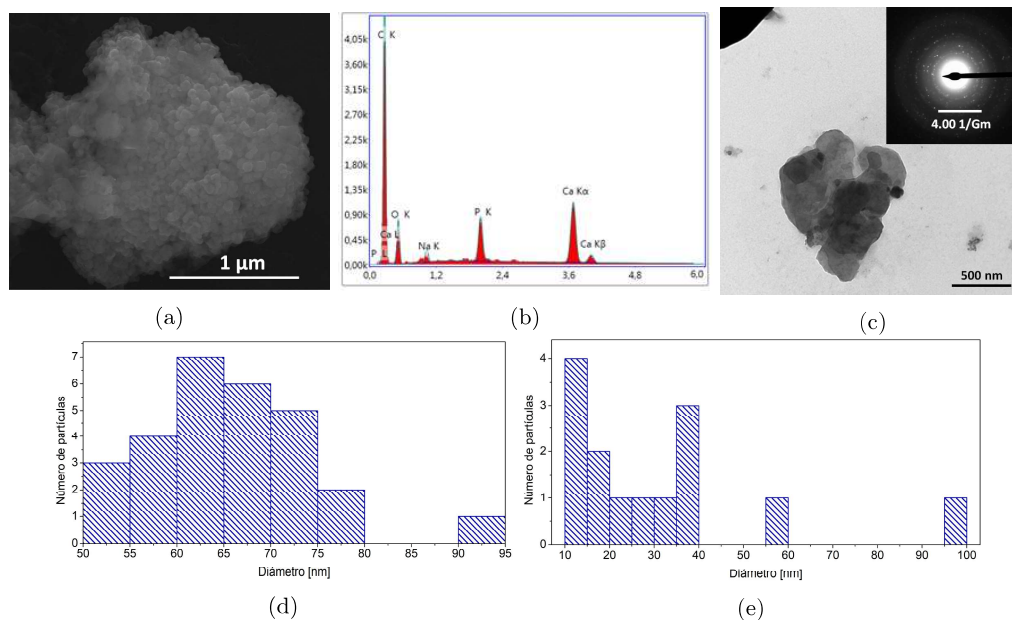


Figura 4.4: Análisis para la nanoestructura *core-shell* de quitosano-HAp: a) SEM, b) EDS, c) TEM y SAED, y distribución de tamaño de partículas observadas en d) SEM y e) TEM.

En la micrografía TEM (Fig. 4.4c) tenemos pequeñas partículas de HAp y aglomeraciones de estas, embebidas en los residuos de la matriz de quitosano. El tamaño de diámetro promedio de las aglomeraciones es $d = 47,1[nm]$ y para las partículas es $d = 14,4[nm]$ con desviaciones $s = 24,4[nm]$ y $s = 3,5[nm]$, respectivamente (Fig. 4.4e). El patrón de difracción del análisis SAED (Fig. 4.4c) presenta anillos difusos y gran cantidad de puntos

brillantes que forman anillos. Los anillos difusos corresponden al quitosano, propios de un material amorfo, y los puntos brillantes a la HAp, los puntos luminosos indican que posee una estructura cristalina y el número de éstos nos informa que hay una gran cantidad de partículas de HAp.

Core-Shell de Quitosano-TB

La micrografía SEM (Fig. 4.5a) muestra partículas de forma irregular, unas con morfología semejantes a esferas y otras, toroidales. El tamaño promedio de diámetro de las partículas es $d = 84[nm]$ y desviación $s = 14[nm]$ (Fig. 4.5c). En el análisis EDS (Fig. 4.5b) se puede observar la presencia de *C* y *O* que pertenece al quitosano, y *Ba* y *Ti* que pertenece al TB.

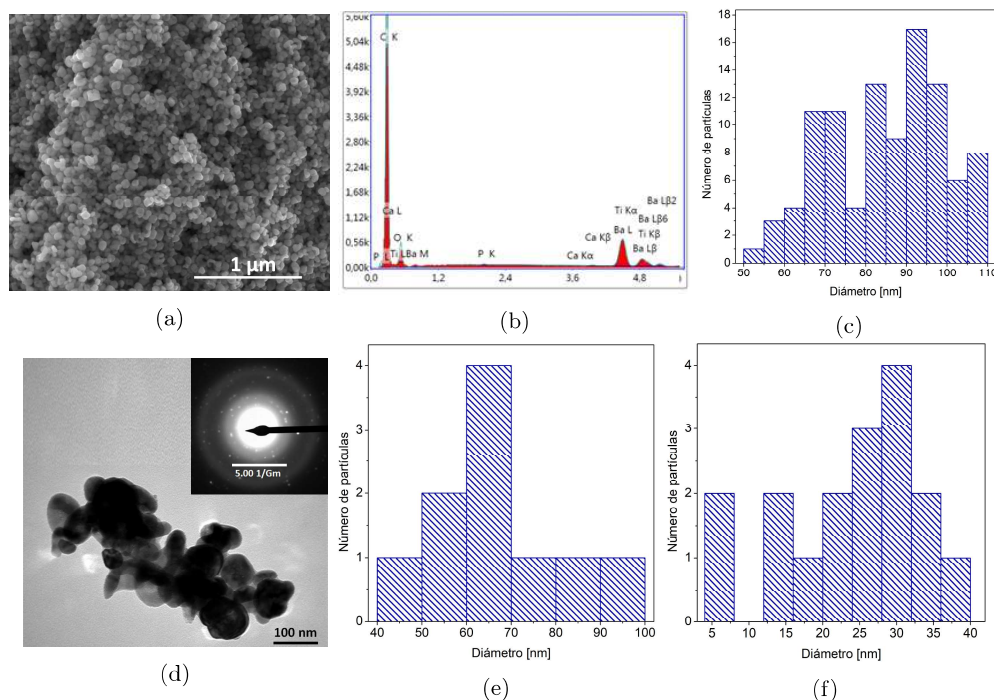


Figura 4.5: Análisis para la nanoestructura *core-shell* de quitosano-TB: a) SEM, b) EDS, c) distribución de tamaño de partículas observadas SEM, d) TEM y SAED, distribución de tamaño de: e) envoltura (*shell*) y f) núcleo (*core*) observados en TEM.

En la micrografía TEM (Fig. 4.5d), en las regiones donde no hay una gran acumulación de material, es posible observar que ciertas partículas de TB están encapsuladas por quitosano, formando así la nanoestructura *core-shell*. Las partículas de TB tienen un diámetro promedio $d = 23,91[nm]$ y desviación $s = 9,83[nm]$ (Fig. 4.5f). El diámetro promedio de la envoltura es $d = 65,56[nm]$ y desviación $s = 13,8[nm]$ (Fig. 4.5e). En el patrón de difracción (Fig. 4.5d) se observa anillos difusos debido a la presencia de quitosano y varios

puntos brillantes que tienden a formar anillos que son atribuidos a la estructura cristalina del TB.

Core-Shell de Quitosano-TB-HAp

De igual manera que en las dos estructuras *core-shell* anteriores, se observa gran cantidad de partículas de formas irregulares en la micrografía SEM (Fig. 4.6a). El tamaño promedio de diámetro de estas partículas es $d = 88[nm]$ y desviación $s = 14[nm]$ (Fig. 4.6c). En el análisis elemental (Fig. 4.6b y tabla 4.3) aparecen los elementos *O*, *C*, *Ti*, *Ba*, *P* y *Ca*, propios del quitosano, TB e HAp. La relación $Ca/P = 1,53$ nos informa que corresponde a una HAp deficiente de calcio.

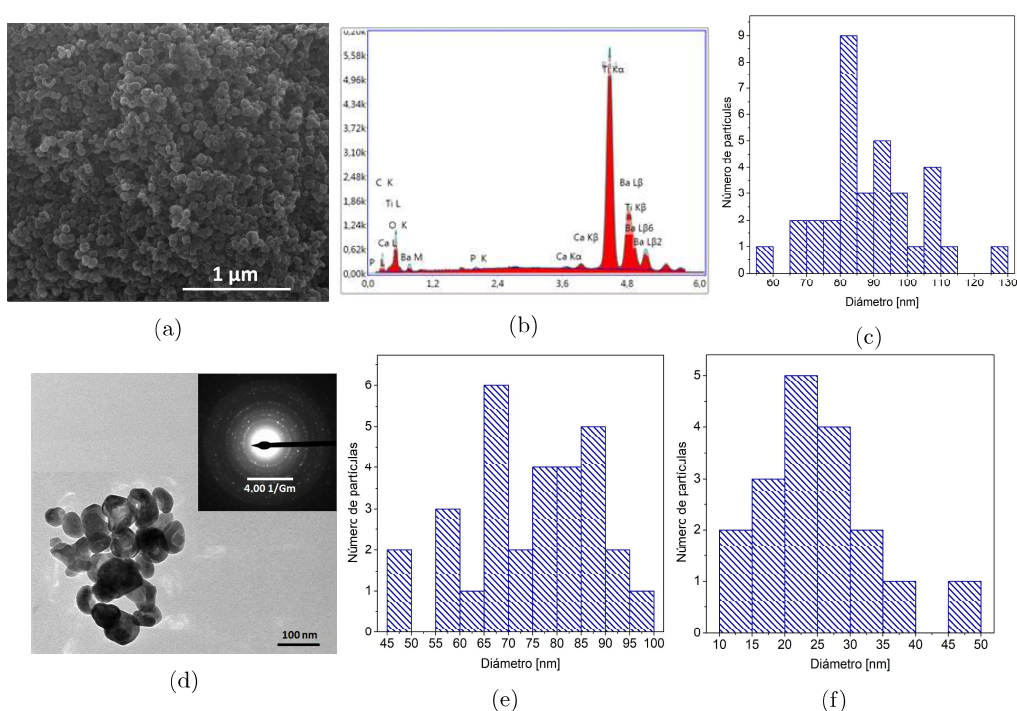


Figura 4.6: Análisis para la nanoestructura *core-shell* de quitosano-TB-HAp: a) SEM, b) EDS, c) distribución de tamaño de partículas observadas SEM, d) TEM y SAED, distribución de tamaño de: e) envoltura (*shell*) y f) núcleo (*core*) observados en TEM.

La micrografía TEM (Fig. 4.6d) muestra la existencia de partículas encapsuladas, asegurando que se ha obtenido la estructura *core-shell* de quitosano-TB-HAp. Las partículas encapsuladas tienen un diámetro promedio de $d = 24,89[nm]$ y desviación $s = 9,1[nm]$ (Fig. 4.6f) con una envoltura de $d = 74,44[nm]$ y $s = 12,86[nm]$ (Fig. 4.6e). El patrón de difracción (Fig. 4.6d) muestra puntos brillantes que forman varios anillos concéntricos. Este patrón corresponde a un material cristalino, a partir del cual se ha medido los diferentes radios. Usando la ecuación (4.1), donde g es el radio en la base recíproca y d la distancia

interplanar, se ha obtenido valores para d que corresponden al TB y a la HAp. El valor de g se lo obtuvo midiendo el radio de cada anillo usando el programa ImageJ y se lo relacionó con la escala indicada en cada patrón de difracción que ya pertenece a la red recíproca.

$$d = 1/g \quad (4.1)$$

Tabla 4.3: Resultados cuantitativos de EDS para las nanoestructuras *core-shell*.

Elemento	% de masa	% atómico
Core-shell de quitosano-HAp		
C K	70,14	78,04
O K	22,72	18,98
Na K	1,71	0,99
P K	1,87	0,81
Ca K	3,56	1,19
Core-shell de quitosano-TB		
C K	76,67	84,32
O K	18,04	14,89
Ba L	3,79	0,36
Ti K	1,48	0,41
Core-shell de quitosano-TB-HAp		
C K	9,52	27,19
O K	21,85	46,89
P K	0,17	0,19
Ca K	0,34	0,29
Ba L	50,09	12,52
Ti K	18,03	12,92

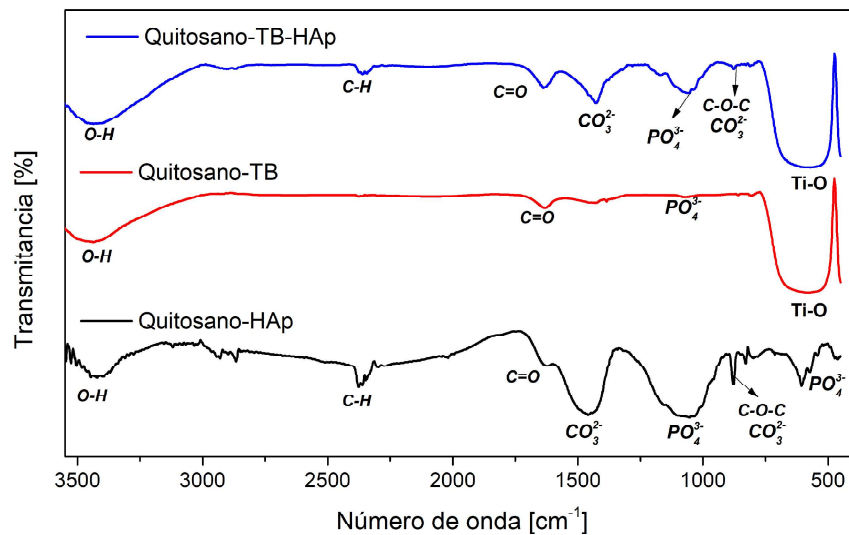


Figura 4.7: Espectros FTIR de las nanoestructuras tipo *core-shell*.

En el espectro FTIR de las nanoestructuras *core-shell* de quitosano-HAp (Fig. 4.7) se puede observar bandas similares a las antes citadas. Se tienen bandas en 1623 y 1155 cm^{-1} pertenecientes al quitosano, y las bandas a 1459 , 1054 , 606 y 572 cm^{-1} que son características de la HAp, y los dos comparten la banda a 878 cm^{-1} .

Para las *core-shell* de quitosano-TB, la banda característica del TB se presenta como un pico ensanchado y centrado en 580 cm^{-1} , y las demás bandas pertenecen al quitosano. En el espectro de las nanoestructuras de quitosano-TB-HAp se observa la misma banda centrada en 580 cm^{-1} correspondiente al TB, las bandas a 1425 , 1055 y 877 cm^{-1} que pertenecen a la HAp, y bandas a 2361 y 1638 cm^{-1} que corresponden al quitosano. Las bandas de quitosano presentan una baja intensidad; esto se debe a que la capa de quitosano que recubre a las partículas (*shell*) es pequeña, especialmente en las estructuras quitosano-TB.

4.1.3. Discos Compactos Nanoestructurados

Mediante el análisis SEM se pudo observar la morfología y el tamaño de las partículas de los discos de mezcla de HAp/TB calcinados a 400°C con las relaciones de porcentaje en peso de: $10/90$, $30/70$, $50/50$, $70/30$ y $90/10$ (Fig. 4.8). Las partículas tienen forma de esferas que tienden a coalescer debido a la compresión y posterior calcinación. Éstas presentan un diámetro de: $d_{10/90} = 122$; $d_{30/70} = 137,7$; $d_{50/50} = 126,2$; $d_{70/30} = 133,9$ y $d_{90/10} = 121,9[\text{nm}]$. Las micrografías muestran que existe mayor aglomeración de las partículas a medida que aumenta la cantidad de HAp, ya que las partículas de HAp son de menor tamaño y el PVA permite mayor aglomeración.

En el análisis EDS (Fig. 4.8) se observa la presencia de *O*, *P*, *Ca*, *Ba* y *Ti* para todos los discos, cuyos elementos son propios de la HAp y el TB. Las relaciones de Ca y P para los diferentes discos son: $Ca/P_{10/90} = 1,66$, $Ca/P_{30/70} = 1,87$, $Ca/P_{50/50} = 1,58$, $Ca/P_{70/30} = 1,57$ y $Ca/P_{90/10} = 1,63$, dándonos un valor promedio de $1,662$. Este valor nos confirma que si es una HAp estequiométrica [18].

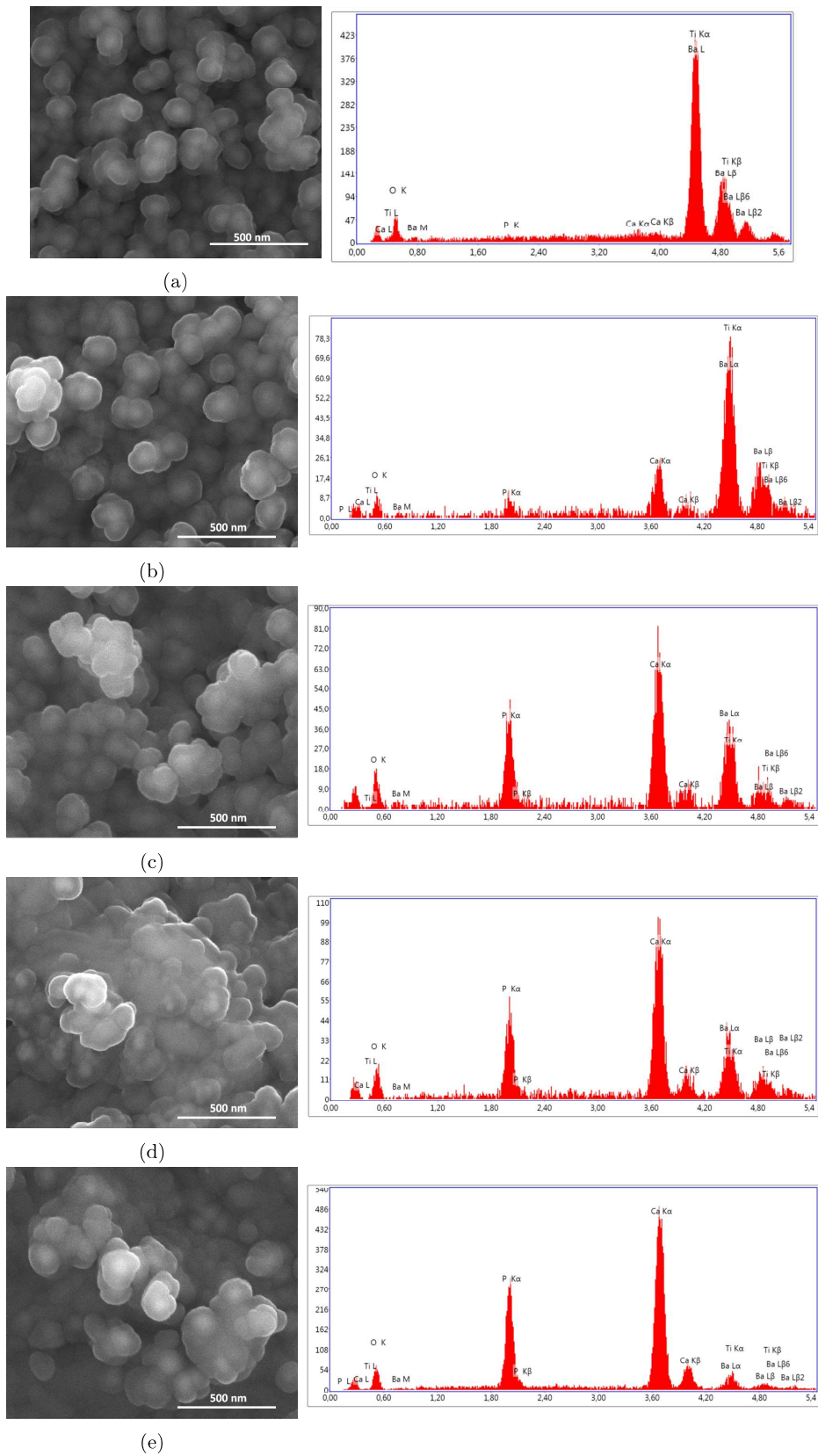


Figura 4.8: Análisis SEM y EDS para los discos compactos nanoestructurados con proporciones de HAp/TB: a) 10/90, b) 30/70, c) 50/50, d) 70/30 y e) 90/10.

