



1-IFLP, CCT-La Plata (CONICET) y Departamento de Física (FCE, UNLP). CC67- 1900 La Plata. Argentina.

2-Depto de Ciencias Básicas (FI, UNLP) 115 y 49. 115 y 49- 1900 La Plata. Argentina.

3-Departamento de Básicas, Universidad Nacional de Luján, rutas 5 y 7, CC 6700, Luján, Argentina.

4- CEQUINOR (CCT-La Plata), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 1900, La Plata, Argentina.

Introducción: Con el objetivo de mejorar las propiedades osteointegradoras de las hidroxiapatitas de calcio se han sintetizado y caracterizado apatitas con sustitución de Ca(II) por Zn(II) utilizando un método similar al desarrollado por Gibson y Bonfield [1]. En el presente trabajo proponemos estudiar las propiedades microestructurales de (Zn,Ca)Hap empleando el análisis Rietveld a partir de datos de difracción de Rayos X en polvo. En particular nos interesa explorar la posible influencia del tamaño de grano y micro-esfuerzos (isotrópico o anisotrópico) en los patrones de difracción de rayos X de CaHap sustituidas con distintos porcentajes de Zn.

Síntesis de la hidroxiapatita

Reacción de neutralización entre $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y H_3PO_4

Temperatura (T) = 98 °C

El pH = 9, se ajusta con disolución de NH_3 al 25%

Preparación de las muestras

Se sintetizaron muestras puras (CaHap) y conteniendo 3, 5 y 10% en masa de Zn(II)

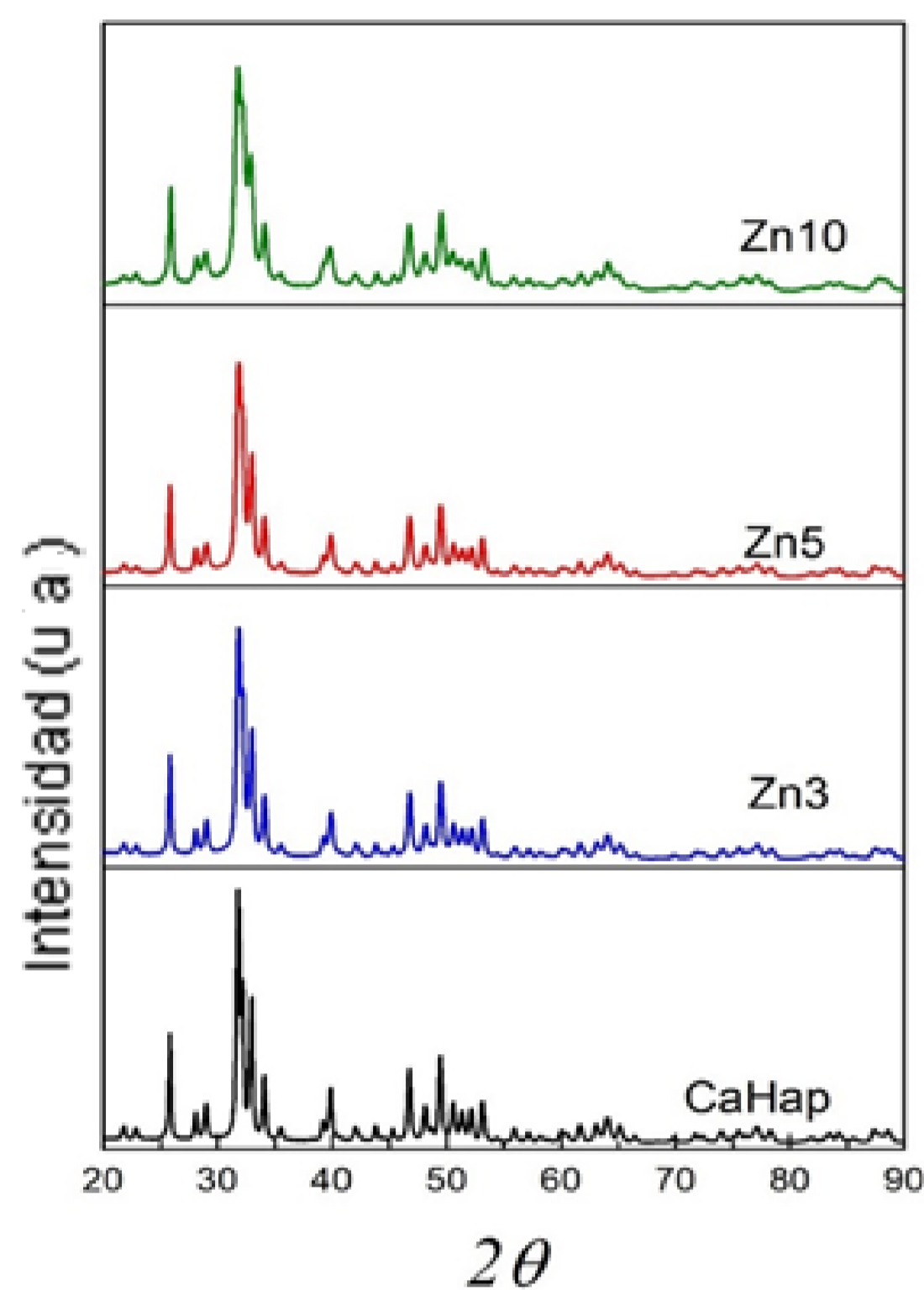
(Zn3, Zn5, Zn10). Se reguló las cantidades relativas de calcio y zinc.

