

ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO DE FOSFATOS DE CALCIO DEL TIPO BRUSHITA DOPADO CON NÍQUEL.

J. R. Guerra-López,¹ J. A. Güida,^{1,2}

¹Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Nacional de Luján, rutas 5 y 7, Luján.

²CEQUINOR, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, CC 962, 1900, La Plata.

iguerra@mail.unlu.edu.ar

Introducción

A principios de la década de los 90, con el desarrollo de prótesis metálicas y ante el posible riesgo que los iones metálicos como el Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} o el Zn^{2+} puedan eluir al fluido biológico, resurgió el interés sobre el estudio de los efectos que estos iones tienen sobre los procesos de formación de fosfatos de calcio [1-2].

En el presente trabajo se estudia el efecto de concentraciones pequeñas de níquel sobre los procesos de formación de los fosfatos de calcio en solución. Con este objetivo, se efectuó la síntesis en presencia de este ión a pH 7 y 25 °C, condiciones tales que en ausencia de níquel(II) se produce la formación de compuestos del tipo hidroxiapatita de calcio.

Parte experimental

Para estudiar el efecto que produce la presencia de níquel (en concentraciones variables) en la preparación de fosfatos de calcio, se aplicó un método similar al desarrollado por Hakey y Newesely [3]. Las muestras se nombraron teniendo en cuenta la composición de la relación Ni/Cax100 en solución: Ni5, Ni10, Ni15, Ni20, Ni50. Las preparaciones se llevaron a cabo a 25 °C y pH 7. En todos los casos, los precipitados se filtraron, se lavaron con agua destilada y se secaron a 100 °C.

Las estructuras de todos los sólidos, obtenidos fueron analizados por DRX, para caracterizar el tipo de red.

Estudio Vibracional

En la Figura 1, se compara el espectro de infrarrojo de brushita ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, DCPD) con el de los diferentes sólidos dopados con níquel en distinta concentración. En el rango Ni0-Ni15 (A-D) solo se observan bandas que corresponden a una fase brushita. A partir de Ni20 (E), se observa un cambio espectroscópico importante respecto de los anteriores. La aparición de bandas en 1049, 603 y 565 cm^{-1} , demuestra la presencia de al menos dos fases en la muestra (ver espectro E). Sin embargo, en el F (Ni50), a diferencia del resto de las muestras estudiadas, no se observan bandas que evidencien la presencia de una fase brushita en el espectro. Este resultado determina que el límite superior de la concentración de Ni para la obtención de una fase brushita es del 15%.

En la región de 3600-3000 cm^{-1} , aparecen las bandas de los estiramientos de las moléculas de agua. En el espectro de brushita pura se observan 4 bandas. Como los estiramientos antisimétricos aparecen a mayores números de onda que los simétricos, se asignó las bandas a 3545 y 3490 cm^{-1} a los modos $\nu(\text{H}_2\text{O})_{\text{as}}$ y 3284 y 3164 cm^{-1} a los $\nu(\text{H}_2\text{O})_{\text{s}}$. Las bandas de 3545 y 3280 cm^{-1} aparecen desplazadas a 3490 y 3164 cm^{-1} respectivamente, en las muestras de Ni5. Las otras dos bandas no sufren corrimiento.

En la región de 1700-1400 cm^{-1} del espectro de la brushita, se observa una banda intensa en 1648 cm^{-1} que fue asignada a los modos de deformación del agua. En los espectros de las muestras dopadas con Ni, se advierte un aumento del ancho

de esa banda y la aparición de bandas en 1730 y 1691 cm^{-1} . Simultáneamente se advierte el incremento de la intensidad relativa de las bandas en 670 y 653 cm^{-1} , asociadas a los modos libracionales del agua.