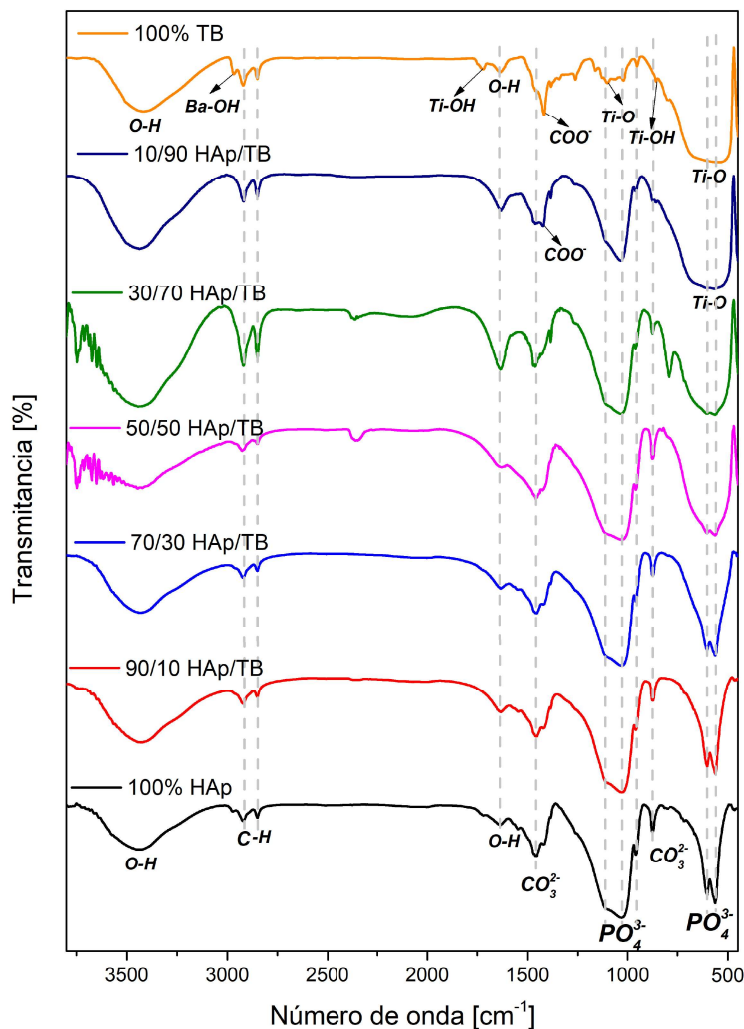


Figura 4.9: Espectros FTIR de los discos compactados nanoestructurados sin calcinar.

En este caso, los espectros FTIR de los discos nanoestructurados sin calcinar se muestran en la figura 4.9. En el espectro del disco 100% HAp se tienen las bandas centradas en 562 , 602 , 958 , 1028 y 1116 cm^{-1} , que se les atribuye a las vibraciones PO_4^{3-} ; las bandas a 875 , 1416 y 1457 cm^{-1} asociadas a vibraciones CO_3^{2-} ; las bandas en 1633 y 3437 cm^{-1} que se les atribuye a vibraciones $O-H$ y las bandas en 2850 y 2917 cm^{-1} a vibraciones $C-H$ propias del PVA [62]. Dado que los discos sometidos al análisis FTIR fueron los discos sin calcinar, aún se encuentra presente el PVA.

Para los discos de 90/10, 70/30, 50/50 y 30/70 se conservan todas las bandas mencionadas anteriormente con la diferencia que las bandas entre $500 - 600\text{ cm}^{-1}$ se ensanchan a medida que aumenta la cantidad de TB.

En el espectro del disco 10/90 ya se observa una sola banda ancha entre $500 - 600\text{cm}^{-1}$ que está centrada en 579 cm^{-1} y pertenece a vibraciones *Ti-O* que son características del TB, y las bandas del fosfato se pierden al solaparse con ésta. Además, aparece una banda en 1389 cm^{-1} asociado a vibraciones COO^- debido a la presencia de PVA. Las demás bandas de *O-H*, CO_3^{2-} y los otros fosfatos se conservan. Para el disco 100% TB se conservan todas las bandas pertenecientes a vibraciones *O-H* y COO^- , se observa también la banda característica del TB que se presenta como una banda ancha centrada en 572 cm^{-1} y otra banda en 1262 cm^{-1} , las dos asociadas a vibraciones *Ti-O*; las bandas en 956 y 1720 cm^{-1} son debido a vibraciones *Ti-OH* y se ve una última banda en 2966 cm^{-1} perteneciente al *Ba-OH* [63,64].

4.1.4. Discos Compactos Microestructurados

A las muestras compactadas preparadas anteriormente se le realizó un tratamiento térmico a 1250°C durante 5 horas. Se produce entonces una sinterización, provocando un aumento en el tamaño de grano y se observan cambios importantes en las bandas del *Ti-O* y el PO_4 en los espectros FTIR.

Las micrografías SEM de los discos microestructurados nos muestran el tamaño de grano y su morfología (Fig. 4.10). Se puede observar que las partículas presentan formas de polígonos y se ha medido un diámetro aproximado de estas partículas. Para el disco de 100% HAp tenemos un diámetro promedio de $d = 5,26[\mu\text{m}]$ con desviación $s = 2,16[\mu\text{m}]$, para el disco de 90/10 HAp/TB tenemos $d = 3,58[\mu\text{m}]$ y $s = 1,00[\mu\text{m}]$ y finalmente para el disco de 100% TB se tiene $d = 6,9[\mu\text{m}]$ y $s = 3,02[\mu\text{m}]$.

El análisis elemental (EDS) indica la presencia de *O*, *Ca* y *P* para el disco de 100% HAp, con una relación de $\text{Ca}/\text{P} = 1,45$. Para el disco 90/10 HAp/TB se tiene *O*, *Ca*, *P*, *Ti* y *Ba* con $\text{Ca}/\text{P} = 1,42$ y para el disco de 100% TB los elementos observados son *O*, *Ti* y *Ba*. Los elementos identificados son propios de la HAp y del TB, y la relación de calcio y fósforo de los dos discos pertenecen a una HAp deficiente de calcio o a un fosfato precursor de la HAp.

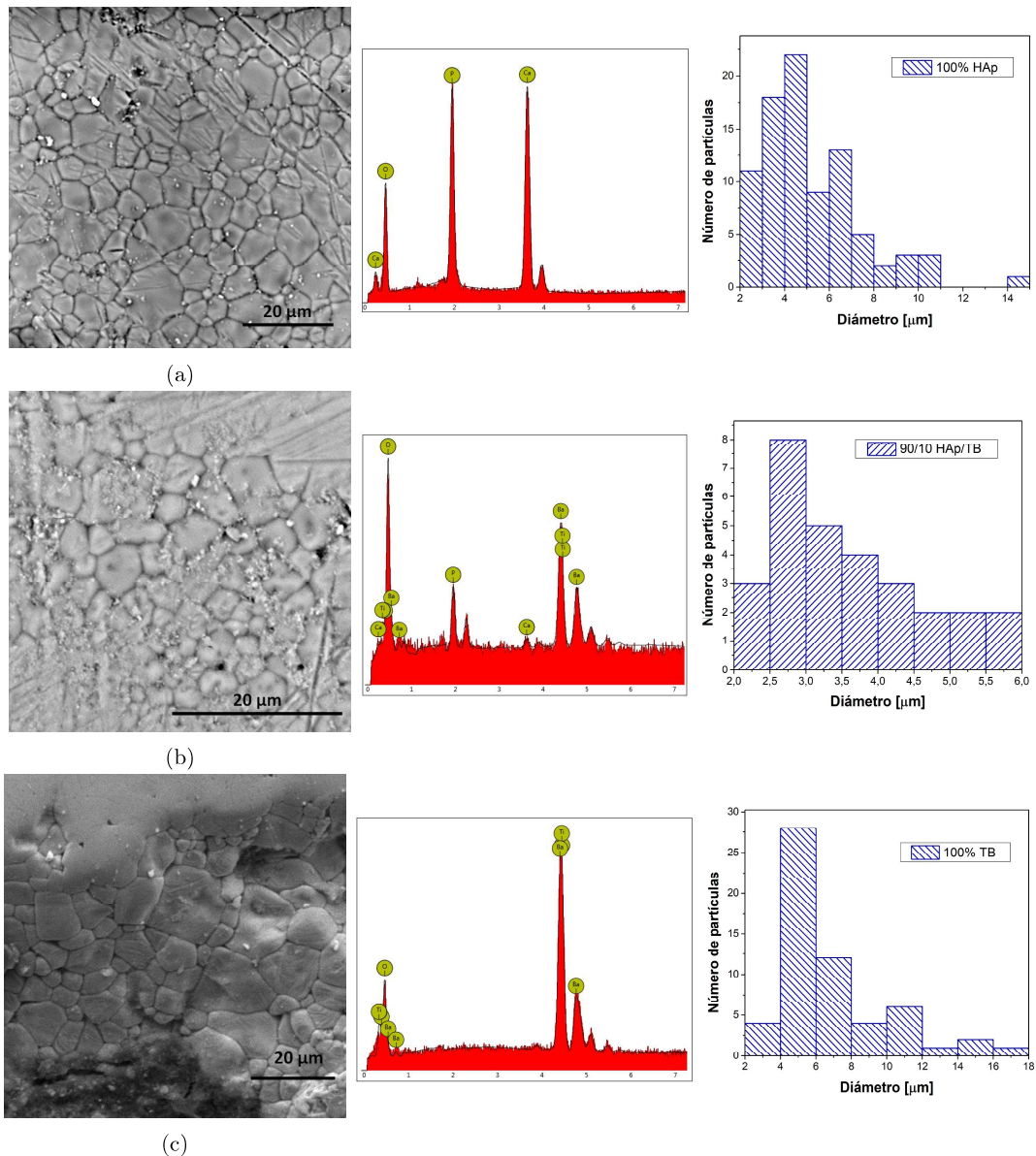


Figura 4.10: Análisis SEM, EDS e histogramas para los discos compactos microestructurados de: a) 100 % HAp, b) 90/10 HAp/TB y c) 100 % TB.

Los espectros FTIR para los siete discos compactos microestructurados se presentan en la figura 4.11. En el espectro de 100 % HAp se tiene bandas a 571, 601, 800, 943, 960, 1051, 1093, 1263 y 1420 cm^{-1} que son las bandas típicas de la HAp como ya se mencionaron en los casos anteriores. En el espectro del disco de 100 % TB se observa una banda en 536 cm^{-1} característica del TB, y otra, a 675 cm^{-1} que se le atribuye a la presencia de octaedros TiO_6 conectados entre sí [63]. Las bandas a 793, 1020, 1097, 1262 cm^{-1} que pertenecen a grupos carbonatos.

Los discos de mezcla 90/10 y 70/30 HAp/TB conservan las bandas de los fosfatos y se observa nuevos picos en 632 para el primero y 561 cm^{-1} para el segundo, los que corresponde a vibraciones de $Ti - O$ y PO_4^{3-} y vibraciones TiO_6 , respectivamente. El disco de 50/50 presenta las bandas de los fosfatos y del $Ti - O$ más ensanchadas, y con la aparición de un pico a 826 cm^{-1} asociado a las vibraciones de $Ti - OH$ y grupos carbonatos [64]. El disco de 30/70 mantiene las bandas de $Ti - O$, $Ti - OH$ y las bandas de fosfatos con pequeños desplazamientos, excepto la banda alrededor de 600 cm^{-1} que se pierde al solaparse con las bandas de $Ti - O$. Ya en el disco 10/90 HAp/TB solamente se observa las bandas de $Ti - O$ y las de los fosfatos entre 900 y 1100 cm^{-1} con ciertos desplazamientos debido al solapamiento, con la presencia de TB se ensanchan los picos de los fosfatos.

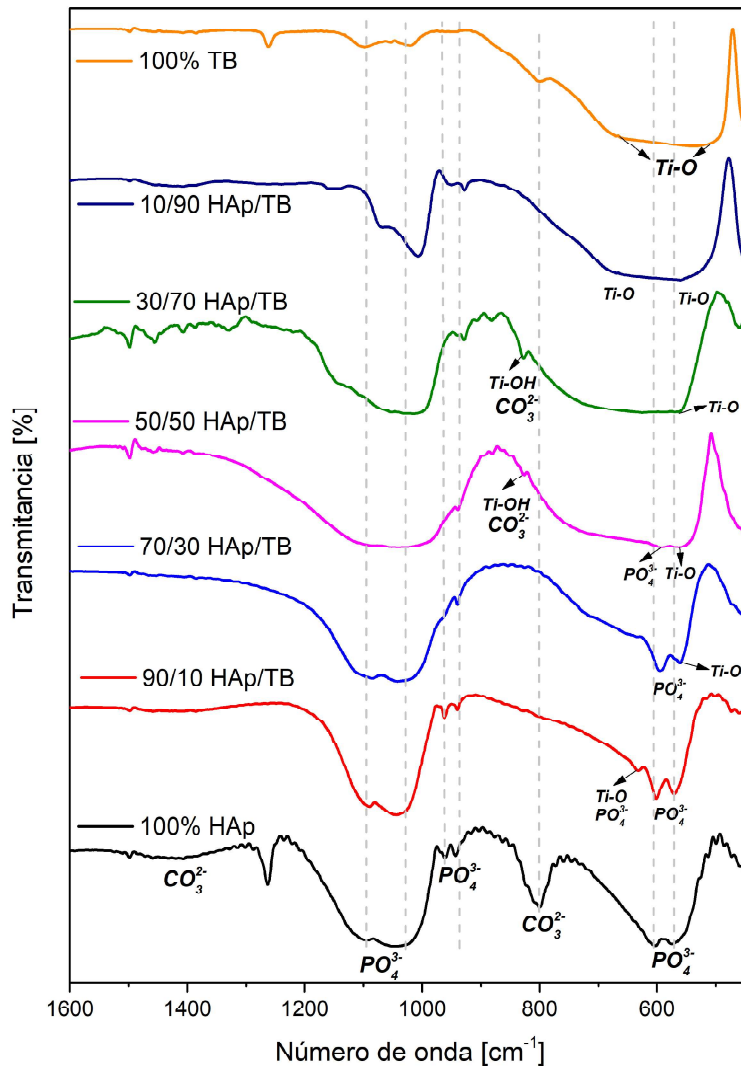


Figura 4.11: Espectros FTIR de los discos compactos microestructurados.

A diferencia de los espectros de los discos nanoestructurados, los discos microestructurados ya no muestran las bandas de *O-H* ya que el agua en la estructura y los restos de PVA ya se han eliminado con el tratamiento térmico.

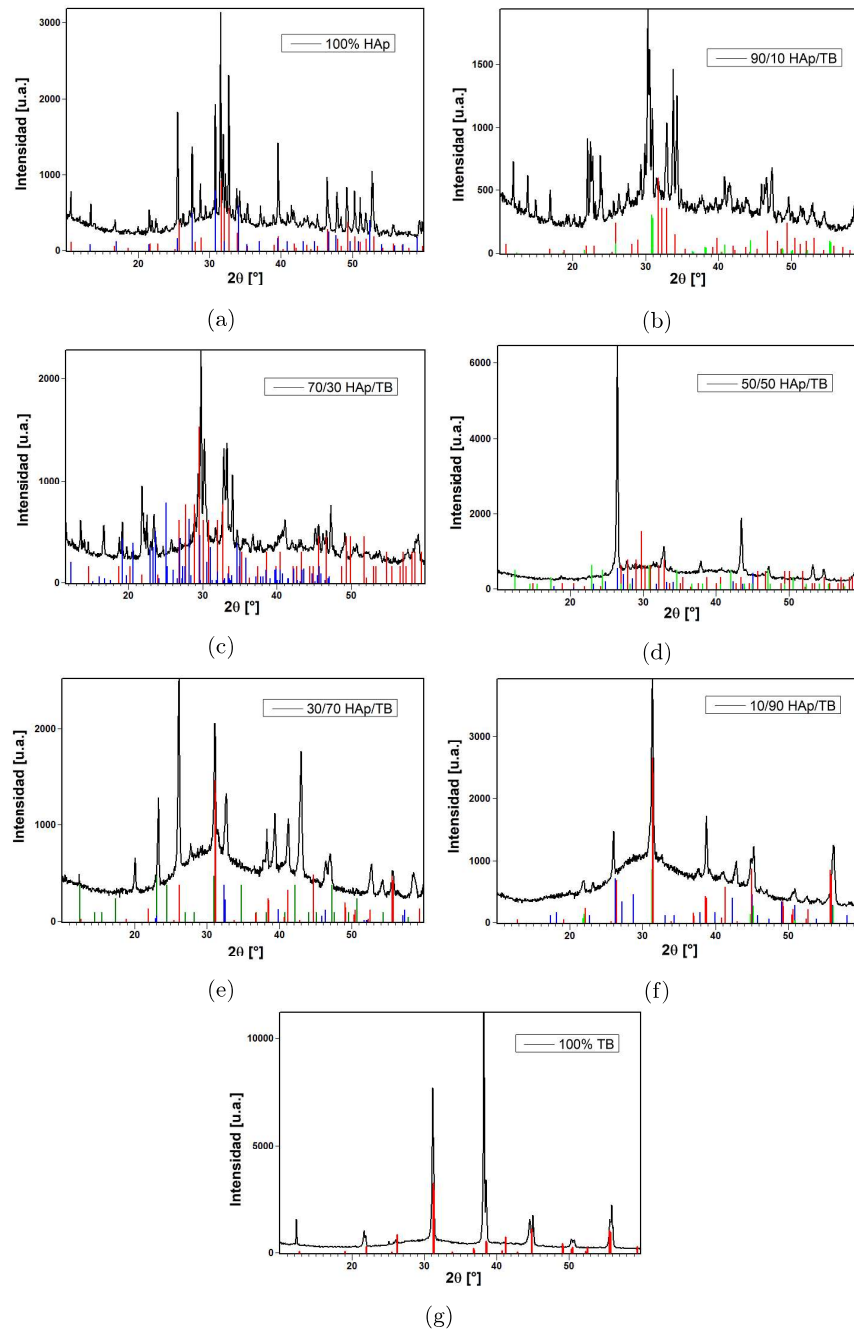


Figura 4.12: Difractogramas de rayos X con sus respectivos patrones para los discos compactos microestructurados con los porcentajes en peso de: a) 100 % HAp, b) 90/10, c) 70/30, d) 50/50, e) 30/70, f) 10/90 HAp/TB y g) 100 % TB.

Al analizar los difractogramas de rayos X (DRX) de los discos microestructurados (Fig. 4.12) se observó que cada disco presenta diferentes fases, de las cuales se nombrará el código

de referencia que presentan en la base de datos. Así, en el disco de 100 % HAp (Fig. 4.12a) ha ocurrido una descomposición a altas temperaturas, ya que se observa la aparición de dos fases. Estas corresponden a una fase de HAp hexagonal (Cod. Ref. 00-009-0432, color rojo) y a una de fosfato de calcio, $Ca_3(PO_4)_2$ (Cod. Ref. 00-001-0941, color azul).