Temperatura (T) = 98 °C. El pH, = 9, se ajusta con una solución diluida de NaOH.

Técnicas de caracterización

Difracción de rayos-X (DRX): difractor automático X'Pert Pro de PANalytical, CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), rango: $20 \leq 2\theta \leq 90^\circ$, paso $0,02^\circ$ y 60s por paso.

Resultados DRX



En trabajos previos, hemos encontrado que la CaHap preparada por el método propuesto con tratamiento térmico, cristaliza en el sistema monoclinico [2] mientras que sin tratamiento térmico en una superposición de la fase hexagonal y la monoclinica [3].

En la Figura 1 se observa un ensanchamiento de los picos en función del % de Zn. Los refinamientos isotrópicos iniciales realizados en CaHap, Zn3 y Zn5, usando la función Pseudo Voigt y variando los parámetros correspondientes al background, escala, forma de pico, constantes de celda y posiciones atómicas, resultaron en valores de acuerdos (R_{wp} y R_{exp}) no aceptables debido principalmente a discrepancias en la intensidad de los picos, principalmente en el rango entre 25 y 35° en 2θ .

En la Figura 2 se muestra que el ancho de pico (FWHM) en función del ángulo 2θ , obtenido a partir del análisis de las líneas no superpuestas, no varía de manera suave, sino que depende fuertemente de la dirección hkl de las reflexiones analizadas. El comportamiento del FWHM con 2θ es consecuencia de efectos anisotrópicos relacionado con la microestructura de la muestra (tamaño de grano y esfuerzos).

