

TRABAJOS DE COLABORACION

DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA
UNIVERSIDAD DE MALAGA

CARACTERIZACION MINERALOGICA DE CALCULOS SALIVALES Y NASALES

Bermúdez Polonio J., Jiménez López A. y Martínez Lara M.

RESUMEN

Dos rinolitos y dos cálculos salivales se han estudiado por diversas técnicas. El análisis por fluorescencia de Rayos-X revela la presencia de Calcio y Fósforo como elementos mayoritarios e impurezas de varios elementos (Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Cu y Zn). La difracción de rayos-X indica que las especies mineralógicas más frecuentes en los cálculos son fosfato tricálcico y apatitos. Un estudio paralelo por espectroscopia infrarroja entre los cálculos y sus productos calcinados también se ha llevado a cabo.

ABSTRACT

Two rhinoliths and two salivary calculi were studied. X-ray fluorescence analysis reveals the presence of Ca and P as majority elements and several impurities in the specimens (Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Cu & Zn). The X-ray powder patterns of the samples, show mainly tricalcium phosphate hydrate and apatites as mineralogical species. A comparative infrared study between the unheated and calcinated samples is shown.

INTRODUCCION

El cuerpo humano es una potencial fuente de formación de concreciones minerales de origen patológico en diferentes partes del organismo

de los cálculos aparecen en el tracto urinario y en la bilis, y la composición química de los mismos ha sido, en general, bien establecida. La técnica de difracción de rayos-X ha sido muy útil para la identificación de las fases cristalinas en ellos presentes (1, 2). Sin embargo, la formación de concreciones minerales localizadas en las fosas nasales (rinolitos) es menos frecuente, y la bibliografía relativa a los mismos es muy escasa. Es conocido que la etiología de estos rinolitos tiene generalmente un carácter exógeno, apareciendo la mineralización de sus compuestos recubriendo el cuerpo extraño insertado en la cavidad nasal. La formación de cálculos salivales, tiene, por el contrario, un origen endógeno (3, 4). Los datos bibliográficos concernientes a la composición de los cálculos salivales indican que es el fosfato cálcico apatítico el componente principal, junto a otras impurezas orgánicas e inorgánicas (5, 6). El presente trabajo contiene los resultados obtenidos al caracterizar mediante difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X, análisis térmico y espectroscopía infrarroja, dos rinolitos y dos cálculos salivales.

METODOS EXPERIMENTALES

Muestras

Cuatro cálculos han sido estudiados, dos nasales (a y b) y dos sublinguales (c y d). La muestra (a) consistía en un tapón de plástico rodeado totalmente de una dura capa de concreción mineral; el peso de esta componente fue de 0,5 g. La muestra (b) tenía como núcleo una pequeña piedra de 3 mm de diámetro que estaba rodeada por una capa de concreción de 0,4 g. El cálculo sublingual (c) es fusiforme de 2,5 g de peso y con 28 mm de longitud y 10 mm de diámetro máximo. El cálculo (d) con un peso de 0,5 g presentaba una longitud de 10 mm y un diámetro máximo de 4 mm.

Los cálculos salivales (c) y (d) están formados por núcleos homogéneos rodeados por capas de la concreción mineral. Las capas se desprenden fácilmente unas de otras.

Aparatos

El difractómetro utilizado ha sido un Siemens D-501 provisto de un microscopio DACO, y de un cristal curvo de grafito como monocromador. Las condiciones experimentales fueron: anticátodo de cobre y 40 KV/20 m A.

El espectrómetro de fluorescencia de rayos-X utilizado fue un Siemens SRS 300 secuencial, provisto con un ánodo de rodio (50 KV / 50 m A) y de los cristales analizadores KAP, PET y LiF (200) para el análisis cuantitativo.

El análisis térmico diferencial y termogravimétrico de las muestras se ha llevado a cabo en un aparato Rigaku-Thermoflex de alta temperatura, con una velocidad de calentamiento de 10 K/min. y alúmina calcinada como referencia.

Los espectros IR fueron obtenidos en pastillas de KBr (2%) en un equipo Perkin-Elmer 883.