En el disco de 90/10 HAp/TB (Fig. 4.12b) se conserva la estructura de la HAp y se presume que el TB entra en la estructura, debido a la existencia de un desplazamiento de los picos de la HAp (Cod. Ref. 00-009-0432, color rojo). Este efecto también puede ser provocado por defectos del equipo. Se observa de igual manera que se ha formado alguna fase no estequiométrica que no se ha podido identificar, la cual se asume que es un fosfato, debido a que en el análisis EDS la relación de Ca/P pertenece a una HAp deficiente de calcio o un fosfato precursor de ésta, por lo que los fosfatos se encontrarían en otra fase.

En el caso del disco de 70/30 HAp/TB (Fig. 4.12c), el difractograma corresponde a una mezcla de fosfatos u oxiapatitas pertenecientes a CaP_2O_6 (Cod. Ref. 00-011-0039, color rojo) y $Ca_2P_2O_7$ (Cod. Ref. 00-002-0647, color azul). Existen ciertos picos no identificados que indican que es posible que se haya formado $(Ca, Ti, Ba)_{2-y}(PO_4)_{2-x}$ debido a la reactividad del Ba y del Ca.

El disco de 50/50 HAp/TB (Fig. 4.12d) presenta tres fases de fosfatos según la base de datos. Estos son: $Ca_2P_2O_7$ (Cod. Ref. 00-002-0647, color rojo), otro $Ca_2P_2O_7$ (Cod. Ref. 00-003-0429, color azul) y $Ca_3(PO_4)_2$ (Cod. Ref. 00-006-0200, color verde). No se pudo identificar compuestos resultantes del TB, pero se observa ciertos desplazamientos que pueden ser debido a la interacción con aquellos.

Para el caso del disco de 30/70 HAp/TB ya se observa picos pertenecientes a compuestos derivados del TB. Aquí, se observan tres fases: el TB o $TiBaO_3$ (Cod. Ref. 00-039-0129, color rojo), un óxido $(Ba_{0,88}Ca_{0,12})TiO_3$ (Cod. Ref. 01-081-1288, color azul) y el fosfato $Ca_3(PO_4)_2$ (Cod. Ref. 00-006-0200, color verde).

Al igual que el caso anterior, el disco de 10/90 (Fig. 4.12f) presenta claramente los picos propios del TB (Cod. Ref. 00-039-0129, color rojo) y dos fases más, un óxido de fosfato de calcio $Ca_2P_2O_7$ (Cod. Ref. 00-001-0667, color azul) y el óxido $(Ba_{0,88}Ca_{0,12})TiO_3$ en pequeñas cantidades (Cod. Ref. 01-081-1288, color verde). Por último, el disco de 100 %

TB corresponde claramente al $TiBaO_3$ de la base de datos (Cod. Ref. 00-039-0129, color rojo).

Por la forma definida de los picos se puede afirmar que tenemos estructuras cristalinas, pero para el caso de los discos de 10/90 y 30/70 HAp/TB se observa cierto ensanchamiento en la base indicando que parte de la estructura ha pasado a una fase amorfa, y se cree que viene de la descomposición parcial de la HAp. En estudios anteriores se ha observado que muestras de HAp tratadas a $1200^\circ C$ pierden la estructura cristalina característica y presentan una transformación a la fase β -trifosfato de calcio amorfo (β -TCP) [65], lo que puede suceder con las muestras de 10/90 y 30/70 HAp/TB. A diferencia de los otros discos, éstos tienen una menor cantidad de HAp y podrían reaccionar de forma diferente con la presencia del TB, razón por la cual son los únicos que muestran claramente la fase amorfa en los difractogramas.

El resumen de los resultados EDS y DRX se muestra en la tabla 4.4.

Tabla 4.4: Resumen de los resultados EDS y DRX para los discos microestructurados

HAp/TB	Ca/P	Patrones DRX
100 % HAp	1.45	HAp hexagonal (Cod. Ref. 00-009-0432, color rojo) $Ca_3(PO_4)_2$ (Cod. Ref. 00-001-0941, color azul)
90/10	1.42	HAp Hexagonal (Cod. Ref. 00-009-0432, color rojo)
70/30	-	CaP_2O_6 (Cod. Ref. 00-011-0039, color rojo) $Ca_2P_2O_7$ (Cod. Ref. 00-002-0647, color azul) posiblemente $(Ca, Ti, Ba)_{2-y}(PO_4)_{2-x}$
50/50	-	$Ca_2P_2O_7$ (Cod. Ref. 00-002-0647, color rojo) $Ca_2P_2O_7$ (Cod. Ref. 00-003-0429, color azul) $Ca_3(PO_4)_2$ (Cod. Ref. 00-006-0200, color verde) No se identifica picos del TB
30/70	-	$TiBaO_3$ (Cod. Ref. 00-039-0129, color rojo) $(Ba_{0,88}Ca_{0,12})TiO_3$ (Cod. Ref. 01-081-1288, color azul) $Ca_3(PO_4)_2$ (Cod. Ref. 00-006-0200, color verde)
10/90	-	$TiBaO_3$ (Cod. Ref. 00-039-0129, color rojo) $Ca_2P_2O_7$ (Cod. Ref. 00-001-0667, color azul) $(Ba_{0,88}Ca_{0,12})TiO_3$ (Cod. Ref. 01-081-1288, color verde)
100 % TB	-	$TiBaO_3$ (Cod. Ref. 00-039-0129, color rojo)

4.2. Caracterización Óptica

El quitosano, el TB y la HAp presentan propiedades de fotoluminiscencia [14, 15], por lo que es de interés su estudio en esta área para posibles aplicaciones como biomarcadores o su uso en bioimagen. Por este motivo, se midió la fotoluminiscencia de las diferentes estructuras sintetizadas, usando como fuente un diodo led UV con $\lambda = 385[nm]$. En esta sección se presentan los espectros de luminiscencia de las membranas nanoestructuradas, de las nanoestructuras *core-shell* y de los discos nano y microestructurados.

4.2.1. Membranas Nanoestructuradas

Para el análisis de los espectros de las membranas nanoestructuradas (Fig. 4.13) se tomó como base el espectro de la membrana de quitosano que es la matriz de estas nanoestructuras y además presentó menor intensidad. Los cuatro espectros tienen un rango de emisión desde $450[nm]$ a $625[nm]$ y sus máximos están en $502,1[nm]$, para las membranas de quitosano, quitosano-HAp y quitosano TB. Para la de quitosano-TB-HAp el máximo tiene un corrimiento a una longitud de onda menor que es en $496,16[nm]$.

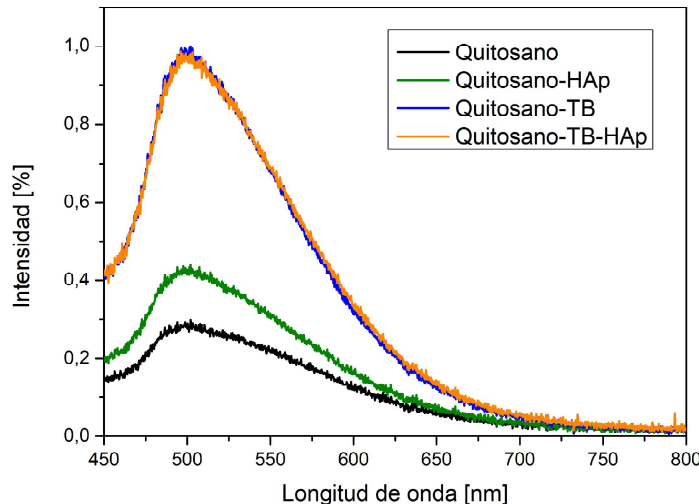


Figura 4.13: Espectro de luminiscencia de las membranas nanoestructuradas.

La presencia de HAp en la matriz de quitosano incrementa en un 47% más en su intensidad en el máximo de luminiscencia y un 42% en el área bajo la curva debido a la contribución a bajas energías de la HAp. Por otro lado, el TB en la matriz de quitosano aumenta un 235% la intensidad y 214% el área bajo la curva. La luminiscencia del TB se debe a defectos superficiales que pueden actuar como trampas del almacenamiento de

energía [66]. Al tener los 3 compuestos juntos, quitosano-TB-HAp, disminuye ligeramente la intensidad del máximo de luminiscencia con respecto a la muestra de quitosano-TB. Esto se debe que al cubrir la HAp a las partículas de TB, bloquean su contribución y disminuye la intensidad. Pero de igual manera, la combinación de quitosano-TB-HAp nos da una intensidad en el máximo con un 230 % mayor y un área bajo la curva con 212 % más que la de la matriz de quitosano.

En la literatura se menciona que el quitosano presenta su intensidad máxima alrededor de 460[*nm*] para una fuente de excitación de 369[*nm*]. La posición del máximo de emisión o luminiscencia cambia dependiendo de la fuente utilizada [67,68]. La HAp tiene su máximo de emisión alrededor de 420[*nm*] y esta posición depende de la morfología que presente. El valor mencionado corresponde a nanoesferas de HAp en los trabajos reportados [69,70]. También se encuentra en la literatura que la longitud de onda del máximo del TB se da a valores mayores que la del quitosano y la HAp, ésta se presenta alrededor de 560[*nm*] [66,71]. Como la contribución de luminiscencia de los compuestos se suman, existe un desplazamiento en los máximos de nuestros sistemas. Además, encontramos que los espectros de nuestras estructuras muestran el mismo patrón de luminiscencia del quitosano por lo que se podría pensar que existe transferencia de iones hacia este por parte del TB y la HAp.

4.2.2. Nanoestructuras Tipo *Core-Shell*

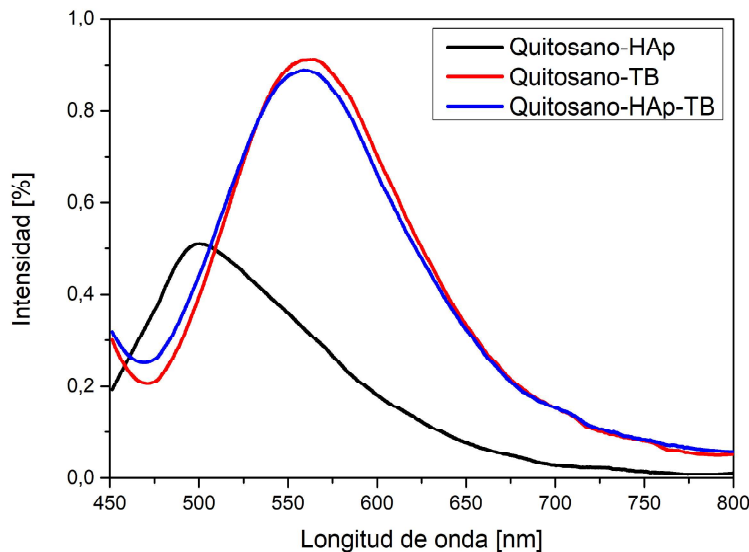


Figura 4.14: Espectros de luminiscencia de las nanoestructuras tipo *core-shell*.

En el caso de las nanoestructuras *core-shell* se tomará como base el espectro de la nanoestructura de quitosano-HAp debido a que presenta la menor intensidad en su máximo (Fig. 4.14). El rango de emisión está entre 450 y 625[nm] con en el máximo de emisión en 496,42[nm]. Las muestras de quitosano-TB y quitosano-TB-HAp muestran un rango de emisión desde 475 a 675[nm] con sus máximos en 555,89 y 557,68[nm], respectivamente. El espectro de quitosano-HAp presenta un corrimiento hacia longitudes de onda menores, debido a que en el proceso de síntesis se descompone la mayor cantidad de quitosano y queda una mayor contribución de la HAp, la cual presenta un máximo de emisión alrededor de los 400[nm] [72].

La presencia del TB en las muestras de quitosano-TB y quitosano-TB-HAp incrementan en un 79 % y 72 % la intensidad del máximo de emisión, y en un 102 % y 100 % en su área bajo la curva en relación a la nanoestructura de quitosano-HAp. Aquí se observa que, al igual que en el caso de las membranas, el TB es el mayor contribuyente en la luminiscencia de las nanoestructuras *core-shell*.

4.2.3. Discos Compactos Nanoestructurados

Los discos compactos nanoestructurados calcinados y sin calcinar muestran un espectro de emisión entre 475 y 700[nm] (Fig. 4.15). El análisis comparativo tomó como base el espectro de la muestra de 100 % TB para los dos casos, debido a que ésta presenta una menor intensidad. Los resultados se los resume en la tabla 4.5.

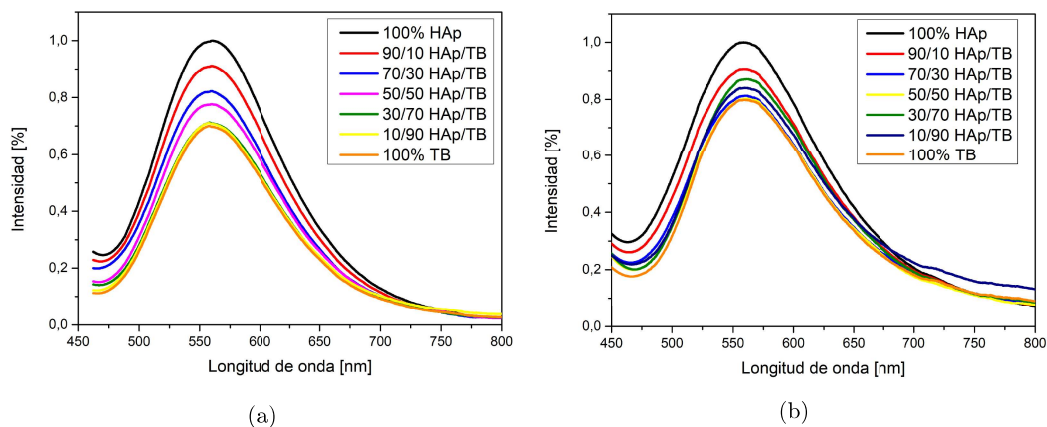


Figura 4.15: Espectro de luminiscencia de los discos compactos nanoestructurados: a) sin calcinar y b) calcinados a 400°C.

Los espectros de los discos sin calcinar (Fig. 4.15a) tienen máximos cerca de 560[nm] y

se puede observar que a mayor cantidad de HAp, el máximo se desplaza hacia longitudes de onda un tanto mayor, y de igual manera, a mayor cantidad de HAp mayor es la intensidad y el área bajo la curva.

Tabla 4.5: Resultados cuantitativos de fotoluminiscencia para los discos compactos nanoestructurados sin calcinar y calcinados a $400^{\circ}C$.

%HAp/ %TB	$\lambda_{max}[nm]$	% de intensidad	% área bajo la curva
Discos compactos nanoestructurados sin calcinar			
100/0	560,76	143	148,9
90/10	560,25	130,3	134,9
70/30	559,48	117,6	120,8
50/50	559,99	111,0	113,7
30/70	558,2	101,7	103,7
10/90	557,17	101,5	102,7
0/100	557,43	100	100
Discos compactos nanoestructurados calcinados a $400^{\circ}C$			
100/0	558,71	125,2	129,8
90/10	558,71	113,5	117,2
70/30	561,78	101,8	104,5
50/50	561,27	100,5	101,8
30/70	562,81	109,2	109,5
10/90	558,96	105,2	108,7
0/100	559,99	100	100

Por otro lado, tenemos a los espectros de los discos calcinados a $400^{\circ}C$, que tienen sus máximos cercanos a $562[nm]$. No se observa un patrón claro ni en intensidad del máximo de emisión ni en área bajo la curva. Las muestras presentan un comportamiento creciente a medida que aumenta la cantidad de HAp; sin embargo, existe un salto a partir de la muestra de 50/50 HAp/TB, en donde baja su intensidad, muy cercana a la de 100% TB, pero a partir de esta sigue con el comportamiento creciente.

4.2.4. Discos Compactos Microestructurados

Los discos microestructurados presentan un rango de emisión entre 470 y $690[nm]$ (Fig. 4.16) y sus máximos de intensidad se encuentran entre los 552 y $565[nm]$. Las muestras puras de 100% HAp y 100% TB tienen sus máximos en longitudes de onda menores que las mezclas, como se observa en la tabla 4.6. Los espectros no muestran ninguna tendencia, pero se puede observar que el de mayor intensidad del máximo de emisión y de mayor área bajo la curva pertenece al disco de 70/30 HAp/TB y el de menor al de 50/50 HAp/TB.

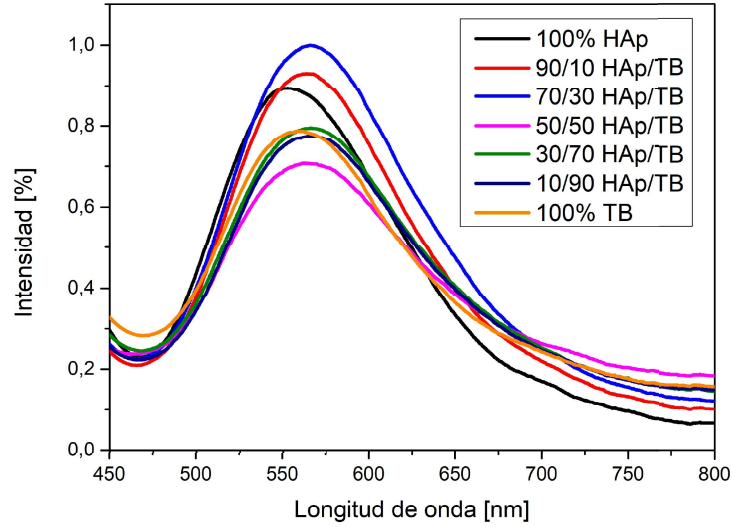


Figura 4.16: Espectro de luminiscencia de los discos compactos microestructurados.

Tabla 4.6: Resultados cuantitativos de fotoluminiscencia para los discos compactos microestructurados sinterizados a 1250°C .

Discos compactos microestructurados			
%HAp/ %TB	$\lambda_{max}[nm]$	% de intensidad	% área bajo la curva
100/0	552,55	113,4	105,8
90/10	563,32	118,1	111,1
70/30	565,37	126,9	121,9
50/50	562,3	89,8	94,0
30/70	565,88	100,9	101,8
10/90	567,42	98,4	99,0
0/100	557,94	100	100

4.2.5. Comparación de fotoluminiscencia entre las diferentes estructuras

Se ha realizado una comparación entre las diferentes estructuras, teniendo como base al espectro del disco compacto nanoestructurado sin calcinar de 100 % HAp.

En la figura 4.17a se presentan los espectros de los discos nanoestructurados sin calcinar de 100 % HAp y 100 % TB, la membrana y *core-shell* de quitosano-TB-HAp. Como se observa en esta figura y en la tabla 4.7, al comparar con el disco de 100 % HAp, la membrana de quitosano-TB-HAp presenta una intensidad y un área bajo la curva mucho mayores, mientras que la nanoestructura *core-shell* presenta valores menores. Esto puede deberse a que durante la pirolización para la formación de estas estructuras, se forma una capa de carbón amorfo en el exterior que afecta las propiedades ópticas disminuyendo la intensidad.