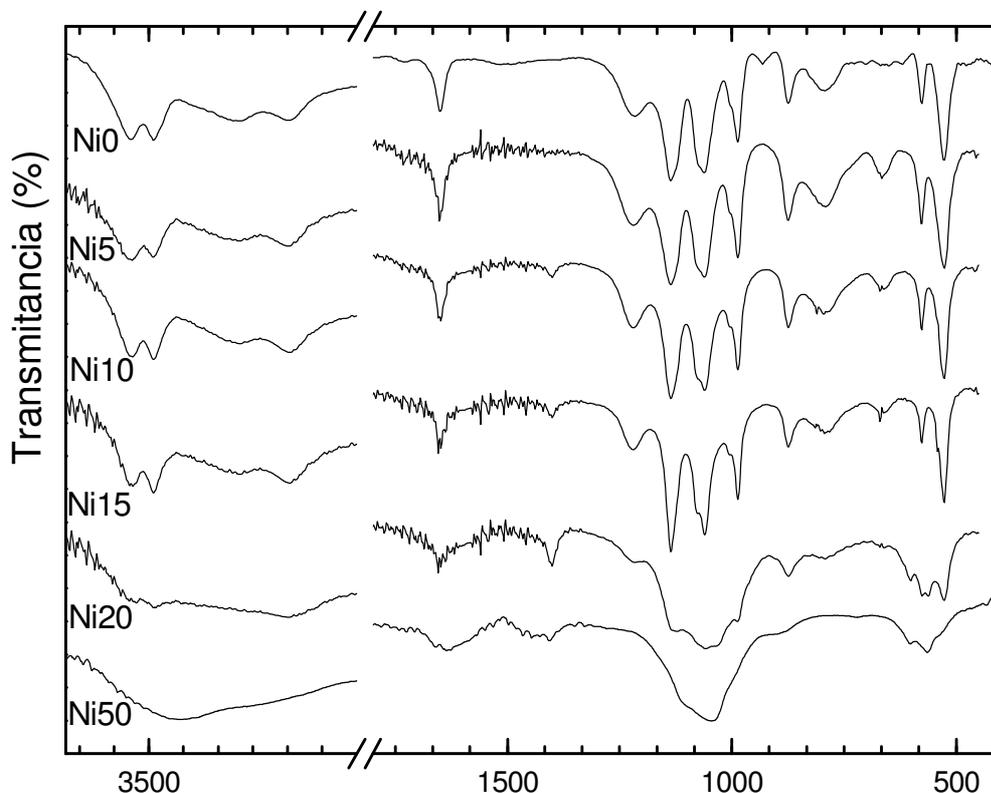


Figura 1 Espectro de infrarrojo de compuestos del tipo brushita en presencia de diferentes concentraciones de níquel.

El incremento del número de bandas en la región de las deformaciones angulares de las bandas de agua tanto como la pérdida de definición de los modos de estiramiento ponen de manifiesto la formación de fuertes enlaces por puentes de hidrógeno. El aumento de la intensidad relativa de las bandas de agua (estiramiento, deformaciones angulares y libraciones), al pasar del Ni5 al Ni15, sugiere la idea de que como resultado de la sustitución de calcio por níquel se favorece la incorporación y/o absorción de agua en la estructura.

En la Figura 2 se muestra la región del espectro infrarrojo, entre 1400 cm^{-1} y 400 cm^{-1} para las muestras de brushita (A), Ni5 (B) y Ni10 (C). Los cambios más significativos son los que se observan en la región de 1200-950 cm^{-1} , donde aparecen las bandas correspondientes a los estiramientos simétricos y antisimétricos del fosfato (ν_2 A y ν_6 E). En la región de 900-400 cm^{-1} , se destacan tres bandas ubicadas en 875, 576 y 527 cm^{-1} . La primera corresponde a los modos de estiramientos P-O(H) ($\nu_{\text{PO}}(\text{H})$) con simetría A' que es la que se ve más afectada con el aumento de la concentración de níquel. Las bandas en 576 (modo ν_4) y 527 cm^{-1} (modo ν_7) se asignaron a los modos de deformación angular O-P-O(H).