RESULTADOS Y DISCUSION

La Figura 1 muestra un típico espectro de fluorescencia de rayos-X de una de las muestras estudiadas. Puede observarse que fósforo y calcio son los elementos más frecuentes, aunque los siguientes elementos también han sido detectados: Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ti, Cr, Mn, Fe, Co y Zn. Es de destacar la presencia de varios elementos de transición, así como las altas intensidades

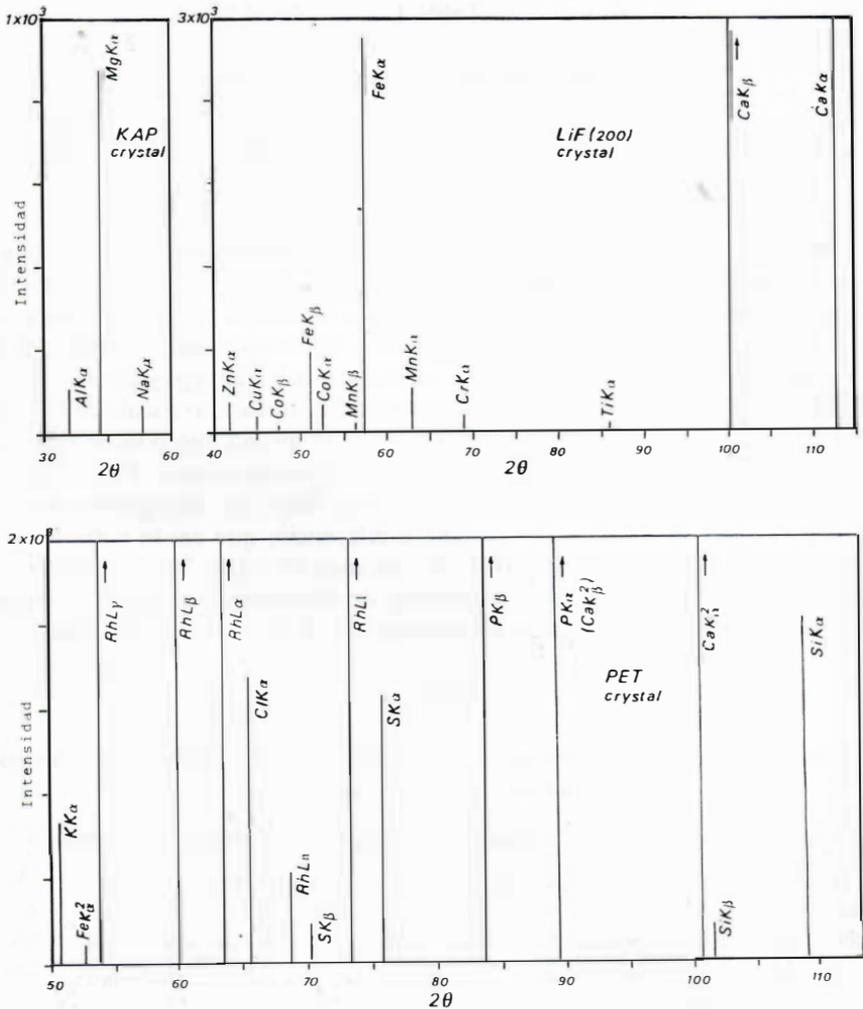


Fig. 1.- Representación esquemática de un espectro típico de fluorescencia de rayos-X de los cálculos estudiados.

observadas para magnesio e hierro. La relativamente alta intensidad encontrada para el azufre, se ha atribuido a la presencia de aminoácidos derivados de este elemento en los cálculos.

El análisis cuantitativo por fluorescencia de rayos-X de los elementos Fe y Mg se ha llevado a cabo utilizando standars par la línea de calibración preparados a partir de mezclas de cantidades conocidas de MgO y Fe₂O₃, con una matriz de fosfato cálcico. Las concentraciones encontradas para ambos elementos en las muestras estudiadas están recogidas en la Tabla 1.

Tabla 1

Contenidos de Fe y Mg en los cálculos

%	(a)	(b)	(c)	(d)
Fe	1.45	1.20	1.40	1.62
Mg	1.76	1.68	1.82	1.75

Por otra parte, y en lo que se refiere a los componentes mineralógicos, es bien conocido que el fosfato tricálcico hidratado obtenido por precipitación es una sustancia no estequiométrica ya que en su estructura contiene aún los iones ácidos HPO₄²⁻ y H₂PO₄⁻ (7 y 8). Esta hipótesis viene apoyada por el hecho de que este precipitado cuando se somete a tratamiento térmico entre 400-600°C produce algo de pirofosfato cálcico. El ortofosfato tricálcico hidrato sintético posee una estructura apatítica, que es la misma que poseen también el hidroxiapatito, fluorapatito, cloroapatito y carbonatoapatito. Por lo tanto, dado el isomorfismo de estas sustancias es muy difícil de distinguirlos por difracción de rayos-X debido a las pequeñas diferencias que existe entre los parámetros de las celdillas unidades de los mismos (9 y 10). En la Tabla II se encuentran recogidas las líneas más intensas de difracción para estas sustancias isomórficas, junto a las obtenidas para cualquiera de los rinolitos estudiados...