La comparación de los espectros de los discos nano y microestructurados de 100% HAp y 100% TB, se muestra en la figura 4.17b y en la tabla 4.7. El disco de 100% HAp calcinado a 400°C es el que muestra mayor intensidad y mayor área bajo la curva, y el disco de 100% HAp sinterizado a los 1250°C presenta una disminución en la intensidad y el área comparándolo con el disco de HAp sin calcinar. Al comparar entre las muestras de 100% TB, se observa que a mayor temperatura en el tratamiento térmico la intensidad disminuye y de igual manera el área bajo la curva.

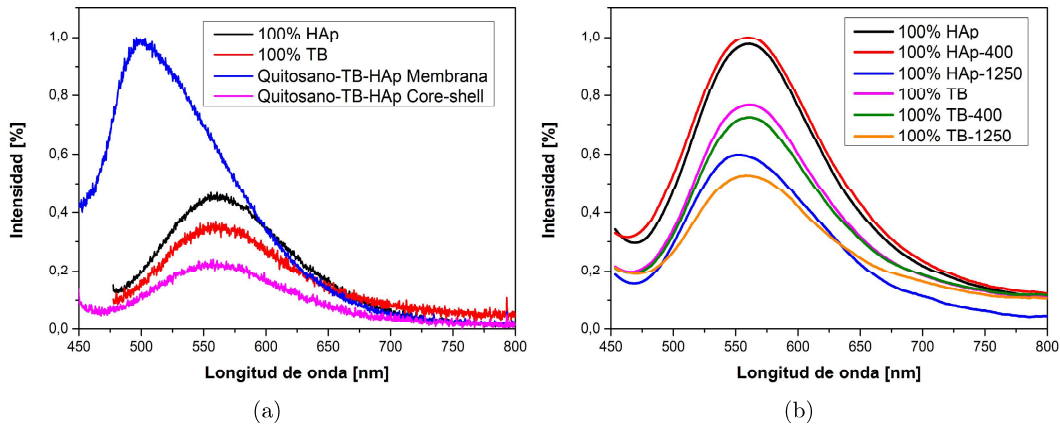


Figura 4.17: Comparación de los espectro de luminiscencia de: a) membranas, *core-shell* y discos nanoestructurados de 100% HAp y 100% TB y b) discos nano y microestructurados de 100% HAp y 100% TB.

Estudios anteriores han descrito que la HAp presenta su mayor luminiscencia cuando se calcina a 400°C , y a temperaturas mayores o menores esta propiedad se desactiva [73]. Esto se lo verifica en nuestros resultados, donde el disco con mayor intensidad de luminiscencia es el disco de 100% HAp calcinado a 400°C .

De esta comparación podemos decir que las membranas nanoestructuradas presentan mayor luminiscencia que las demás estructuras debido a la contribución del quitosano, y las estructuras de menor luminiscencia son las nanoestructuras tipo *core-shell* debido a la presencia de carbono amorfo.

Tabla 4.7: Resultados cuantitativos de fotoluminiscencia para las diferentes estructuras.

Análisis cuantitativo de las diferentes estructuras			
Estructura	λ_{max} [nm]	% de intensidad	% área bajo la curva
100 % HAp	560,76	100	100
100 % TB	559,73	79,2	80,9
Q-TB-HAp Membrana	496,16	213,9	188,7
Q-TB-HAp <i>Core-shell</i>	557,68	51,4	48,8
100 % HAp-400	558,71	102,4	105,3
100 % HAp-1250	552,55	61,3	59,5
100 % TB	557,43	78,7	77,9
100 % TB-400	559,99	74,3	74,2
100 % TB-1250	557,94	54,0	56,2

4.3. Caracterización Eléctrica

Se han realizado mediciones de impedancia y capacitancia para cada muestra, y a partir de éstas se ha calculado la constante dieléctrica y la conductividad mediante las ecuaciones (2.5) y (2.6). Como se ha mencionado en el Capítulo 2, las propiedades eléctricas de estos materiales resultan de gran interés en aplicaciones de restauración ósea; por tal motivo, se ha realizado este estudio. Esta sección está dividida por tipo de estructuras.

4.3.1. Membranas Nanoestructuradas

La figura 4.18 muestra la evolución del módulo de la impedancia ($|Z|$) y de la conductividad (σ) en función de la frecuencia para las membranas nanoestructuradas. Se puede observar en la gráfica de la impedancia (Fig. 4.18a) que ésta disminuye a medida que aumenta la frecuencia, y en la gráfica de conductividad (Fig. 4.18b), como es de esperarse, su comportamiento es inverso al de la impedancia, a mayor frecuencia mayor es su conductividad. Además se observa que a partir de $2 * 10^5 [Hz]$ aproximadamente, existe un cambio en la pendiente de las curvas de $|Z|$ y de σ , lo que se atribuye a que a altas frecuencias se activan diferentes procesos de conducción.

Para el análisis del comportamiento de cada muestra se ha tomado como base la curva de la membrana de quitosano, ya que es la que presenta una pendiente casi constante para la impedancia y la conductividad en todo el rango de frecuencias. Al comparar con la membrana de quitosano-TB, ésta muestra una impedancia un tanto mayor, lo que indica que es

una muestra menos conductora, como se puede corroborar en la gráfica de conductividad. La presencia de TB en su estructura, el cual es un material cerámico y dieléctrico, hace que disminuya la conducción eléctrica.

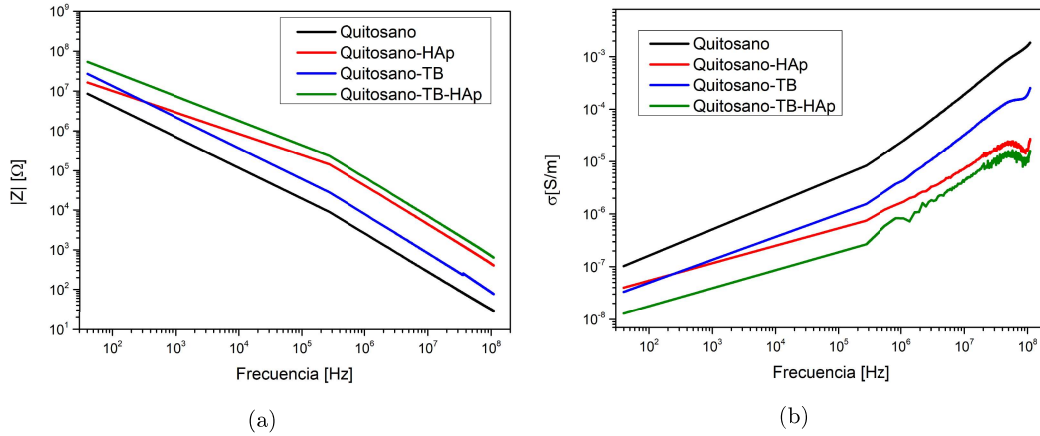


Figura 4.18: a) Impedancia y b) conductividad de las membranas nanoestructuradas.

Las muestras de quitosano-HAp y quitosano-TB-HAp siguen tendencias un tanto similares y muestran una impedancia aun mayor que la de quitosano-TB. Para frecuencias mayores a $3 * 10^5 [Hz]$ estas dos membranas presentan una impedancia un orden de magnitud mayor, y una conductividad dos órdenes de magnitud menor en comparación con la membrana de quitosano. Aquí, la membrana de quitosano-TB-HAp es la muestra más resistiva o, dicho de otro modo, la muestra menos conductora.

Según datos reportados en la literatura, membranas secas de quitosano exhiben una conductividad con valores entre 10^{-7} y $10^{-8} [S/m]$, y membranas hidratadas valores alrededor de $10^{-2} [S/m]$. Estos procesos de conducción se los atribuye a los iones del agua incorporada en las membranas [74]. La conductividad reportada para el TB está entre 10^{-9} y $10^{-7} [S/m]$ y es de tipo extrínseca [27, 75]. Para la HAp se ha reportado una conductividad protónica con valores alrededor de $10^{-10} [S/m]$, este valor varía dependiendo de la temperatura a la que sea sometida la HAp, alcanzando así valores de 10^{-5} y $10^{-2} [S/m]$ para temperaturas de calcinación mayores que $300^\circ C$ [76, 77]. Como podemos ver, la HAp es la que presenta una conductividad menor seguida del TB. Esto se refleja en nuestros resultados, dado que cuando existe la presencia de TB en las muestras, su impedancia aumenta y su conductividad disminuye, y es más notable estos cambios cuando tenemos la presencia de TB e HAp juntos.

La capacitancia en serie (C_s) y constante dieléctrica relativa (ϵ_r) disminuyen a medida que aumenta la frecuencia y a partir de $2 * 10^5 [Hz]$ alcanzan un valor constante como se puede observar en la figura 4.19. Las medidas de C_s y ϵ_r de las membranas que tienen en su composición a la HAp disminuye en dos órdenes de magnitud su valor inicial, y las que no tienen HAp disminuyen en solo un orden de magnitud a frecuencias altas. La matriz de quitosano es la que presenta mayor C_s y mayor ϵ_r , y la membrana de quitosano-TB-HAp la que presenta valores menores.

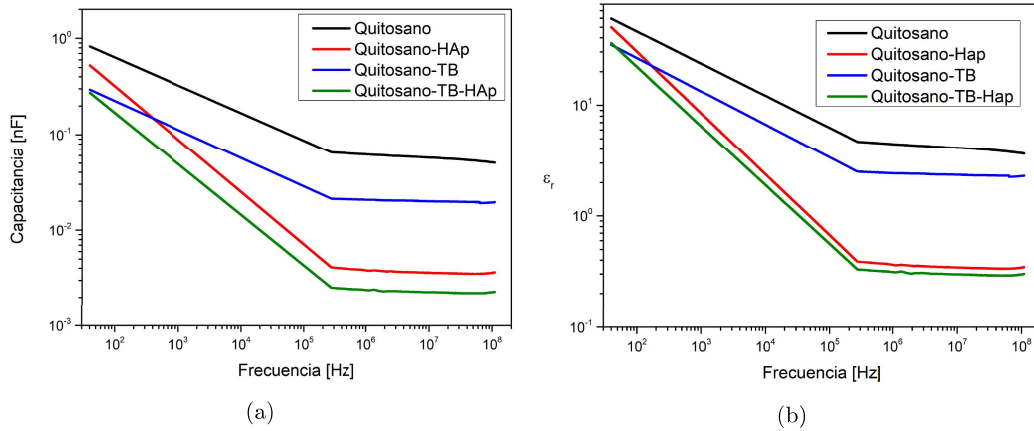


Figura 4.19: a) Capacitancia y b) constante dieléctrica relativa de las membranas nanoestructuradas.

En trabajos anteriores se ha visto que la constante dieléctrica relativa para el quitosano tiene valores alrededor de $\epsilon_r = 80$ para frecuencias bajas [78], para el TB se ha encontrado valores entre $100 - 1250$ [79] y para la HAp hexagonal $\epsilon_r = 7, 28$ y $4, 42$ [80]. Estos valores que varían de acuerdo con la temperatura a la que sean sometidos. Según los valores reportados, la HAp presenta una constante dieléctrica relativa más baja que el quitosano y el TB, por lo que al combinarla con estos el sistema presenta una disminución en su constante dieléctrica. Esto concuerda con los resultados obtenidos, los cuales presentan valores similares a los reportados en la literatura para ϵ_r . Además, a frecuencias muy grandes se espera que los mecanismos de polarización desaparezcan, fenómeno propio de los materiales dieléctricos. Esto se observa en la figura 4.19, donde a mayor frecuencia disminuye ϵ_r .

4.3.2. Nanoestructuras Tipo *Core-Shell*

El comportamiento del módulo de la impedancia y de la conductividad de las estructuras *core-shell* es similar al de las membranas nanoestructuradas, con la diferencia que para la impedancia es un tanto menor y para la conductividad un tanto mayor (Fig. 4.20).

Esto es debido a la pérdida de quitosano al momento de la pirolización.

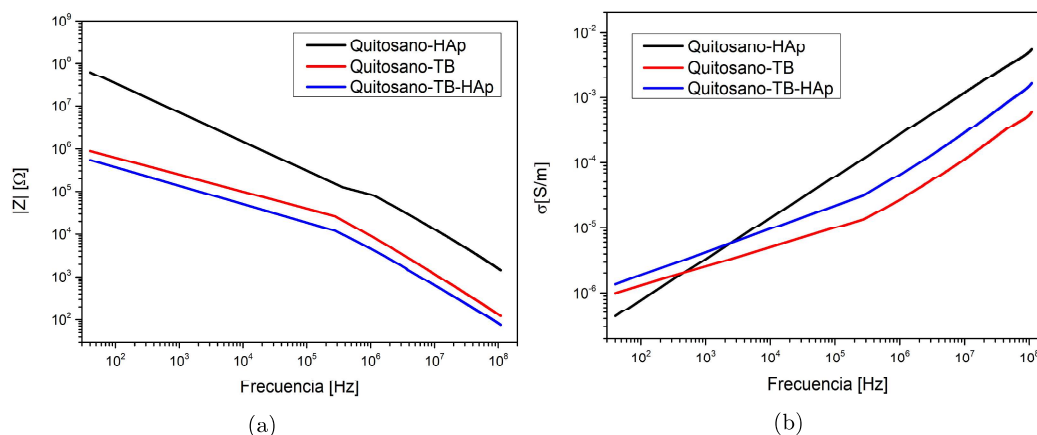


Figura 4.20: a) Impedancia y b) conductividad de las nanoestructuras tipo *core-shell*.

Las estructuras *core-shell* de quitosano-HAp presentan la mayor impedancia de este grupo, a frecuencias bajas su valor está alrededor de $10^8 \Omega$ y supera en dos órdenes de magnitud a las estructuras de quitosano-TB y quitosano-TB-HAp, y a frecuencias altas su valor llega a $10^3 [\Omega]$, superándolas en un orden de magnitud. Estas dos últimas tienen un comportamiento similar entre sí, siendo la nanoestructura de quitosano-TB-HAp la de menor impedancia. En el caso de la conductividad, la estructura de quitosano-HAp presenta los valores más bajos a frecuencias menores que $2 * 10^2 [Hz]$, y para frecuencias mayores su conductividad es mayor, seguida de la estructura de quitosano-TB-HAp y luego la de quitosano-TB. Como en el caso de las membranas, en las estructuras *core-shell* el TB es el que presenta una mayor resistencia en la conducción eléctrica al ser un material dieléctrico.

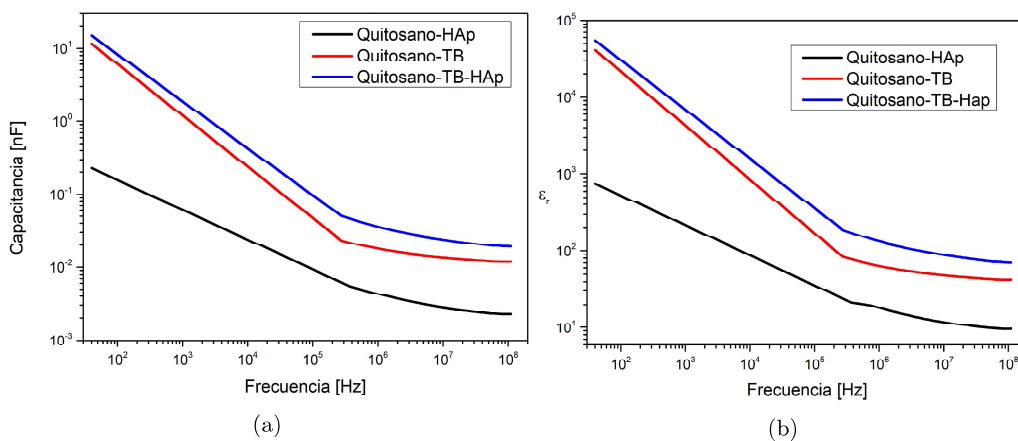


Figura 4.21: a) Capacitancia y b) constante dieléctrica relativa de las nanoestructuras tipo *core-shell*.

La capacitancia y constante dieléctrica relativa exhiben un comportamiento similar al aumentar la frecuencia (Fig. 4.21). La estructura que presenta valores más bajos de estas magnitudes es la de quitosano-HAp y la de más altos valores es la de quitosano-TB-HAp. En comparación con las membranas, las estructuras *core-shell* presentan una capacitancia superior en un orden de magnitud. Igualmente, la constante dieléctrica relativa de las estructuras *core-shell* supera en tres órdenes de magnitud a la de las membranas. Por otro lado, las dos estructuras se comportan de la misma manera con la variación de frecuencia, a mayor frecuencia menor capacitancia y menor constante dieléctrica relativa.

La constante dieléctrica de las estructuras *core-shell* de quitosano-TB y quitosano-TB-HAp presentan valores altos pues están en el orden de 10^4 , que es atribuido al TB. Se ha encontrado que para ciertas temperaturas, el TB con una estructura de perovskita llega a tener valores de constante dieléctrica relativa de hasta 15000 [81]. Al realizar el proceso de pirólisis para obtener las estructuras *core-shell*, se le somete a una temperatura de $400^\circ C$, lo que afecta al valor de la constante dieléctrica, dando resultados tan altos sin necesidad de alcanzar grandes valores de temperatura.

4.3.3. Discos Compactos Nanoestructurados

Los discos compactos nanoestructurados calcinados y sin calcinar muestran un comportamiento decreciente para el módulo de la impedancia y creciente para la conductividad (Fig. 4.22), similar a las membranas y las estructuras *core-shell*, pero con una diferencia de un orden de magnitud mayor en sus valores para algunas muestras.

Los valores de impedancia a bajas frecuencias de los discos sin calcinar se encuentran entre 10^7 y $10^9 \Omega$ sin seguir un patrón según sus porcentajes de material, pero a partir de $10^5 [Hz]$, aproximadamente, existen dos agrupaciones, una es de los discos de 100% HAp, 90/10, 70/30 y 50/50 HAp/TB, y otra, de los discos de 30/70, 10/90 HAp/TB y 100% TB (Fig. 4.22a). En este rango de frecuencias, la impedancia de la primera agrupación es mayor y, para el disco de 50/50 HAp/TB, es mayor en todo el rango de frecuencias.

De igual manera, para la conductividad de los discos sin calcinar tampoco existe una secuencia según el porcentaje de los compuestos, pero el disco de 50/50 HAp/TB es el de menor conductividad en todo el rango de frecuencias (Fig. 4.22b). Los valores de conductividad a frecuencias bajas están entre 10^{-9} y $10^{-6} [S/m]$, la que aumenta con la frecuencia

hasta llegar a valores entre 10^{-4} y $10^{-2}[S/m]$.

Los discos nanoestructurados calcinados, igualmente no presentan un patrón en la impedancia y en la conductividad (Fig. 4.22c y 4.22d). La impedancia a frecuencias bajas para el disco de 100 % TB está en $10^5[\Omega]$ y para los demás está en $10^7[\Omega]$. A partir de $10^6[Hz]$ se observan tres agrupaciones, la una de los discos de 100 % HAp, 90/10, 70/30 y 50/50 HAp/TB, la otra de 30/70 y 10/90 HAp/TB, y por último, el disco de 100 % TB, éstas están ordenadas de mayor a menor valor de impedancia.