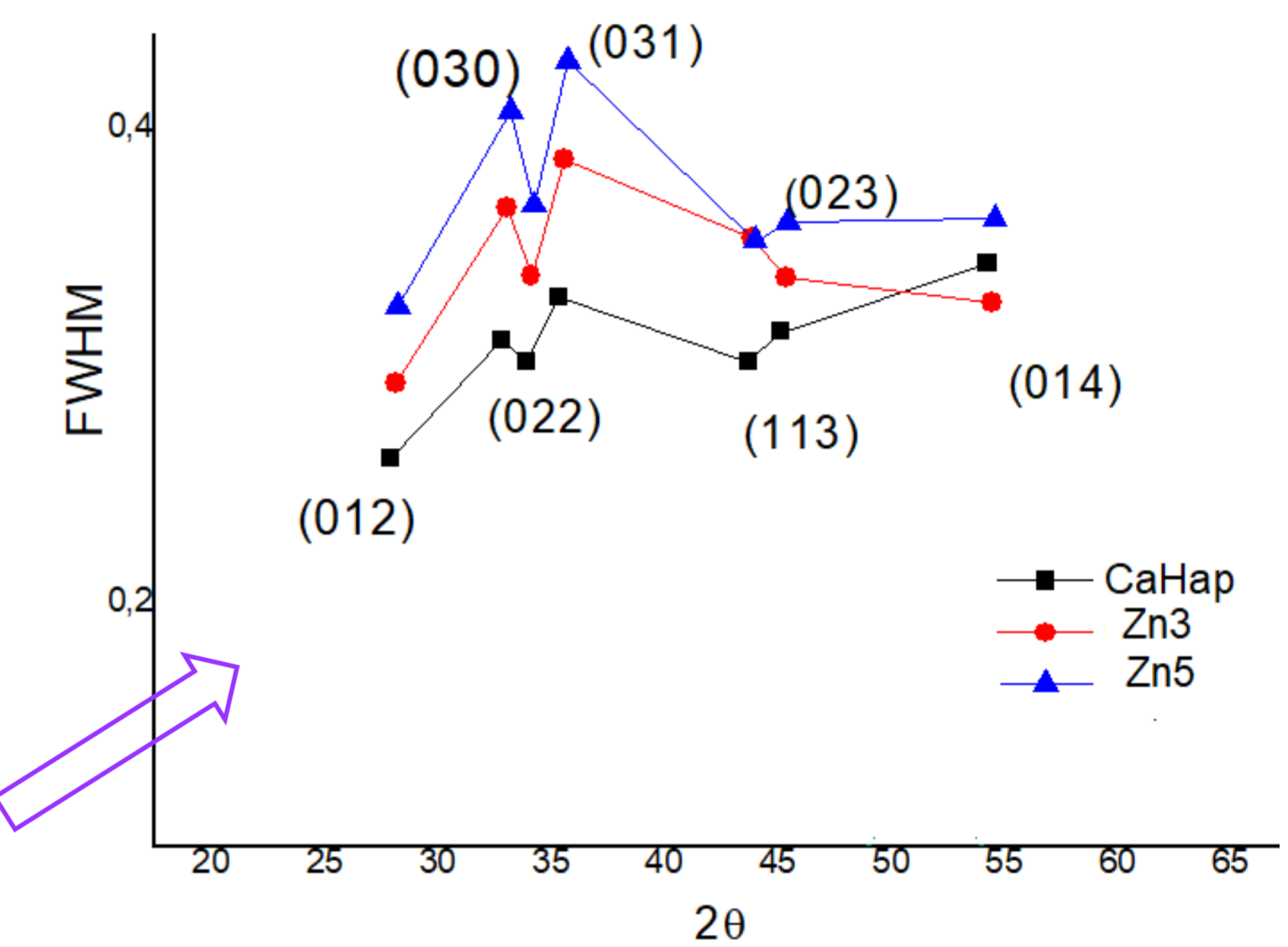


Figura 2. Ancho a mitad de altura (FWHM) versus el ángulo de difracción para las muestras CaHap, Zn3 y Zn5.

Figura 1. Patrones de difracción de rayos X en polvo para la muestra pura y dopadas con diferentes % de Zn.

Estudio anisotrópico del ensanchamiento de línea:

- Micro-esfuerzos: modelo fenomenológico propuesto por Stephens [4] basado en el desarrollo de armónicos esféricos, con los coeficientes U, V, W y X igual a cero y el parámetro Y (tamaño de grano) refinado isotrópicamente.
- Tamaño de grano: modelo fenomenológico que simula una cristalita de forma arbitraria a partir de un desarrollo en armónicos esféricos (SPH) (Rodríguez-Carvajal, 2001), con V, W, Y e I_c igual a cero y los parámetros U y X refinados isotrópicamente.
- Ambas contribuciones a la vez (micro-esfuerzos y tamaño de grano), manteniendo en cero los valores de los coeficientes U, V, W, X, e Y.

Se observan mejores residuos modelando anisotrópicamente el tamaño de grano. En las tablas se resumen los resultados para las fases monoclinicas y hexagonal. En la Figura 3 se muestra la mejora del ajuste anisotrópico respecto del isotrópico para la fase monoclinica. En ambos casos, para concentraciones de Zn(II) entre a) 3 y 5%, a y b disminuyen mientras que c y $\gamma \cong \text{cte}$. El Zn(II) sustituye al Ca(II) en el sitio 2. b) Para concentraciones mayores al 10%, a y b aumentan, c disminuye y $\gamma \cong \text{cte}$. Ingreso de H_2O en los canales OH^- debido a las vacancias de Ca(II) y posible ingreso de Zn(II) en el sitio 1 de Ca(II). c) El aumento de σ_{max} con el % de Zn(II) es consistente con el aumento de las vacancias Ca(II) en la fase apatítica que promueve el desorden estructural y el ingreso de H_2O . d) Como los factores de acuerdo alcanzados para la fase monoclinica y hexagonal son de calidad comparable se concluye que no es posible decidir si las muestras analizadas corresponden a una fase monoclinica, hexagonal o una mezcla de ambas.