TABLA 2

Líneas de difracción más intensa para los apatitos y los cálculos estudiados (nasales y sublinguales).

Fosfato sintético		hidroxiapatito		fluorapatito		cloroapatito		carbonatoapatito		cálculos	
d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
3,44	57	3,44	40	3,44	40	2,86	60	3,46	25	3,42	61
2,80	100	2,80	100	2,81	100	2,78	100	2,78	100	2,80	95
2,72	33	2,78	60	2,77	55			2,68	40	2,78	100
		2,70	60	2,72	60					2,72	67

A la vista de los datos anteriores en esta Tabla 2 se deduce la imposibilidad de deducir cual de los apatitos indicados es el principal componente. Aho-

pérdida de peso (%)

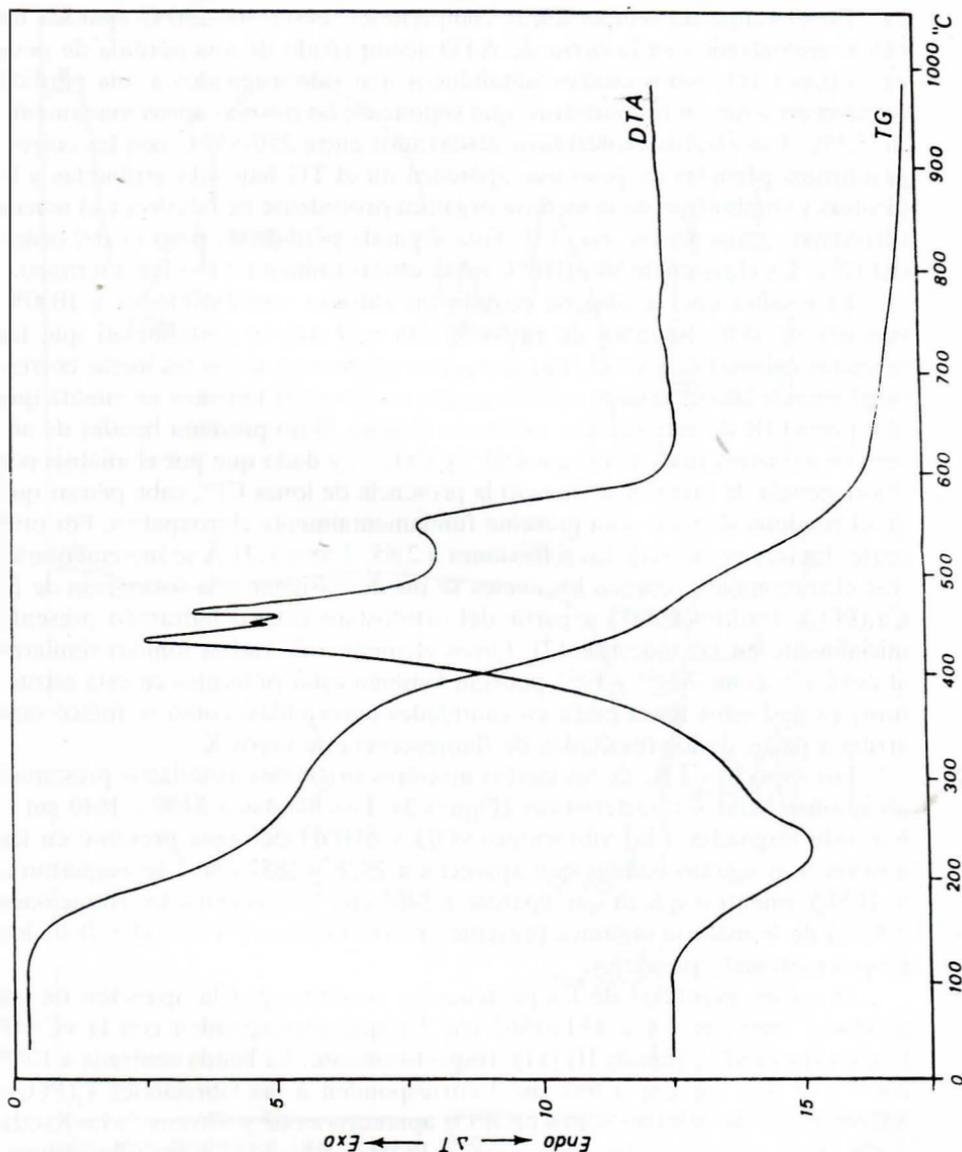


Fig. 2.- Curvas representativas de ATD-TG de uno de los cálculos.