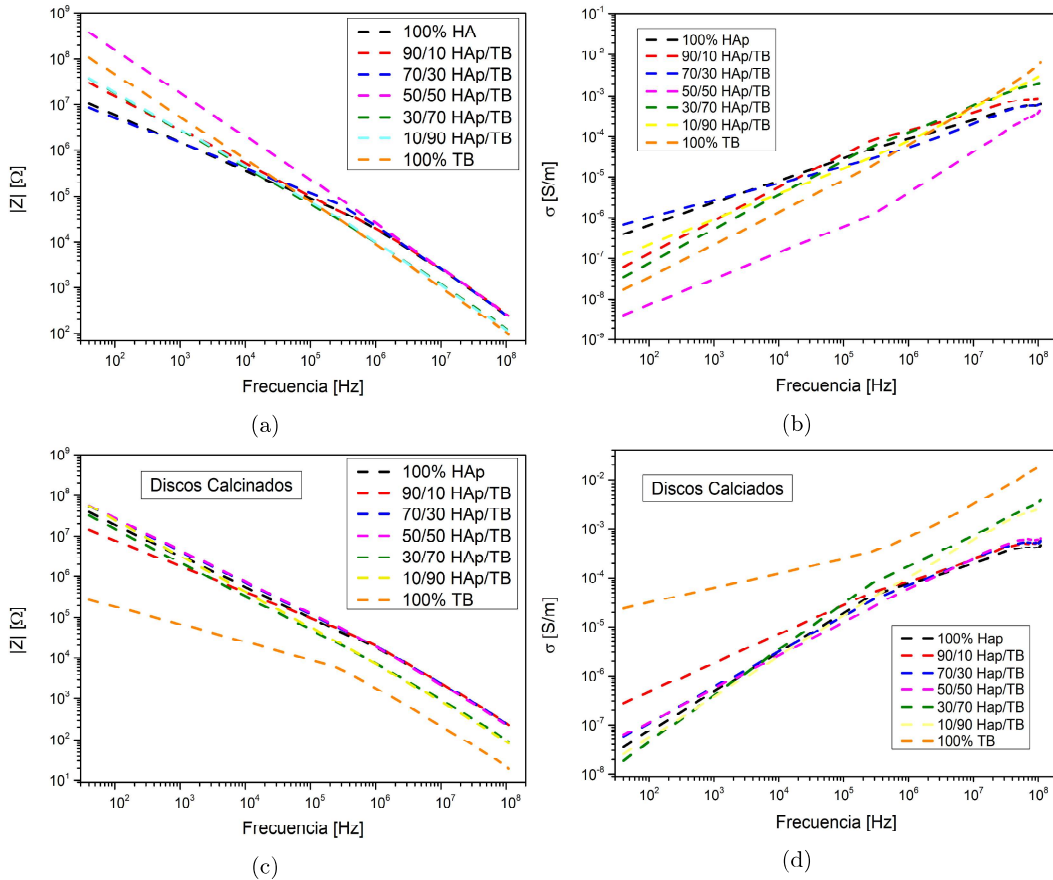


Figura 4.22: a) Impedancia y b) conductividad de los discos nanoestructurados sin calcinar, c) impedancia y d) conductividad de los discos nanoestructurados calcinados a $400^{\circ}C$.

La conductividad a frecuencias bajas para los discos calcinados está entre 10^{-8} y $10^{-7}[S/m]$ y para el disco de 100 % TB está en $10^{-5}[S/m]$, el cual presenta mayor valor de conductividad en todo el rango de frecuencias. A frecuencias superiores a $10^6[Hz]$ se presentan las mismas tres agrupaciones que en la impedancia: la mayor es la del disco 100 % TB, le siguen los discos de 30/70 y 10/90 HAp/TB y por último los de 100 % HAp, 90/10, 70/30 y 50/50 HAp/TB.

La capacitancia y constante dieléctrica relativa de los discos nanoestructurados calcinados y sin calcinar tienen valores similares a los de la estructura *core-shell* y mayores que los de las membranas (Fig. 4.23). A frecuencias bajas ninguno de los discos presenta una correlación con su composición, pero a partir de $10^6 [Hz]$ se agrupan de igual forma que en el caso de la impedancia.

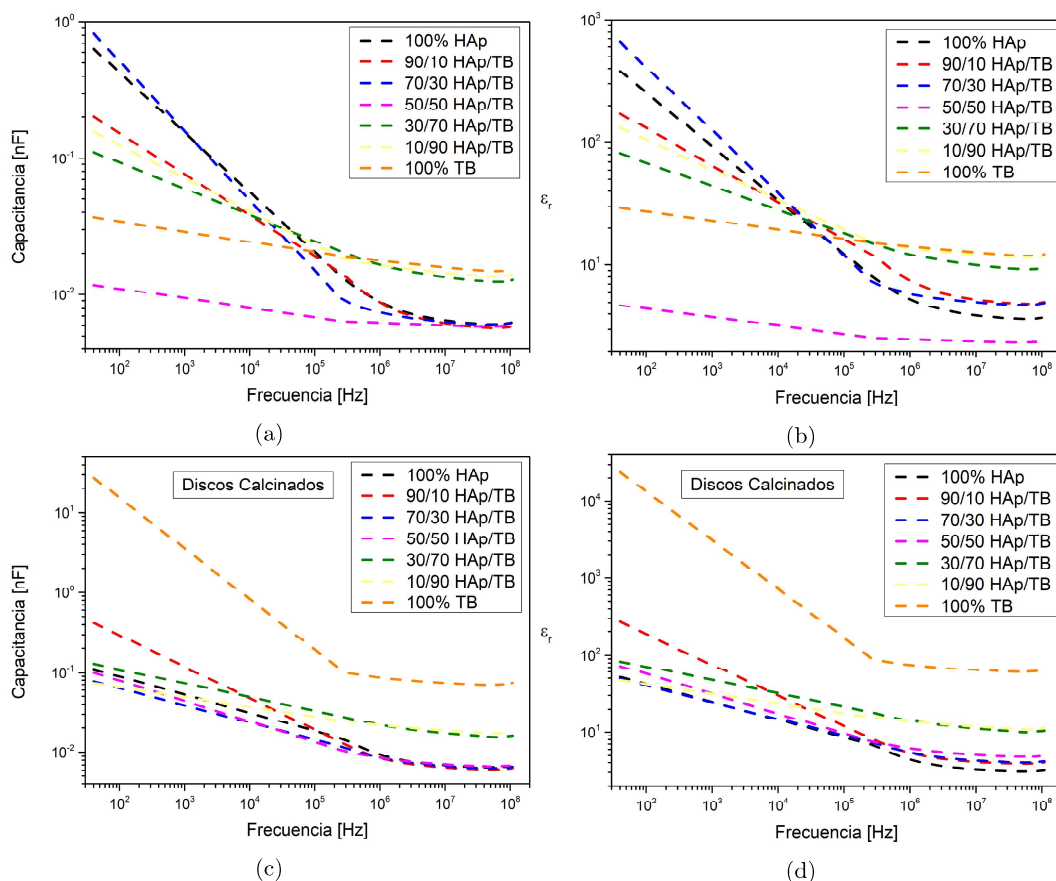


Figura 4.23: a) Capacitancia y b) constante dieléctrica relativa de los discos nanoestructurados sin calcinar, c) capacitancia y d) constante dieléctrica relativa de los discos nanoestructurados calcinados a $400^{\circ}C$.

A frecuencias altas, la agrupación de 100 % TB, 10/90 y 30/70 HAp/TB de los discos sin calcinar muestran mayor capacitancia con un orden de magnitud superior a la otra agrupación. Para la constante dieléctrica, la agrupación ya no es tan clara pero se observa la misma tendencia. El disco de 50/50 HAp/TB presenta la menor capacitancia y constante dieléctrica en todo el rango de frecuencias, y el disco de 100 % TB la mayor capacitancia y constante dieléctrica para frecuencias altas (Fig. 4.23a y 4.23b).

Para los discos calcinados, los rangos de la capacitancia y constante dieléctrica a fre-

cuencias bajas aumentan en un orden de magnitud en comparación con los discos sin calcinar. Principalmente se observa un cambio drástico para el disco de 100 % TB, el cual aumenta tres órdenes de magnitud su constante dieléctrica, de 10^1 a 10^4 , lo que es comparable con el valor de 15000 mencionado en la literatura [81]. La capacitancia y constante dieléctrica presentan las tres mismas agrupaciones que para la impedancia, donde el disco de 100 % TB es el que presenta mayores valores, seguido de los discos de mayor cantidad de TB y por último los de mayor HAp.

Podemos ver que cuando se someten los discos nanoestructurados a la calcinación, aumenta su conductividad y constante dieléctrica de forma notable, principalmente en los discos con mayor porcentaje de TB. Esto puede ser atribuido a la generación de vacancias de oxígeno en el TB durante la calcinación o por la presencia de impurezas. El TB experimenta una transición de fase tetragonal-cúbica durante el calentamiento y cúbica-tetragonal durante el enfriamiento debido a que en estos procesos pasa por la temperatura de Curie (120°C) [82]. Así, durante los cambios de fase producidos en el tratamiento térmico a 400°C el oxígeno puede generar vacancias al reaccionar con el ambiente [26]. Esto origina una variación en la nanoestructura y por ende en las propiedades eléctricas.

4.3.4. Discos Compactos Microestructurados

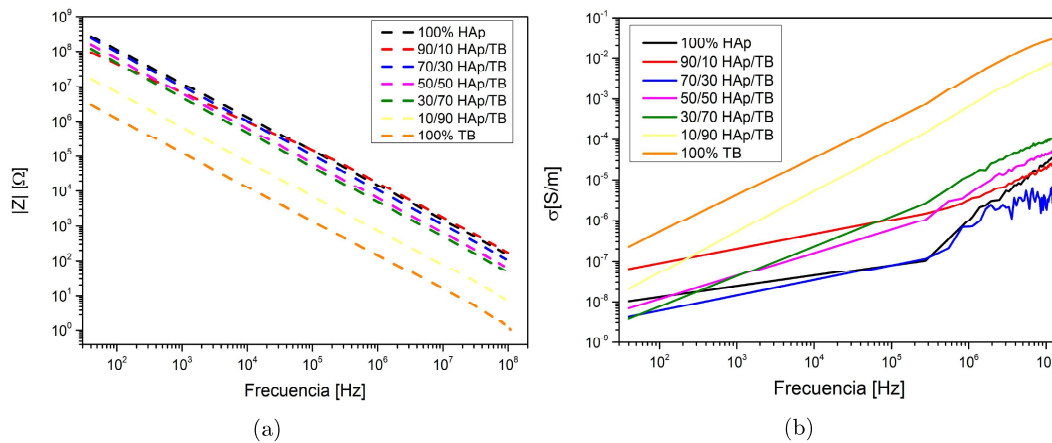


Figura 4.24: a) Impedancia y b) conductividad de los discos compactos microestructurados sinterizados a 1250°C .

El módulo de la impedancia y conductividad en los discos microestructurados son de un orden de magnitud menor que aquel de las nanoestructuras (Fig. 4.24). En la impedancia ya no se observa el cambio de pendiente a frecuencias altas y se tiene que a mayor porcentaje de TB, menor es la impedancia (Fig. 4.24a). Para los discos de 100 % TB y 90/10

HAp/TB es más notoria la disminución, ya que es de uno y dos órdenes de magnitud menor que los otros discos, respectivamente, lo que se refleja en la conductividad. Se tiene que el disco de 100 % TB tiene mayor conductividad seguido del disco de 10/90 HAp/TB y de valores variables para los otros discos.

La capacitancia y constante dieléctrica relativa de los discos microestructurados presentan un comportamiento levemente decreciente (Fig. 4.25). Sus valores son similares a los de las nanoestructuras a bajas frecuencias, con la diferencia que al aumentar la frecuencia, los discos microestructurados presentan un cambio muy pequeño, sus valores son casi constantes. En estas medidas se observa claramente que a mayor cantidad de TB, mayores son la capacitancia y constante dieléctrica relativa.

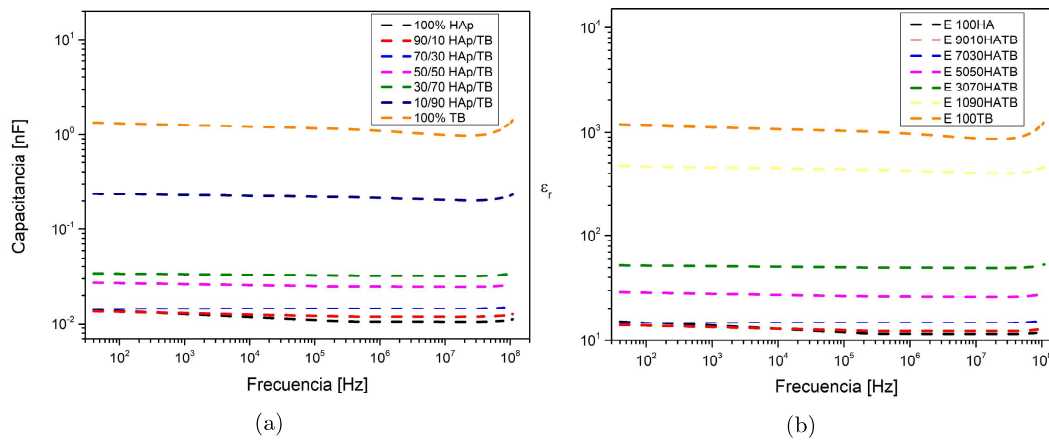


Figura 4.25: a) Capacitancia y b) constante dieléctrica de los discos compactos microestructurados sinterizados a 1250°C

La capacitancia y la constante dieléctrica relativa para el disco microestructurado (disco sinterizado) de 100 % TB son menores que el disco nanoestructurado calcinado y mayores que el disco nanoestructurado sin calcinar. Esto se debe a los cambios estructurales que suceden durante la sinterización a temperaturas muy altas (1250°C) como por ejemplo: el aumento del tamaño de grano, la porosidad, la generación de vacancias o defectos, la reducción de Ti^{4+} a Ti^{3+} [26], y la presencia de otras fases como se observó en el análisis de DRX. Todos estos cambios afectan tanto a las propiedades eléctricas como a las propiedades ópticas.

Capítulo 5

Conclusiones y Recomendaciones

5.1. Conclusiones

- Se sintetizaron tres tipos de nanoestructuras de hidroxiapatita (HAp) y titanato de bario (TB): membranas nanoestructuradas, nanoestructuras tipo *core-shell* y discos compactos nanoestructurados calcinados y sin calcinar. También se sintetizaron discos microestructurados de HAp-TB.
- Se obtuvieron estructuras *core-shell* de quitosano-HAp, quitosano-TB y quitosano-TB-HAp, donde el quitosano fue la coraza (*shell*) y las partículas de HAp y TB fueron el núcleo (*core*).
- Se determinaron las propiedades de fotoluminiscencia para cada sistema sintetizado, en el cual se destacaron las membranas de quitosano-TB y quitosano-TB-HAp. La HAp y el TB aumentan la propiedad de luminiscencia del quitosano, pero la mayor contribución la da el TB. La acción conjunta de estos compuestos, han dado una emisión mucho mayor que los demás sistemas.
- Los discos compactos nano y microestructurados también presentan emisión fotoluminiscente, pero en menor intensidad que las membranas mencionadas. Por otro lado, los sistemas *core-shell* presentan una emisión notablemente menor que los otros sistemas debido a la presencia de carbono amorfo.
- En la fotoluminiscencia de los discos compactos, la temperatura de calcinación juega un papel importante. Se observó que, precisamente como se ha presentado en estudios anteriores, la HAp muestra una mayor fotoluminiscencia cuando se la ha sometido a una temperatura de $400^{\circ}C$.

- La fotoluminiscencia de los discos de TB tienen un comportamiento decreciente con forme aumenta su temperatura. Ésto se debe a las vacancias generadas, los cambios de fase que sufre y el cambio en la estructura.
- Las intensidades de fotoluminiscencia de los discos microestructurados están relacionadas con las fases que presentaron según el análisis DRX. El disco 50/50 HAp/TB presenta el menor máximo de intensidad de fotoluminiscencia en comparación con los otros discos. Este comportamiento se atribuye a las diferentes fases detectadas para el disco 50/50 HAp/TB según el análisis DRX. Su difractograma difiere considerablemente de los otros ya que presenta picos más definidos y sin bases ensanchadas, indicando así que sus fases son más cristalinas.
- Se caracterizaron las propiedades eléctricas: impedancia, capacitancia, conductividad y constante dieléctrica relativa, para todos los sistemas sintetizados. Se obtuvieron valores altos con órdenes de magnitud de 10^3 y 10^4 para la constante dieléctrica en los discos nanoestructurados calcinados. Las estructuras *core-shell* presentaron valores un tanto menor que los discos, pero en el mismo orden de magnitud.
- La conductividad de los diferentes sistemas a bajas frecuencias se encuentran en un rango de 10^{-8} a $10^{-6}[S/m]$, en donde las estructuras *core-shell* son las que presentan el valor más alto. Por otra parte, para los discos compactos y las membranas, las muestras con mayor cantidad de HAp presentan una disminución en la conductividad. Este efecto se amplifica en frecuencias altas.
- En las diferentes propiedades eléctricas de los sistemas nanoestructurados se observa un cambio en la pendiente a frecuencias altas, aproximadamente a partir de $10^6[Hz]$. Sin embargo, los discos microestructurados no muestran este cambio con la frecuencia, su valor permanece casi constante. Tal comportamiento debe a la presencia de diferentes fases que aparecen en la síntesis de las microestructuras, lo que no sucede en el caso de las nanoestructuras. Las diferentes fases de las microestructuras fueron identificadas mediante el análisis DRX.
- Se observó que las diferentes propiedades analizadas dependen de la estructura y la composición de los sistemas. Siendo las membranas estructuradas las que sobresalen en la fotoluminiscencia y los discos nanoestructurados calcinados en las propiedades eléctricas.

5.2. Recomendaciones

- Se recomienda realizar un estudio más a fondo de la influencia de la temperatura de calcinación en los discos compactos, ya que estos presentan propiedades eléctricas con resultados variados e interesantes.
- Debido a la alta flexibilidad y resistencia observadas empíricamente en las membranas, se recomienda estudiar sus propiedades mecánicas.
- Se recomienda mejorar el proceso de pirólisis, en donde exista un flujo constante de nitrógeno y un aumento en el tiempo de proceso, para así descomponer totalmente el quitosano y obtener las estructuras *core-shell* de TB-HAp que se deseaba.

