

CUANTIFICACIÓN DE COMPUESTOS CRISTALINOS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X APLICANDO EL MÉTODO DE RIETVELD

S. Amore, M. Schwartz, R. Álvarez, N. Loiacono
INTI Química
 samore@inti.gov.ar

Introducción

La difracción de Rayos X (XRD) es una metodología que se usa principalmente para identificar fases cristalinas en diferentes materiales. En muchos casos es indispensable además cuantificar dichas fases, pero el problema que surge es la superposición de picos en muestras policristalinas. Esto se resuelve aplicando el método de Rietveld el cual consiste en una técnica de refinamiento que tiene la capacidad de determinar parámetros estructurales, microdeformaciones, tamaño de cristalita y cuantificar las fases cristalinas presentes a partir de la construcción de un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción experimental, mediante el método de cuadrados mínimos.

En este trabajo se presenta una de las posibles aplicaciones de este método donde resulta indispensable no sólo conocer la composición química sino también cristalográfica.

La hidroxiapatita (HA) es un fosfato cálcico cuya composición es similar a los constituyentes minerales del hueso humano. El estudio de sus propiedades ha sido de gran relevancia por su aplicación médica en implantes óseos y dentales. Se la considera un material bioactivo ya que promueve una respuesta biológica que desencadena en un crecimiento del tejido mineral óseo.

En las mezclas usadas para implantes dentales es indispensable el estudio de sus fosfatos, la pureza, la presencia de otras fases cristalinas secundarias y de fases amorfas, ya que tienen efecto en sus propiedades físicas, mecánicas y biológicas.

Se presenta la aplicación del método de Rietveld en el estudio de estos materiales.



Figura 1: Equipo de Difracción de Rayos X

Otro de los controles a realizar en este tipo de materiales es la relación entre la concentración de calcio (Ca) y fósforo (P) en la muestra, Ca/P. Este parámetro está asociado a la existencia de una ó más fases y por consiguiente a la pureza de hidroxiapatita.

De acuerdo a la norma ISO 13779, la relación se encuentra entre 1,5 y 2. Mientras que la fase cristalina de hidroxiapatita debe ser mayor a 50%. Siendo necesario en algunas aplicaciones valores cercanos al 100% pureza.

Objetivo

El trabajo tiene como objetivo presentar la aplicación en la industria del uso del método de Rietveld para la cuantificación de fases cristalinas. En particular se presentará el estudio de fosfatos en mezclas de polvos para implantes dentales. Se incluye la determinación de la relación Ca/P por Fluorescencia de Rayos X (XRF).

Descripción

Los análisis se realizan con un Difractómetro de Rayos X PW1730/10 Panalytical (Figura 1), tubo de Cu, en las siguientes condiciones: barrido 10 a 90 °2Theta, con un paso de 0.02° 2Theta y un tiempo de conteo de 15 seg/paso, 40 KV y 40 mA. Los refinamientos fueron realizados con el programa FULLPROF. En el modelo teórico se incluyen aspectos estructurales tales como: estructura cristalina, grupo espacial, posición de los átomos en la celda unidad.

Para el análisis elemental se usó un equipo de Fluorescencia de Rayos (XRF) PW2400 Panalytical, tubo de Rh que cuenta con un programa que permite hacer un análisis semicuantitativo de elementos con número atómico mayor a 8 (del oxígeno en adelante).

Las muestras fueron molidas en mortero hasta un tamaño de partícula menor a 45 micrones. Para su medición por XRF se preparan pastillas prensadas usando cera Hoechst como aglomerante.

Resultados

En la Tabla 1 se presentan las fases cristalinas que se pueden encontrar habitualmente en este tipo de materiales. Se indica el número PDF Card que corresponde a esa fase cristalina incluida en las bases de datos reconocidas internacionalmente.



Figura 2: Muestras de implantes dentales y su implementación.