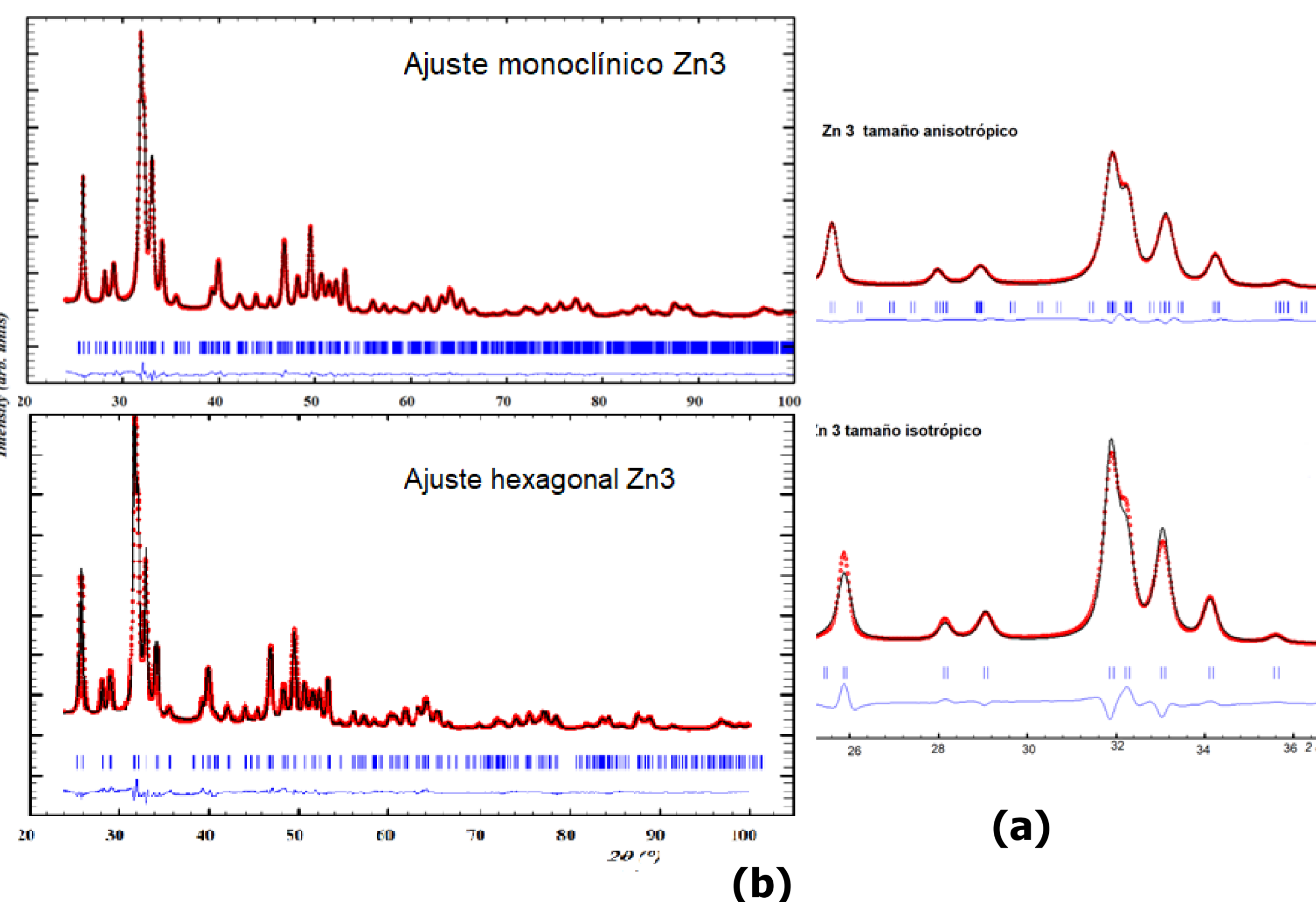


Figura 3. (a) Detalle del ajuste del patrón de difracción: comparación anisotrópico-isotrópico, en el rango $25 \leq 2\theta \leq 35$, fase monoclinica, muestra Zn3. (b) Análisis de Rietveld con tamaño anisotrópico para la fase monoclinica y hexagonal de la muestra Zn3.