Bibliografía

- [1] G. Genchi, A. Marino, A. Rocca, V. Mattoli, and G. Ciofani. Barium titanate nanoparticles: promising multitasking vectors in nanomedicine. *IOP Publishing-Nanotechnology*, 27, mayo 2016.
- [2] K. V. S. Raman and Y. Y. Topolov. Piezoelectric composites based on hydroxyapatite / barium titanate. *Advances in Science and Technology*, 54:1–6, enero 2008.
- [3] Londoño M., Echavarría A., and De La Calle F. Características Cristaloquímicas de la Hidroxiapatita Sintética Tratada a Diferentes Temperaturas. *Escuela de Ingeniería de Antioquia (EIA)*, 3(5):109–118, junio 2006.
- [4] Y. Jiménez Flores. *Síntesis y caracterización de compuestos de hidroxiapatita para aplicaciones biotecnológicas*. PhD thesis, Instituto Politécnico Nacional, 2017.
- [5] J. B. Park, B. J. Kelly, G. H. Kenner, A. F. von Recum, M. F. Grether, and W. W. Coffeen. Piezoelectric ceramic implants: in vivo results. *Biomedical Materials Research*, 15:103–110, 1981.
- [6] M. M. Vijatović, J. D. Bobić, and Stojanović B. D. History and Challenges of Barium Titanate: Part II . *Science of Sintering*, 40:235–244, enero 2008.
- [7] F. R. Baxter, C. R. Bowen, I. G. Turner, and A. C. Dent. Electrically active bioceramics: A review of interfacial responses. *Annals of Biomedical Engineering*, 38(6):2079–2092, junio 2010.
- [8] F. Jianqing, Y. Huipin, and Z. Xingdong. Promotion of osteogenesis by a piezoelectric biological ceramic. *Biomaterials*, 18:1531–1534, diciembre 1997.
- [9] F. R. Baxter, I. G. Turner, C.R. Bowen, J. P. Gittings, and J. B. Chaudhuri. An in vitro study of electrically active hydroxyapatite-barium titanate ceramics using Saos-2 cells. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 20(8):1697–1708, marzo 2009.

- [10] Haduch Z. and Hernández M. Biomateriales: Características y Aplicaciones. <https://franciscoalavez.wordpress.com/2007/12/19/biomateriales-caracteristicas-y-aplicaciones/>, diciembre 2007.
- [11] OPTI Fundación and FENIN. Ciencias de la Salud, El Futuro de los Biomateriales, Tendencias tecnológicas a medio y largo plazo. *Ciencias de la Salud*, pages 6–8, noviembre 2004.
- [12] Anuj Kumart. Recent advances in biomaterials for medical applications: A short review of our laboratory’s research. *SciTechnol*, 2, 2018.
- [13] Biomateriales-Generaciones. <http://biomaterialesucm.blogspot.com/2017/05/generaciones.html>, mayo 2017.
- [14] Gonzalez G. Hidroxiapatita. <https://www.redaccionmedica.ec/secciones/profesionales/la-polit-cnica-nacional-estudia-nanomateriales-para-aplicaciones-biom-dicas-90441>, junio 2017. [comentario en REDACCIÓN MÉDICA].
- [15] Gonzalez G. and Contreras A. Hidroxiapatita: El Biomaterial Ideal. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM)*, marzo 2012.
- [16] Alzate Diaz F. Caracterización y Evaluación de Quitosano como Potencial Biomaterial para Aplicaciones en Ingeniería de Tejidos. Master’s thesis, Universidad San Buenaventura, 2014.
- [17] Guobin Ma and Xiang Yang Liu. Hydroxyapatite: Hexagonal or Monoclinic? *Crystal Growth and Design*, 9:2991–2994, mayo 2009.
- [18] Gomez J. L., Elizondo N., and Gerrero H. Visualización cristalográfica de la hidroxiapatita. *Ingenierías*, 7:46–50, septiembre 2004.
- [19] Lin K. and Chang J. Structure and properties of hydroxyapatite for biomedical applications. *Hydroxyapatite (HAp) for Biomedical Applications*, pages 3–19, marzo 2015.
- [20] Xiong Lu, Hongping Zhang, Yanan Guo, Yingbo Wang, Xiang Ge, Yang Lengb, and Fumio Wataric. Hexagonal hydroxyapatite formation on TiO_2 nanotubes under urea modulation. *CrystEngComm*, 13:3741–3749, marzo 2011.
- [21] Syed Ansar M. Tofail, Abbasi A. Gandhi, Maros Gregor, and Joanna Bauer. Electrical properties of hydroxyapatite. *Pure and Applied Chemistry*, 87:221–229, 2015.

- [22] N. Horiuchi, K. Madokoro, K. Nozaki, M. Nakamura, K. Katayama, A. Nagai, and K. Yamashita. Electrical conductivity of polycrystalline hydroxyapatite and its application to electret formation. *Solid State Ionics*, 315:19–25, 2018.
- [23] K. Yamashita, K. Kitagaki, and T. Umegaki. Thermal Instability and Proton Conductivity of Ceramic Hydroxyapatite at High Temperatures. *The American Ceramic Society*, 78:1191–1197, 1995.
- [24] N. Abdel, M. Bououdina, A. Hajry, A. Chaudhry, J. Darr, A. Al-Ghamdi, E. El-Mossalamy, A. Al-Ghamdi, Y. K. Sung, and F. El-Tantawy. Synthesis, Characterization and Electrical Properties of Hydroxyapatite Nanoparticles from Utilization of Biowaste Eggshells. *Biomaterial Research*, 15:52–59, 2011.
- [25] G. Kwei, A. Lawson, S. Billinge, and S. Cheong. Structures of the Ferroelectric Phases of Barium Titanate. *The Journal of Physical Chemistry*, 97:2368–2377, 1993.
- [26] A. C. Caballero, J. F. Fernandez, P. Duran, and Moure C. Titanato de bario cerámico. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 33:5–21, 1994.
- [27] Moure C. El Titanato de Bario Como Material Semiconductor. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 18:389–395, 1979.
- [28] R. Comes, M. Lambert, and A. Guinier. The Chain Structure of $BaTiO_3$ and $KNbO_3$. *Solid State Communications*, 6:715–719, 1968.
- [29] K. I. Osman. *Synthesis and Characterization of $BaTiO_3$ Ferroelectric Material*. PhD thesis, Cairo University, Giza, Egypt, 2011.
- [30] M. Schult, E. Buckow, and H. Seitz. Experimental studies on 3D printing of barium titanate ceramics for medical applications. *Current Directions in Biomedical Engineering*, 2:95–99, 2016.
- [31] J.G. Monter, J.M. Tirado, P.B. Zamudio, C. Rios, J. Ornelas, R. Salgado, V. Espinosa, and F. Hernández. Extracción y Caracterización de Propiedades Fisicoquímicas, Morfológicas y Estructurales de Quitina y Quitosano de *Brachystola magna* (Girard. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 15:749–761, 2016.
- [32] A. T. Rodríguez, M. A. Ramírez, D. Rivero, E. Bosquez, L. L. Barrera, and S. Bautista. Propiedades Químico-Estructurales y Actividad Biológica de la Quitosana en Microorganismos Fitopatógenos. *Chapingo Serie Horticultura*, 15:307–317, septiembre 2009.

- [33] A. P. Martínez Camacho. Propiedades estructurales y fungistáticas de biopelículas de quitosano obtenido de ensilados desecho de camarón. Master's thesis, Universidad de Sonora, junio 2009.
- [34] S. Islam, M. A. Rahman Bhuiyan, and M. N. Islam. Chitin and Chitosan: Structure, Properties and Applications in Biomedical Engineering. *Journal of Polymers and the Environment*, 25:854–866, octubre 2016.
- [35] T. Jiang, R. James, S. G. Kumbar, and C. T. Laurencin. Chitosan as a Biomaterial: Structure, Properties, and Applications in Tissue Engineering and Drug Delivery. *Natural and Synthetic Biomedical Polymers*, pages 91–113, enero 2014.
- [36] Prashanth K. V. H. and R.N. Tharanathan. Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential—an overview. *Trends in Food Science and Technology*, 18:117–131, marzo 2007.
- [37] J. B. González Campos, R. E. del Río, E. Prokhorov, and J. G. Luna Bárcenas. Compuestos de quitosano/nanopartículas de Ag: conductividad y mecanismos de relajación y su relación con sus propiedades macroscópicas. *Superficies y vacío*, 25:43–48, marzo 2012.
- [38] S. W. Tkaczyk, J. Swigtek, and M. Mucha. Electrical Conductivity in Thin Layers of Chitosan and Chitosan Acetate. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 8:411–412, junio 2001.
- [39] S. Swapp. Scanning Electron Microscopy (SEM). https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html, mayo 2017.
- [40] C. Sanjuán Fernández. La microscopía electrónica de barrido SEM (I) Conceptos y usos. <https://www.patologiasconstruccion.net/2012/12/la-microscopia-electronica-de-barrido-sem-i-concepto-y-usos/>, 2012.
- [41] C.Y. Tang and Yang Z. Chapter 8 - Transmission Electron Microscopy (TEM). In Nidal Hilal and Ahmad Fauzi Ismail and Takeshi Matsuura and Darren Oatley-Radcliffe, editor, *Membrane Characterization*, pages 145 – 159. Elsevier, 2017.
- [42] A. Kovács and H Du. Transmission Electron Microscopy. Technical report, Ernst Ruska-Centre for Microscopy and Spectroscopy with Electrons and Peter Grünberg Institute, 2018.

- [43] S. Muños Guerra. Microscopía Electrónica de Transmisión y Difracción de Electrones de Polímeros. *Biomaterials*, 11:161–173, 1991.
- [44] J Kong and S. Yu. Fourier Transform Infrared Spectroscopic Analysis of Protein Secondary Structures. *Acta Biochimica et Biophysica Sinica*, 39:549–559, 2007.
- [45] N. P. Orjuela León and G. G. Ramos Pita. Tutorial para el Aprendizaje de la Técnica de Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR) para Estudiantes de Biofísica: Estudio de Membranas. Technical report, Universidad Distrital Francisco José de Caldas, 2008.
- [46] D. A. Skoog, F. J. Holler, and T. A. Nieman. *Principios de Análisis Instrumental*, chapter 16, pages 409–434. McGraw-Hill/Interamericana de España, S. A. U., 5 edition, 1992.
- [47] H. Susi and D Byler. Resolution-enhanced fourier transform infrared spectroscopy of enzymes. *Methods in enzymology*, 130:290–311, 02 1986.
- [48] J. Pérez Pérez. Difracción de Rayos X. Universidad Politécnica de Cartagena.
- [49] D. A. Skoog, F. J. Holler, and T. A. Nieman. *Principios de Análisis Instrumental*, chapter 12, pages 409–434. McGraw-Hill/Interamericana de España, S. A. U., 5 edition, 1992.
- [50] D.R. Baer and S. Thevuthasan. Chapter 16 - characterization of thin films and coatings. In Peter M. Martin, editor, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, pages 749 – 864. William Andrew Publishing, Boston, third edition edition, 2010.
- [51] B. Behera, P. Nayak, and R.N.P. Choudhary. Impedance spectroscopy study of $NaBa_2V_5O_{15}$ ceramic. *Journal of Alloys and Compounds*, 436:226–232, agosto 2006.
- [52] R. C. Kambale, P. A. Shaikh, C. H. Bhosale, K. Y. Rajpure, and Y. D. Kolekar. Dielectric properties and complex impedance spectroscopy studies of mixed Ni–Co ferrites. *Smart Materials and Structures*, 18(8):085014, junio 2009.
- [53] Megha P. Mahabole, Manjushree M. Bahir, Namdev V. Kalyankar, and Rajendra S. Khairnar. Effect of incubation in simulated body fluid on dielectric and photoluminescence properties of nano-hydroxyapatite ceramic doped with strontium ions. *Journal of Biomedical Science and Engineering*, 5:396–405, julio 2012.

- [54] Marc Bohner and Jacques Lemaitre. Can bioactivity be tested in vitro with sbf solution? *Biomaterials*, 30(12):2175 – 2179, 2009.
- [55] M Colina. Evaluación de los procesos para la obtención química de quitina y quitosano a partir de desechos de cangrejos. escala piloto e industrial. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 15:21–43, enero 2014.
- [56] A. Ramirez, J. Benítez, L. Rojas de Astudillo, and B. Gáscue. Polymers materials type hydrogels: Review of their characterization by ftir, dsc, sem and tem. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 36, marzo 2016.
- [57] R. Blanquicet Macea, C. Flores De Hoyos, Y. González Montes, E. Meza Fuentes, and J. I. Rodríguez Ruiz. Síntesis y propiedades de filmes basados en quitosano/lactosuero. *Polímeros*, 25:58 – 69, febrero 2015.
- [58] D. Balanta, C. D. Grande, and F. Zuluaga. Extracción, identificación y caracterización de quitosano del micelio de aspergillus y sus aplicaciones como material bioadsorbente en el tratamiento de aguas. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 11:297–316, septiembre 2010.
- [59] N. Marín Pareja, D. M. Escobar, C. P. Ossa, and A. Echavarría. Síntesis y caracterización de hidroxiapatita microporosa, comparación con un producto comercial. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 43:67–76, marzo 2008.
- [60] J.A Rivera, G. Fetter, and P. Bosch. Efecto del pH en la Síntesis de Hidroxiapatita en Presencia de Microondas. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 15:506 – 515, enero 2010.
- [61] L. Sequeda, J. Díaz, Gutiérrez S., S. Perdomo, and O. Gómez. Obtención de Hidroxiapatita Sintética por Tres Métodos Diferentes y su Caracterización para ser Utilizada como Sustituto Óseo. *Revista Colombiana de Ciencias Químico-Farmacéuticas*, 41(1):50–66, 2012.
- [62] S. Alhosseini, F. Moztafzadeh, M. Mozafari, S. Asgari, M. Dodel, A. Samadikuchak-saraei, S. Kargozar, and N. Jalali. Synthesis and Characterization of Electrospun Polyvinyl Alcohol Nanofibrous Scaffolds Modified by Blending with Chitosan for Neural Tissue Engineering. *International journal of nanomedicine*, 7:25–34, 01 2012.
- [63] O. Harizanov, A. Harizanova, and T. Ivanova. Formation and Characterization of Sol–Gel Barium Titanate. *Materials Science and Engineering*, 106:191–195, 2004.

- [64] M. R. A. Bhuiyan, M. Alam, A. Momin, J. Uddin, and M. Islam. Synthesis and Characterization of Barium Titanate ($BaTiO_3$) Nanoparticle. *International Journal of Material and Mechanical Engineering*, 1:21–24, abril 2012.
- [65] J. C. Orozco Cardona, I. M. Zuluaga, P. A. Forero Sossa, P. J. Arango Arango, and E. Restrepo Parra. Síntesis y Caracterización de la Hidroxiapatita Natural Obtenida del Hueso de Cerdo. *Revista Colombiana de Materiales*, 5:165–171, 2013.
- [66] E. Korkmaz and N. Ozpazan Kalaycioglu. Synthesis and Luminescence Properties of $BaTiO_3:RE$ ($RE = Gd^{3+}, Dy^{3+}, Tb^{3+}, Lu^{3+}$) Phosphors. *Bulletin of Materials Science*, 35:1011–1017, noviembre 2012.
- [67] R. S. Oliveira, D. O. Maia, M. R. Pereira, and F. R. Silva. Preparation, Characterization and Luminescence Study of Chitosan Membrane and Powder Forms with Eu^{3+} and Tb^{3+} . *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 47(5):392–398, 2010.
- [68] R. Alves, A.S.S. de Camargo, A. Pawlicka, and M.M. Silva. Luminescent Polymer Electrolytes Based on Chitosan and Containing Europium Triflate. *Journal of Rare Earths*, 34(7):661 – 666, 2016.
- [69] C. Zhang, J. Yang, Z. Quan, P. Yang, C. Li, Z. Hou, and J. Lin. Hydroxyapatite Nano- and Microcrystals with Multiform Morphologies: Controllable Synthesis and Luminescence Properties. *Crystal Growth and Design*, 9(6):2725–2733, 2009.
- [70] J. Roman Lopez, V. Correcher, J. Garcia Guinea, T. Rivera, and I.B. Lozano. Thermal and Electron Stimulated Luminescence of Natural Bones, Commercial Hydroxyapatite and Collagen. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 120:610–615, octubre 2014.
- [71] M. Moreira, M. Gurgel, G. Mambrini, E. Leite, P. Pizani, J. Varela, and E. Longo. Photoluminescence of Barium Titanate and Barium Zirconate in Multilayer Disordered Thin Films at Room temperature. *The journal of physical chemistry. A*, 112:8938–8942, agosto 2008.
- [72] R. Álvarez Romero. Síntesis y Caracterización Luminescente de la Hidroxiapatita. Master’s thesis, Instituto Politécnico Nacional, diciembre 2013.
- [73] G. Gonzalez, C. Costa Vera, L. Borrero, D. Soto, L. Lozada, J. Chango, C. Diaz, and L. Lascano. Effect of Carbonates on Hydroxyapatite Self-Activated Photoluminescence Response. *Journal of Luminescence*, 195:385–395, 2018.

- [74] Y. Wan, K. A. M. Creber, B. Peppley, and V. Tam Bui. Ionic Conductivity of Chitosan Membranes. *Polymer*, 44(4):1057 – 1065, 2003.
- [75] N. S. Panwar and B. S. Semwal. Study of Electrical Conductivity of Barium Titanate Ceramics. *Ferroelectrics*, 115(1):1–6, 1991.
- [76] J.P. Gittings, C.R. Bowen, A.C.E. Dent, I.G. Turner, F.R. Baxter, and J.B. Chaudhuri. Electrical Characterization of Hydroxyapatite-Based Bioceramics. *Acta Biomaterialia*, 5:743–754, febrero 2009.
- [77] M. Buchi Suresh, P. Biswas, V. Mahender, and R. Johnson. Comparative Evaluation of Electrical Conductivity of Hydroxyapatite Ceramics Densified Through Ramp and Hold, Spark Plasma and Post Sinter Hot Isostatic Pressing Routes. *Materials Science and Engineering: C*, 70:364 – 370, 2017.
- [78] Asma M. Alturki. Effect of Preparation Method on the Particles Size, Dielectric Constant and Antibacterial Properties of ZnO Nanoparticles and Thin Film of ZnO/-Chitosan. *Oriental Journal of Chemistry*, 34(1):548–554, 2018.
- [79] Scientific Equipment and Services. *Dielectric and Curie Temperature Measurement of Ferroelectric Ceramics*, 2000.
- [80] S. A. M. Tofail, D. Haverty, K. T. Stanton, and J. B. Mcmonagle. Effect of Preparation Method on the Particles Size, Dielectric Constant and Antibacterial Properties of ZnO Nanoparticles and Thin Film of ZnO/Chitosan. *Ferroelectrics*, 319(1):117–123, 2005.
- [81] Mark D Waugh. Design Solutions for DC Bias in Multilayer Ceramic Capacitors. *Electronic Engineering Times*, 8:34–36, 2010.
- [82] C. P. Fernández Perdomo, E. Rivera Figueroa, and J. E. Rodríguez Páez. Síntesis de $BaTiO_3$ Cúbico por Rutas Químicas. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 56:9–19, diciembre 2010.

Apéndice A

Base de Datos para el Análisis DRX

A.1. Hidroxiapatita (HAp)

Name and formula

Reference code: 00-009-0432

Mineral name: Hydroxylapatite, syn

PDF index name: Calcium Phosphate Hydroxide

Empirical formula: $Ca_5HO_{13}P_3$

Chemical formula: $Ca_5(PO_4)_3(OH)$

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal

Space group: $P63/m$

Space group number: 176

a (Å): 9,4180

b (Å): 9,4180

c (Å): 6,8840

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000

Gamma (°): 120,0000

Calculated density (g/cm^3): 3,16

Measured density (g/cm^3): 3,08

Volume of cell ($10^6 pm^3$): 528,80

Z: 2,00

RIR: -

Subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD

Subfiles: Inorganic

Mineral

Common Phase

Pharmaceutical

Quality: Indexed (I)

Comments

Color: Green, bluish green, yellow-green, grayish green, violet, violet-blue, violet, colorless, light greenish white, gray, brown, pinkish red, pinkish-red, blue

General comments: I/I1 are peak values from a pattern which shows slight broadening of prism reflections.