Fase cristalina	Fórmula	PDF Card N°
Hidroxiapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	9-432
Cal	CaO	37-1497
Whitlockita (beta fosfato tricálcico)	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	9-169
Fosfato de calcio (alfa fosfato tricálcico)	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	9-348

Tabla 1 Fases cristalinas en polvos comerciales

Se realizó un análisis en una mezcla comercial. Se presenta el difractograma obtenido en la Figura 3.

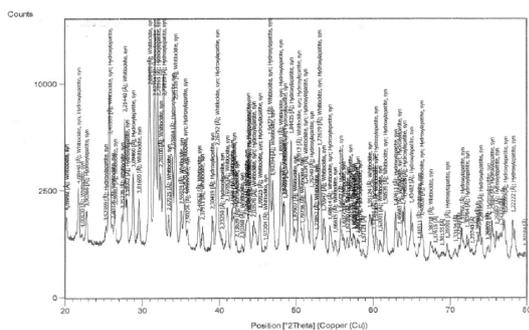


Figura 3: patrón de difracción de mezcla comercial para implantes dentales

Para verificar el método se prepararon mezclas de concentraciones conocidas. Los resultados se presentan en la Tabla 2. El error obtenido se encuentra alrededor del 5% dependiendo de la fase y de la relación en la concentración de ambas, observándose mayor error cuando una de las fases se encuentra en muy baja proporción.

Mezcla	Fases	Conc. conocida	Resultado Rietveld
1	Hidroxiapatita	58,7	58,6
	β -fosfato tricálcico	41,2	41,4
2	Hidroxiapatita	69,7	67,6
	β -fosfato tricálcico	30,3	32,4
3	Hidroxiapatita	79,7	77,5
	β -fosfato tricálcico	20,3	22,5
4	Hidroxiapatita	89,9	94,4
	α -fosfato tricálcico	10,1	5,6

Tabla 2 Mezclas analizadas

En la muestra comercial se observó la presencia hidroxiapatita y whitlockita y al cuantificar usando el método de Rietveld se obtuvo un 54% y 46% respectivamente, quedando dentro de los valores admisibles.

Como complemento a este análisis se realiza una determinación por XRF para cuantificar los elementos presentes y determinar la relación Ca/P. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Elemento (expresado como óxido)	g/100g
CaO	61,5
P_2O_5	36,9
MgO	0,77
Na_2O	0,70
SO_3	0,08
SrO	0,04
Ca/P	1,66

Tabla 3 Análisis por XRF y relación Ca/P.

Conclusiones

Las técnicas de rayos X constituyen una herramienta indispensable para el estudio de materiales. La difracción y la fluorescencia resultan complementarias para la correcta caracterización química de polvos inorgánicos. En particular, el método de Rietveld es una metodología única para resolver difractogramas complejos donde ocurre gran cantidad de superposición de picos debido a que sus cristales presentan iguales distancias interplanares. De esta forma, esta metodología muestra ser una herramienta poderosa para una determinación rápida y precisa de fases presentes en mezclas de polvos donde no sólo importa el compuesto sino también sus características cristalográficas.

Para el caso del análisis de implantes quirúrgicos, este método representa una mejora a las técnicas usadas actualmente en las normas citadas en la bibliografía.

La cuantificación por el método de Rietveld es aplicable a gran cantidad de mezclas inorgánicas usadas en diversas industrias (Pintura, Minería, Construcción y Materiales en general).

Actualmente el laboratorio se encuentra trabajando en el ajuste de los parámetros de refinamiento por el método de Rietveld para la cuantificación de las fases cristalinas en cemento Portland y clinker.

Bibliografía

- ASTM F2024-10 Standard Practice for X-Ray Diffraction Determination of Phase Content of Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coatings
- ISO 13779-3 Hydroxyapatite - Chemical analysis and characterization of crystallinity and phase purity
- IRAM 9440 Implantes quirúrgicos - Hidroxiapatita