FINANCIAMIENTO:

PIPs CONICET 0359
Proyectos UNLP: 11X672; 11X857
Proyectos UNLu: B112 and B152

Referencias

- [1] I. R. Gibson, W. Bonfield. J. of Materials Science: Materials in medicine. 2002, 13: 685-693.
- [2] <https://www.ing.unlp.edu.ar/sitio/investigacion/archivos/jornadas2017/trabajos-completos-4tas-Jornadas.pdf> pag229 -235.
- [3] José R. Guerra-Lopez *et al* enviado a Solid State Sciences
- [4] P. Stephen J.Appl. Cryst. 1999,32

Muestra	Monoclinica anisotrópica									
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	γ	Vol. (Å ³)	$\langle D \rangle$ (Å)	σ_{max}	R_{wp}	R_{exp}	χ^2
CaHap	9.4088	18.8364	6.8926	119.92	1058.70	296(75)	11.41(5)	7.20	4.06	3.14
Zn3	9.3743	18.7865	6.8843	119.83	1051.71	240(100)	19.40(6)	7.03	3.70	3.61
Zn5	9.3702	18.8016	6.8864	119.99	1052.29	188(51)	20.62(10)	7.01	3.58	3.84
Zn10	9.3985	18.8701	6.8661	120.08	1054.10	146(41)	24.26(10)	6.03	3.72	2.63

Tabla 1. Parámetros de celdas, bondad del ajuste, tamaño medio de la cristalita anisotrópica y micro-esfuerzo isotrópico correspondientes a la fase monoclinica.

Muestra	Hexagonal anisotrópica									
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	γ	Vol. (Å ³)	$\langle D \rangle$ (Å)	σ_{max}	R_{wp}	R_{exp}	
CaHap	9.4159	9.4159	6.8927	529.23	266(38)	13.96(2)	7.65	4.17	3.36	
Zn3	9.3875	9.3875	6.8849	525.45	224(50)	21.46(4)	7.07	3.73	3.55	
Zn5	9.3861	9.3861	6.8866	525.43	179(39)	23.44(1)	7.19	3.64	3.9	
Zn10	9.4162	9.4162	6.8699	527.51	141(30)	25.07(5)	6.33	3.84	2.71	

Tabla 2. Parámetros de celdas, bondad del ajuste, tamaño medio de la cristalita anisotrópica y micro-esfuerzo isotrópico correspondientes a la fase hexagonal.

Conclusiones:

El análisis de los resultados indica que el ensanchamiento de las líneas de difracción de rayos X tiene dos contribuciones, reducción del tamaño de cristalita y aumento de los micro-esfuerzos con el aumento del % del catión Zn(II) incorporado en la estructura apatítica. El modelo que describe mejor a las muestras estudiadas es tamaño anisotrópico. La morfología de la muestra no depende del modelo elegido para el análisis, ambas fases monoclinica y hexagonal contribuyen de la misma manera. Debido a que los factores de bondad de la fase monoclinica y hexagonales son similares, no podemos afirmar que las muestras estudiadas hayan cristalizado en una de las dos fases o en una mezcla de ambas. Otras técnicas como XANES, que nos permiten ver la geometría de coordinación, o medidas de difracción en sincrotrón que posibilita obtener mayor intensidad de radiación de rayos X sobre la muestra, podrían dilucidar esta cuestión. Por otro lado, independientemente de cual fase este presente (monoclinica o hexagonal) la incorporación del catión Zn(II) en la estructura origina una reducción en el tamaño de grano y un aumento de los micro-esfuerzos compatible con el aumento de las vacancias de Ca(II) y por ende del desorden e ingreso de agua en los canales OH^- de la estructura.