Validated by calculated data 24-33.

Sample source: Sample obtained following the procedure indicated by Hodge et al., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 10 156 (1938).

Optical data: B=1.651, Q=1.644, Sign=-

Additional pattern: To replace 34-10.

See ICSD 22059, 22060, 24240, 26204, 26205 and 34457 (PDF 73-293, 73-294, 73-1731, 74-565, 74-566 and 76-694).

References

Primary reference: de Wolff, P., Technisch Physische Dienst, Delft, The Netherlands., ICDD Grant-in-Aid

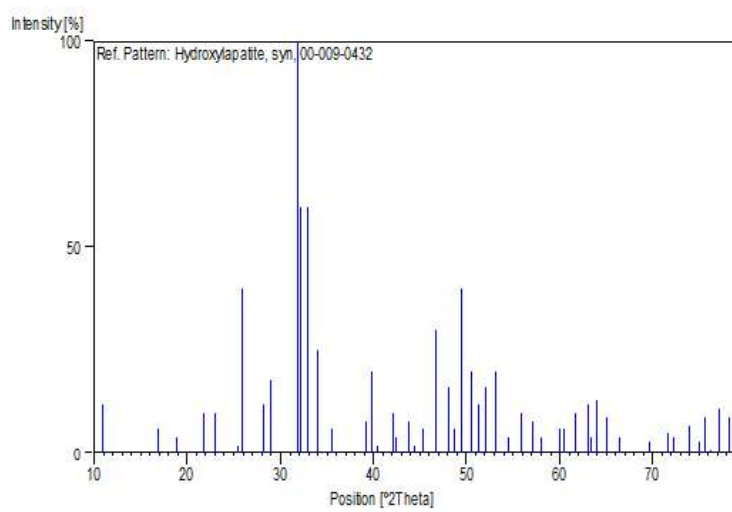
Optical data: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., II, 879

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	8,17000	10,820	12,0
2	1	0	1	5,26000	16,842	6,0
3	1	1	0	4,72000	18,785	4,0
4	2	0	0	4,07000	21,820	10,0
5	1	1	1	3,88000	22,902	10,0
6	2	0	1	3,51000	25,354	2,0
7	0	0	2	3,44000	25,879	40,0
8	1	0	2	3,17000	28,127	12,0
9	2	1	0	3,08000	28,967	18,0
10	2	1	1	2,81400	31,774	100,0
11	1	1	2	2,77800	32,197	60,0

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
12	3	0	0	2,72000	32,902	60,0
13	2	0	2	2,63100	34,049	25,0
14	3	0	1	2,52800	35,481	6,0
15	2	1	2	2,29600	39,205	8,0
16	3	1	0	2,26200	39,819	20,0
17	2	2	1	2,22800	40,453	2,0
18	3	1	1	2,14800	42,030	10,0
19	3	0	2	2,13400	42,319	4,0
20	1	1	3	2,06500	43,805	8,0
21	4	0	0	2,04000	44,370	2,0
22	2	0	3	2,00000	45,306	6,0
23	2	2	2	1,94300	46,713	30,0
24	3	1	2	1,89000	48,104	16,0
25	3	2	0	1,87100	48,624	6,0
26	2	1	3	1,84100	49,469	40,0
27	3	2	1	1,80600	50,494	20,0
28	4	1	0	1,78000	51,285	12,0
29	4	0	2	1,75400	52,102	16,0
30	0	0	4	1,72200	53,145	20,0
31	1	0	4	1,68400	54,442	4,0
32	3	2	2	1,64400	55,881	10,0
33	3	1	3	1,61100	57,129	8,0
34	5	0	1	1,58700	58,075	4,0
35	4	2	0	1,54200	59,940	6,0
36	3	3	1	1,53000	60,459	6,0
37	2	1	4	1,50300	61,662	10,0
38	5	0	2	1,47400	63,013	12,0
39	5	1	0	1,46500	63,445	4,0
40	3	0	4	1,45200	64,080	13,0
41	5	1	1	1,43300	65,033	9,0
42	4	2	2	1,40700	66,388	4,0
43	5	1	2	1,34800	69,701	3,0
44	4	3	1	1,31600	71,653	5,0
45	5	2	0	1,30600	72,288	4,0
46	4	2	3	1,28000	73,997	7,0
47	3	2	4	1,26500	75,025	3,0
48	2	1	5	1,25700	75,586	9,0
49	4	3	2	1,24900	76,156	1,0
50	5	1	3	1,23500	77,177	11,0
51	5	2	2	1,22100	78,230	9,0

Stick Pattern



A.2. Titanato de Bario (TB)

Name and formula

Reference code: 00-034-0129

Common name: barium titanate

PDF index name: Barium Titanium Oxide

Empirical formula: BaO₃Ti

Chemical formula: BaTiO₃

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal

Space group: P6₃/mmc

Space group number: 194

a (Å): 5,7248

b (Å): 5,7248

c (Å): 13,9673

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000

Gamma (°): 120,0000

Calculated density (g/cm^3): 5,86

Volume of cell ($10^6 pm^3$): 396,43

Z: 6,00

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic

Corrosion

Common Phase

Educational pattern

NBS pattern

Quality: Star (S)

Comments

Color: Light gray

Sample preparation: The sample was prepared by heating *BaTiO₃* at 1550°C for one hour and quenching in water.

Structure: The structure was determined by Burbank and Evans (1948).

Polymorphism: Blattner et al. (1947) reported the existence of two polymorphs, cubic and tetragonal. The rhombohedral form reported by Megaw (1946) is the same as the phase being reported here.

Additional pattern: See ICSD 34619 (PDF 76-738).

References

Primary reference: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 20, 9, (1983)

Additional pattern: Blattner, H. et al., Helv. Phys. Acta, 20, 225, (1947)

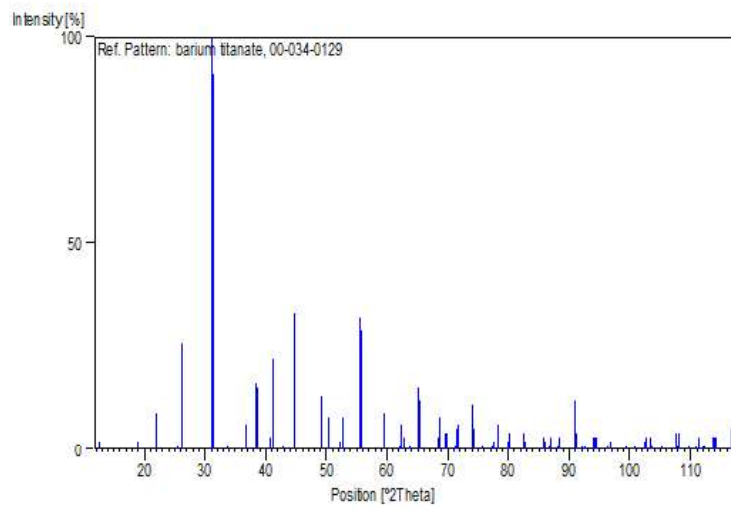
Unit cell: Arend, H., Kihlberg, L., J. Am. Ceram. Soc., 52, 63, (1969)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	2	6,98929	12,655	2,0
2	1	0	1	4,67445	18,970	2,0
3	1	0	2	4,04282	21,968	9,0
4	0	0	4	3,49191	25,488	1,0
5	1	0	3	3,39365	26,239	26,0
6	1	1	0	2,86326	31,213	100,0
7	1	0	4	2,85532	31,302	91,0
8	1	1	2	2,64895	33,811	1,0
9	2	0	1	2,44081	36,793	6,0
10	1	0	5	2,43366	36,905	4,0
11	2	0	2	2,33655	38,498	16,0
12	0	0	6	2,32898	38,628	15,0
13	1	1	4	2,21361	40,728	3,0
14	2	0	3	2,18822	41,222	22,0
15	1	0	6	2,10727	42,882	1,0
16	2	0	4	2,02141	44,800	33,0
17	2	0	5	1,85390	49,102	13,0
18	1	0	7	1,85138	49,173	10,0
19	2	1	2	1,81016	50,370	5,0
20	1	1	6	1,80607	50,492	8,0
21	0	0	8	1,74663	52,338	2,0
22	2	1	3	1,73894	52,587	8,0
23	2	1	4	1,65130	55,612	32,0
24	1	0	8	1,64705	55,768	29,0
25	2	0	7	1,55439	59,414	9,0
26	3	0	4	1,49418	62,066	1,0
27	1	1	8	1,49077	62,224	6,0
28	1	0	9	1,48127	62,668	3,0
29	2	1	6	1,45955	63,709	1,0
30	2	2	0	1,43124	65,123	15,0
31	2	0	8	1,42769	65,305	12,0
32	3	1	1	1,36861	68,504	3,0
33	2	1	7	1,36581	68,664	8,0
34	3	1	2	1,34942	69,617	4,0
35	3	0	6	1,34753	69,729	4,0

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
36	1	0	10	1,34428	69,922	4,0
37	2	2	4	1,32429	71,136	1,0
38	3	1	3	1,31881	71,477	5,0
39	2	0	9	1,31545	71,688	6,0
40	3	1	4	1,27928	74,046	11,0
41	2	1	8	1,27723	74,185	5,0
42	1	1	10	1,25521	75,712	1,0
43	3	1	5	1,23395	77,255	1,0
44	1	0	11	1,23013	77,540	2,0
45	2	2	6	1,21903	78,380	6,0
46	3	0	8	1,20025	79,850	2,0
47	4	0	3	1,19772	80,053	4,0
48	2	1	9	1,19527	80,250	4,0
49	4	0	4	1,16806	82,519	4,0
50	0	0	12	1,16384	82,884	2,0
51	3	1	7	1,13226	85,737	3,0
52	2	0	11	1,13016	85,935	2,0
53	3	2	2	1,12250	86,666	1,0
54	2	1	10	1,11976	86,931	3,0
55	2	2	8	1,10675	88,214	1,0
56	3	2	3	1,10491	88,399	3,0
57	3	2	4	1,08157	90,829	12,0
58	1	1	12	1,07814	91,200	4,0
59	4	1	2	1,06910	92,194	1,0
60	3	0	10	1,06665	92,467	1,0
61	4	0	7	1,05283	94,049	3,0
62	2	1	11	1,05118	94,243	3,0
63	1	0	13	1,05008	94,372	3,0
64	4	1	4	1,03337	96,391	1,0
65	3	1	9	1,02922	96,909	2,0
66	4	0	8	1,01060	99,321	1,0
67	2	2	10	0,99963	100,813	1,0
68	3	2	7	0,98812	102,441	2,0
69	2	0	13	0,98573	102,787	3,0
70	4	1	6	0,98113	103,463	3,0
71	3	1	10	0,97985	103,652	1,0
72	5	0	3	0,96981	105,174	1,0
73	4	0	9	0,96844	105,386	1,0
74	5	0	4	0,95388	107,713	4,0
75	3	2	8	0,95300	107,859	1,0
76	3	0	12	0,95157	108,094	4,0
77	1	1	14	0,94205	109,707	1,0
78	4	2	1	0,93484	110,973	1,0
79	3	1	11	0,93289	111,321	3,0
80	2	1	13	0,93209	111,466	3,0
81	4	2	2	0,92860	112,100	1,0
82	4	0	10	0,92708	112,381	1,0
83	4	1	8	0,91965	113,776	3,0
84	4	2	3	0,91849	113,998	3,0
85	3	2	9	0,91738	114,212	3,0
86	4	2	4	0,90494	116,689	5,0
87	2	2	12	0,90306	117,076	5,0

Stick Pattern



A.3. Quitosano

Name and formula

Reference code: 00-039-1894

PDF index name: Chitosan

Chemical formula: (C₆H₁₁NO₄)_x

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic

a (Å): 8,2400

b (Å): 16,4800

c (Å): 10,3900

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000

Gamma (°): 90,0000

Calculated density (*g/cm*³): 1,52

Measured density (*g/cm*³): 1,44

Volume of cell (10⁶ *pm*³): 1410,91

Z: 8,00

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Organic

Polymer

Quality: Blank (B)

Comments

References

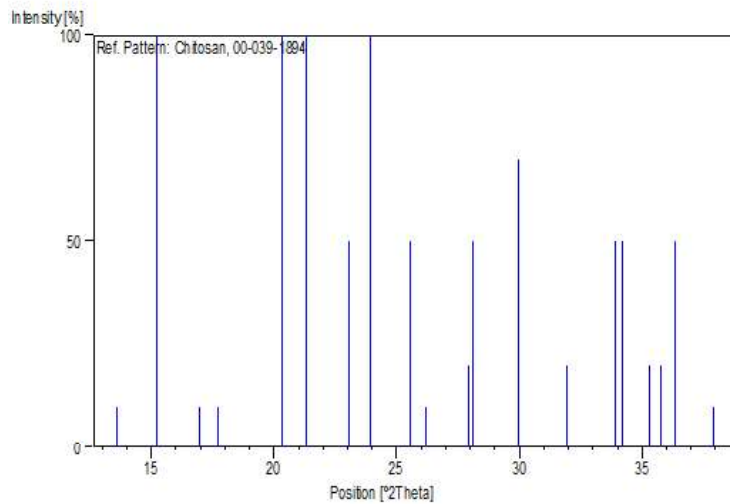
Primary reference: Ogawa, K., Hirano, S., Miyanishi, T., Yui, T., Watanabe, T., Macromolecules, 17, 973, (1984)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	6,50000	13,612	10,0
2	1	2	0	5,83000	15,185	100,0
3	0	0	2	5,22000	16,972	10,0
4	1	2	1	5,01000	17,689	10,0
5	1	0	2	4,37000	20,305	100,0
6	2	0	0	4,17000	21,290	100,0
7	1	2	2	3,86000	23,022	50,0
8	2	2	0	3,72000	23,901	100,0

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
9	2	2	1	3,48000	25,577	50,0
10	0	1	3	3,40000	26,189	10,0
11	2	0	2	3,19000	27,947	20,0
12	1	0	3	3,17000	28,127	50,0
13	1	2	3	2,98000	29,961	70,0
14	2	4	1	2,80000	31,937	20,0
15	1	5	2	2,64000	33,929	50,0
16	3	0	1	2,62000	34,196	50,0
17	2	4	2	2,54000	35,308	20,0
18	2	2	3	2,51000	35,744	20,0
19	1	0	4	2,47000	36,343	50,0
20	1	2	4	2,37000	37,934	10,0

Stick Pattern



A.4. Óxido de Fosfato de Calcio $Ca_3(PO_4)_2$

Name and formula

Reference code: 00-001-0941

PDF index name: Calcium Phosphate Oxide

Empirical formula: $Ca_3O_8P_2$

Chemical formula: $Ca_3(PO_4)_2$

Crystallographic parameters

Crystal system: Unknown

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD

Subfiles: Inorganic

Quality: Blank (B)

Comments

Deleted by: Post parcel of February 2, 1958.

General comments: Two stable forms.

References

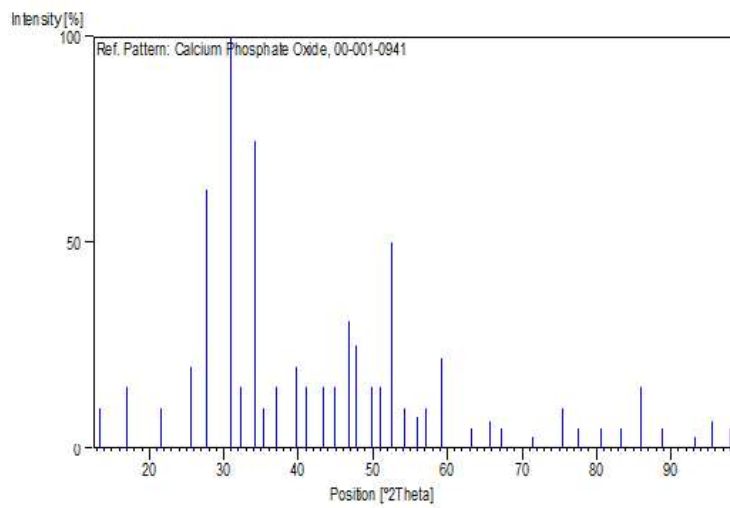
Primary reference: Hanawalt et al., Anal. Chem., 10, 475, (1938)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1				6,60000	13,405	10,0
2				5,20000	17,038	15,0
3				4,11000	21,605	10,0
4				3,47000	25,652	20,0
5				3,22000	27,681	63,0
6				2,89000	30,917	100,0
7				2,78000	32,173	15,0
8				2,62000	34,196	75,0
9				2,54000	35,308	10,0
10				2,42000	37,121	15,0
11				2,27000	39,673	20,0
12				2,20000	40,991	15,0
13				2,09000	43,254	15,0
14				2,02000	44,833	15,0
15				1,94000	46,789	31,0
16				1,90000	47,835	25,0
17				1,83000	49,787	15,0
18				1,79000	50,978	15,0
19				1,74000	52,553	50,0
20				1,69000	54,233	10,0

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
21				1,64000	56,029	8,0
22				1,61000	57,168	10,0
23				1,56000	59,179	22,0
24				1,47000	63,204	5,0
25				1,42000	65,703	7,0
26				1,39000	67,307	5,0
27				1,32000	71,403	3,0
28				1,26000	75,374	10,0
29				1,23000	77,549	5,0
30				1,19000	80,678	5,0
31				1,16000	83,219	5,0
32				1,13000	85,950	15,0
33				1,10000	88,898	5,0
34				1,06000	93,221	3,0
35				1,04000	95,578	7,0
36				1,02000	98,085	5,0

Stick Pattern



A.5. Fosfato de Calcio

Name and formula

Reference code: 00-011-0039

PDF index name: Calcium Phosphate

Empirical formula: CaO_6P_2

Chemical formula: (CaP_2O_6)

Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic

a (Å): 16,9900

b (Å): 7,7100

c (Å): 6,9940

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,3400

Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm^3): 2,87

Measured density (g/cm^3): 2,82

Volume of cell ($10^6 pm^3$): 916,15

Z: 8,00

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic

Common Phase

Quality: Indexed (I)

Comments

General comments: Triple point 963(2) C (Hill, c.s.) to a-form, melting point 984(1) C, Corbridge, Acta Crystallogr., 8 520 (1955) finds similar unit cell.

Sample preparation: Sample obtained by heating Ca $(H_2PO_4)_2$.