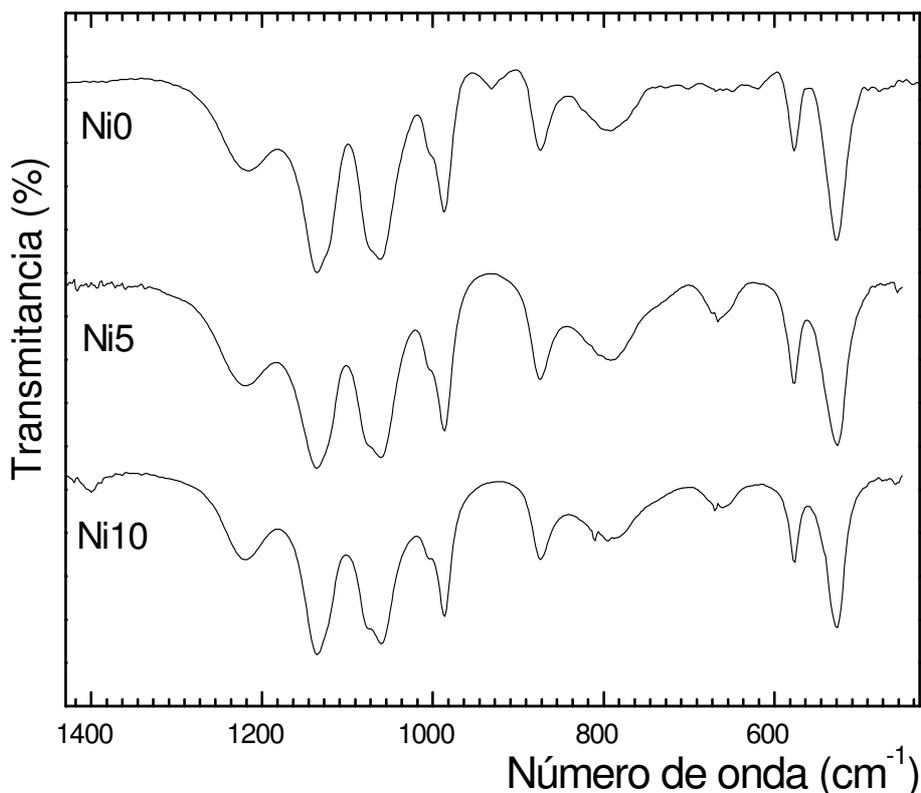


Figura 2. Espectro de infrarrojo en la región de 1400-500 cm^{-1} .

En el espectro IR quedan por asignar, las bandas correspondientes a los modos $\delta(\text{OPO})$. De acuerdo a los trabajos realizados por Casciani y colaboradores [4], ese modo se asignó a la banda que aparece en 418 cm^{-1} , en el espectro de la brushita. Esta banda se desplaza hacia mayores números de onda (430 cm^{-1}) en los espectros de muestras dopadas con níquel.

CONCLUSIÓN

El estudio vibracional realizado evidencia que en presencia de bajas concentraciones de níquel se favorece la formación de brushita. La incorporación de níquel a la fase brushita produce pérdida de definición de todas las bandas presentes en espectro vibracional. A concentraciones superiores al 15 % Ni, se inhibe el proceso de formación de la fase brushita y se detecta la presencia de una fase apatítica.

Bibliografía

- 1 K. Akagi, Y. Okamoto, T. Matsura, T. Horibe. J. Pros. Dent. 68: 462 (1992).
- 2 E. C. Shors and R. E. Holmes, In: An Introduction to Bioceramics. Eds. L. L. Hench and J. Wilson World Scientific, London. Pag. 100-120 (1993).
- 3 J. Guerra-López García. Tesis Doctoral. Luján, Prov. de Buenos Aires: Universidad Nacional de Luján; 2005.
- 4 F. Casciani, R. A. Condrate. Spectroscopy Letters. 12: 699 (1979).