Optical data: A=1.573, B=1.587, Q=1.596, Sign=-, $2V = 80^\circ$

References

Primary reference: de Wolff, P., Technisch Physische Dienst, Delft, The Netherlands., ICDD Grant-in-Aid

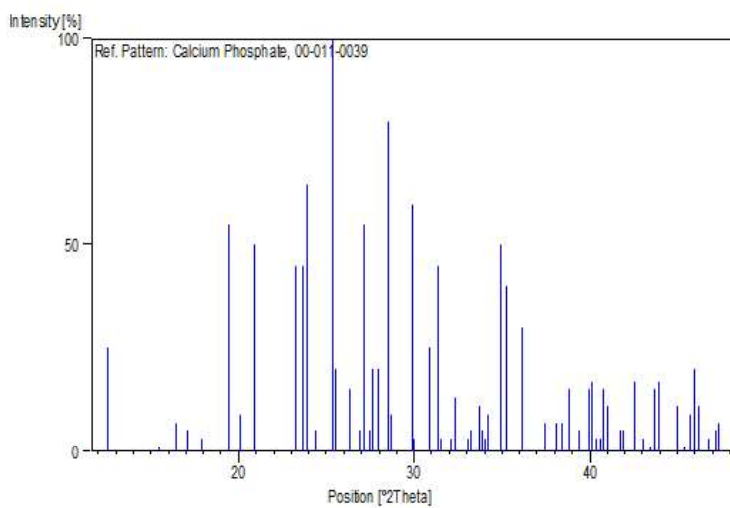
Optical data: Hill, Faust, Reynolds., Am. J. Sci., 242, 457, (1944)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	7,03000	12,581	25,0
2	-2	1	0	5,71000	15,506	1,0
3	-2	0	1	5,40000	16,402	7,0
4	0	1	1	5,19000	17,071	5,0
5	-1	1	1	4,96000	17,869	3,0
6	3	1	0	4,56000	19,451	55,0
7	2	1	1	4,42000	20,073	9,0
8	4	0	0	4,25000	20,885	50,0
9	-3	1	1	3,83000	23,205	45,0
10	-1	2	0	3,76000	23,643	45,0
11	4	1	0	3,72000	23,901	65,0
12	-4	0	1	3,64000	24,435	5,0
13	2	2	0	3,51000	25,354	100,0
14	0	0	2	3,49000	25,502	20,0
15	0	2	1	3,38000	26,347	15,0
16	1	2	1	3,31000	26,914	5,0
17	4	1	1	3,28000	27,165	55,0
18	-2	0	2	3,24000	27,507	5,0
19	2	0	2	3,23000	27,594	20,0
20	3	2	0	3,19000	27,947	20,0
21	1	1	2	3,13000	28,494	80,0
22	-5	1	0	3,11000	28,681	9,0
23	-2	1	2	2,98800	29,879	60,0
24	2	1	2	2,97800	29,982	3,0
25	3	2	1	2,89400	30,873	25,0
26	-4	2	0	2,85100	31,351	45,0
27	6	0	0	2,83300	31,555	3,0
28	-3	1	2	2,78400	32,125	3,0
29	3	1	2	2,76900	32,304	13,0
30	-4	0	2	2,70800	33,052	3,0
31	4	0	2	2,69200	33,255	5,0
32	6	1	0	2,65700	33,706	11,0
33	4	2	1	2,64200	33,903	5,0
34	-6	0	1	2,63100	34,049	3,0
35	6	0	1	2,61800	34,223	9,0
36	-1	2	2	2,56500	34,953	50,0
37	4	1	2	2,54200	35,279	40,0
38	-2	2	2	2,48400	36,131	30,0
39	-5	2	1	2,39800	37,474	7,0
40	-3	2	2	2,36000	38,101	7,0
41	-3	3	0	2,34100	38,422	7,0
42	5	1	2	2,31800	38,818	15,0
43	6	2	0	2,28500	39,402	5,0
44	-2	0	3	2,25300	39,985	15,0
45	2	0	3	2,24500	40,134	17,0
46	0	1	3	2,23300	40,359	3,0
47	3	3	1	2,21900	40,625	3,0

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
48	1	1	3	2,21200	40,759	15,0
49	4	3	0	2,19900	41,011	11,0
50	-2	1	3	2,16200	41,745	5,0
51	2	1	3	2,15600	41,867	5,0
52	8	0	0	2,12300	42,549	17,0
53	-4	3	1	2,09900	43,059	3,0
54	-3	1	3	2,08100	43,451	1,0
55	3	1	3	2,07200	43,649	15,0
56	-1	3	2	2,05900	43,939	17,0
57	-2	3	2	2,01200	45,021	11,0
58	0	2	3	1,99700	45,378	1,0
59	-1	2	3	1,98200	45,741	9,0
60	4	1	3	1,97200	45,986	20,0
61	8	1	1	1,96300	46,209	11,0
62	2	2	3	1,94100	46,764	3,0
63	7	1	2	1,92500	47,176	5,0
64	5	0	3	1,91800	47,359	7,0

Stick Pattern



A.6. Fosfato de Calcio (2)

Name and formula

Reference code: 00-002-0647

PDF index name: Calcium Phosphate

Empirical formula: $Ca_2O_7P_2$

Chemical formula: $Ca_2P_2O_7$

Crystallographic parameters

Crystal system: Unknown

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD

Subfiles: Inorganic

Quality: Blank (B)

Comments

Deleted by: Deleted: Seems to be a poor unindexed pattern of the b form. General comments: Form I.

High temperature form (chilled from 750 C).

Forms irreversibly from $Ca_2P_2O_7$ - II at 700-750 C.

Optical data: A=1.585, Q=1.604

Melting point: 1300°

Additional diffraction line(s): Plus 24 lines.

References

Primary reference: Monsanto Chemical Company, St. Louis, Missouri, USA., Private Communication

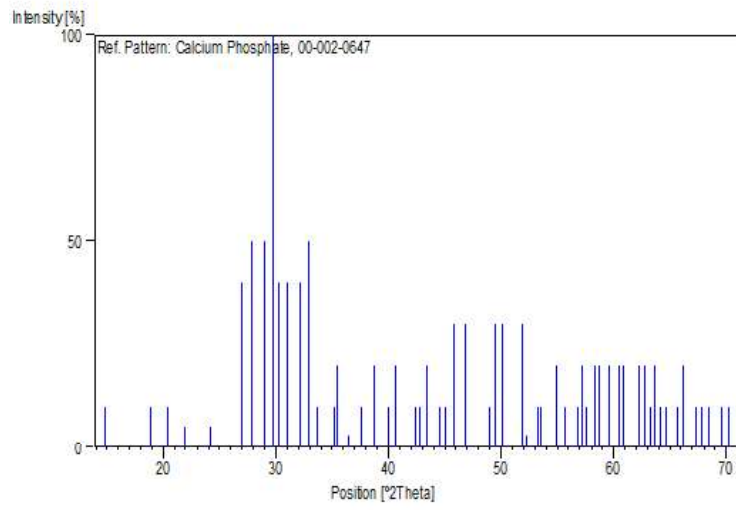
Optical data: Data on Chemicals for Ceramic Use, 107., National Research Council Bulletin

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1				5,97000	14,827	10,0
2				4,69000	18,907	10,0
3				4,34000	20,447	10,0
4				4,04000	21,984	5,0
5				3,68000	24,165	5,0
6				3,30000	26,998	40,0
7				3,20000	27,858	50,0

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
8				3,07000	29,063	50,0
9				3,00000	29,757	100,0
10				2,95000	30,273	40,0
11				2,88000	31,027	40,0
12				2,78000	32,173	40,0
13				2,72000	32,902	50,0
14				2,66000	33,666	10,0
15				2,55000	35,165	10,0
16				2,53000	35,452	20,0
17				2,46000	36,496	3,0
18				2,39000	37,604	10,0
19				2,32000	38,784	20,0
20				2,25000	40,041	10,0
21				2,22000	40,606	20,0
22				2,13000	42,402	10,0
23				2,11000	42,824	10,0
24				2,08000	43,473	20,0
25				2,03000	44,600	10,0
26				2,01000	45,068	10,0
27				1,98000	45,790	30,0
28				1,94000	46,789	30,0
29				1,86000	48,930	10,0
30				1,84000	49,498	30,0
31				1,82000	50,079	30,0
32				1,76000	51,911	30,0
33				1,75000	52,230	3,0
34				1,72000	53,212	10,0
35				1,71000	53,547	10,0
36				1,67000	54,937	20,0
37				1,65000	55,660	10,0
38				1,62000	56,783	10,0
39				1,61000	57,168	20,0
40				1,60000	57,559	10,0
41				1,58000	58,357	20,0
42				1,57000	58,765	20,0
43				1,55000	59,599	20,0
44				1,53000	60,459	20,0
45				1,52000	60,899	20,0
46				1,49000	62,260	20,0
47				1,48000	62,728	20,0
48				1,47000	63,204	10,0
49				1,46000	63,687	20,0
50				1,45000	64,179	10,0
51				1,44000	64,678	10,0
52				1,42000	65,703	10,0
53				1,41000	66,229	20,0
54				1,39000	67,307	10,0
55				1,38000	67,861	10,0
56				1,37000	68,425	10,0
57				1,35000	69,583	10,0
58				1,34000	70,178	10,0

Stick Pattern



A.7. Fosfato de Calcio (3)

Name and formula

Reference code: 00-003-0429

PDF index name: Calcium Phosphate

Empirical formula: $Ca_2O_7P_2$

Chemical formula: $Ca_2P_2O_7$

Crystallographic parameters

Crystal system: Unknown

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD

Subfiles: Inorganic

Quality: Blank (B)

Comments

Deleted by: Post parcel of February 2, 1958.

Melting point: 1350

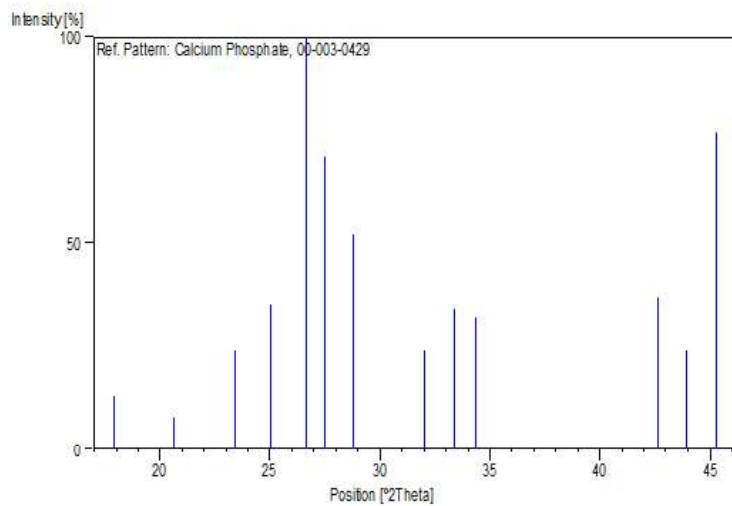
References

Primary reference: Bale, Bonner et al., Ind. Eng. Chem., 17, 491, (1945)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1				4,94000	17,942	13,0
2				4,30000	20,639	8,0
3				3,80000	23,391	24,0
4				3,55000	25,064	35,0
5				3,34000	26,668	100,0
6				3,24000	27,507	71,0
7				3,10000	28,776	52,0
8				2,79000	32,054	24,0
9				2,68000	33,408	34,0
10				2,61000	34,331	32,0
11				2,12000	42,612	37,0
12				2,06000	43,917	24,0
13				2,00000	45,306	77,0

Stick Pattern



A.8. Óxido de Fosfato de Calcio

Name and formula

Reference code: 00-006-0200

PDF index name: Calcium Phosphate Oxide

Empirical formula: $Ca_3O_8P_2$

Chemical formula: $Ca_3(PO_4)_2$

Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic

Space group: P21/a

Space group number: 14

a (Å): 12,8600

b (Å): 9,1100

c (Å): 15,2300

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 125,3300

Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm^3): 2,81

Volume of cell ($10^6 pm^3$): 1455,67

Z: 8,00

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD

Subfiles: Inorganic

Quality: Blank (B)

Comments

Deleted by: Post parcel of February 2, 1958.

General comments: Quenched from about 1500 C.

References

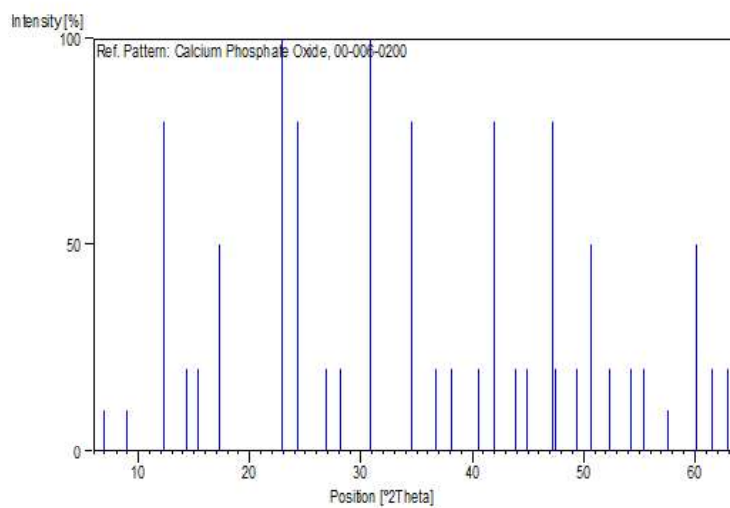
Primary reference: Mackay., Acta Crystallogr., 6, 743, (1953)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	1	12,80000	6,900	10,0
2				9,84000	8,980	10,0
3	-1	1	1	7,18000	12,318	80,0

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
4	-2	0	2	6,14000	14,414	20,0
5	-1	1	2	5,76000	15,371	20,0
6	0	1	2	5,13000	17,272	50,0
7	-3	1	2	3,88000	22,902	100,0
8	-2	2	2	3,65000	24,367	80,0
9	-3	1	4	3,31000	26,914	20,0
10	-4	0	2	3,17000	28,127	20,0
11	-4	1	4	2,90000	30,808	100,0
12	-1	3	3	2,59000	34,605	80,0
13	0	3	3	2,45000	36,650	20,0
14	-5	1	5	2,36000	38,101	20,0
15	1	3	3	2,22000	40,606	20,0
16	-4	3	4	2,15000	41,989	80,0
17	4	2	1	2,06100	43,894	20,0
18	-6	0	2	2,01400	44,974	20,0
19	3	3	2	1,92600	47,150	80,0
20	-5	3	2	1,91500	47,437	20,0
21	-6	2	2	1,84200	49,440	20,0
22	3	4	1	1,80300	50,584	50,0
23	-2	5	2	1,74600	52,358	20,0
24	-6	3	6	1,69100	54,198	20,0
25	-1	1	8	1,65600	55,441	20,0
26	-3	3	8	1,59800	57,637	10,0
27	-7	1	9	1,53800	60,112	50,0
28	-6	0	10	1,50500	61,571	20,0
29	-4	3	9	1,47600	62,917	20,0

Stick Pattern



A.9. Óxido de Titanio Bario y Calcio

Name and formula

Reference code: 01-081-1288

ICSD name: Barium Calcium Titanium Oxide

Empirical formula: $Ba_{0,88}Ca_{0,12}O_3Ti$

Chemical formula: $(Ba_{0,88}Ca_{0,12})TiO_3$

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal

Space group: P4mm

Space group number: 99

a (Å): 3,9734

b (Å): 3,9734

c (Å): 4,0120

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000

Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm^3): 5,81

Volume of cell ($10^6 pm^3$): 63,34

Z: 1,00

RIR: 7,20

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic

Corrosion

Modelled additional pattern

Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 072667

Test from ICSD: At least one TF implausible.

References

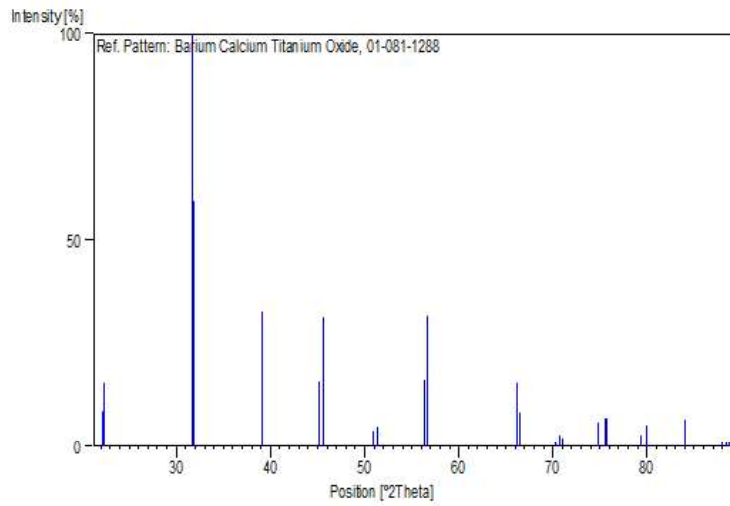
Primary reference: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

Structure: Krishna, P.S.R., Pandey, D., Tiwari, V.S., Chakravarthy, R., Dasannacharya, B.A., Appl. Phys. Lett., 62, 231, (1993)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	1	4,01200	22,139	8,4
2	1	0	0	3,97340	22,357	15,6
3	1	0	1	2,82317	31,668	100,0
4	1	1	0	2,80962	31,825	59,7
5	1	1	1	2,30140	39,110	32,7
6	0	0	2	2,00600	45,163	15,8
7	2	0	0	1,98670	45,626	31,3
8	1	0	2	1,79073	50,955	3,6
9	2	0	1	1,78037	51,273	3,7
10	2	1	0	1,77696	51,379	4,6
11	1	1	2	1,63259	56,306	16,2
12	2	1	1	1,62473	56,603	31,6
13	2	0	2	1,41158	66,145	15,4
14	2	2	0	1,40481	66,505	8,2
15	0	0	3	1,33733	70,339	0,4
16	2	1	2	1,33014	70,776	2,7
17	2	2	1	1,32588	71,038	1,9
18	1	0	3	1,26747	74,853	5,9
19	3	0	1	1,25770	75,536	7,0
20	3	1	0	1,25650	75,621	7,0
21	1	1	3	1,20752	79,274	2,8
22	3	1	1	1,19907	79,944	5,0
23	2	2	2	1,15070	84,044	6,6
24	2	0	3	1,10940	87,949	0,8
25	3	0	2	1,10528	88,362	0,7
26	3	2	0	1,10202	88,692	0,8

Stick Pattern



A.10. Óxido de Fosfato de Calcio (2)

Name and formula

Reference code: 00-001-0667

PDF index name: Calcium Phosphate Oxide

Empirical formula: $Ca_2O_7P_2$

Chemical formula: $Ca_2P_2O_7$

Crystallographic parameters

Crystal system: Unknown

Measured density (g/cm^3): 3,09

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD

Subfiles: Inorganic

Quality: Blank (B)

Comments

Deleted by: Post parcel of February 2, 1958, see 9-345 or 9-346.

Color: Colorless

Optical data: A=1.624, Q=1.628

Melting point: 1230

References

Primary reference: Hanawalt. et al., Anal. Chem., 10, 475, (1938)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1				4,92000	18,015	16,0
2				4,70000	18,866	24,0
3				3,80000	23,391	16,0
4				3,31000	26,914	100,0
5				3,20000	27,858	48,0
6				3,03000	29,455	64,0
7				2,78000	32,173	100,0
8				2,65000	33,797	16,0
9				2,56000	35,023	16,0
10				2,33000	38,610	24,0
11				2,22000	40,606	24,0
12				2,10000	43,038	56,0
13				1,98000	45,790	64,0
14				1,95000	46,535	16,0

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
15				1,89000	48,104	8,0
16				1,83000	49,787	48,0
17				1,77000	51,596	40,0
18				1,72000	53,212	8,0
19				1,68000	54,582	8,0
20				1,62000	56,783	40,0
21				1,57000	58,765	16,0
22				1,53000	60,459	16,0
23				1,50000	61,799	16,0
24				1,46000	63,687	16,0
25				1,42000	65,703	8,0
26				1,39000	67,307	8,0
27				1,33000	70,785	24,0
28				1,30000	72,675	16,0
29				1,23000	77,549	16,0
30				1,20000	79,870	8,0

Stick Pattern