ra bien dado que como se verá más adelante, al calcinar las muestras a 650°C hay evidencias por espectroscopía I.R. de que se produce pirofosfato se puede inferir que los cálculos estudiados contienen tanto fosfato cálcico hidratado, que es el que origina el pirofosfato, como los otros apatitos.

En la Figura 2 se muestra el comportamiento térmico típico de los cálculos. En el rango de temperaturas comprendido entre 100-250°C aparece un efecto endotérmico en la curva de ATD acompañado de una pérdida de peso en la curva TG. Estos efectos simultáneos han sido asignados a una pérdida de agua presente en las muestras, que supone de las mismas aproximadamente un 5,5%. Los efectos exotérmicos observados entre 250-550°C con las correspondientes pérdidas de peso que aparecen en el TG han sido atribuidas a la pirolisis y combustión de la materia orgánica procedente de la saliva y el mucus (proteínas, aminoácidos, etc) (3). Esta segunda pérdida de peso es del orden del 12%. En el rango de 500-1000°C no se observa ningún otro efecto térmico.

El residuo que se obtiene cuando los cálculos son calentados a 1000°C muestra un difractograma de rayos X con una mayor cristalinidad que las muestras originales, y en el mismo pueden observarse todas las líneas correspondientes a las estructuras apatíticas. Sin embargo, si tenemos en cuenta que el espectro IR de este residuo calcinado (Figura 3) no presenta bandas de absorción características de grupos OH^- y CO_3^{2-} , y dado que por el análisis por fluorescencia de rayos-X se detectó la presencia de iones Cl^- , cabe pensar que en el residuo calcinado está presente fundamentalmente cloroapatito. Por otro parte, las intensidades de las reflexiones a 2,85, 2,58 y 1,71 Å se incrementarán tras el tratamiento térmico los cuales se pueden asignar a la formación de $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ("whitocklite") a partir del ortofosfato cálcico hidratado presente inicialmente en las muestras (7). Otros elementos de radios iónicos similares al del Ca^{2+} , como Mg^{2+} y Fe^{2+} podrían también estar presentes en esta estructura, ya que estos iones están en cantidades apreciables, como se indicó más arriba a partir de los resultados de fluorescencia de rayos-X.

Los espectros I.R. de las cuatro muestras originales estudiadas presentan las mismas bandas características (Figura 3). Las bandas a 3400 y 1640 cm^{-1} han sido asignadas a las vibraciones νOH y δHOH del agua presente en las mismas. Las agudas bandas que aparecen a 2928 y 2857 cm^{-1} se asignaron a $\nu_a(\text{CH}_2)$, mientras que la que aparece a 1465 cm^{-1} se asignó a las vibraciones $\delta(\text{CH}_2)$ de la materia orgánica presente en las muestras y/o a la $\nu\text{C}=\text{O}$ de los grupos carbonato presentes.

El enlace peptídico de las proteínas se confirma por la aparición de las bandas a 1660 cm^{-1} y a 1545-1562 cm^{-1} y que corresponden con la $\nu\text{C}=\text{O}$ (amida I) y $\delta(\text{NH}_2)$ (amida II) (11), respectivamente. La banda centrada a 1048 cm^{-1} y la que aparece a 957 cm^{-1} corresponden a las vibraciones $\nu_a(\text{PO}_4)$, mientras que las deformaciones $\delta(\text{OPO})$ aparecen a 603 y 576 cm^{-1} . La banda a 876 cm^{-1} se asigna a las vibraciones $\nu(\text{POH})$ correspondientes a los grupos HPO_4^{2-} (12) presentes en las muestras en el fosfato tricálcico hidratado.

Si se considera el espectro IR del residuo calcinado a 1000°C (Figura 3) se observa que ha desaparecido la banda correspondiente a los grupos HPO_4^{2-} , mientras que la de los grupos PO_4^{3-} permanente. Sin embargo, puede observarse la aparición de dos nuevas bandas a 1121 cm^{-1} y 1091 cm^{-1} asignadas a $\nu_s(\text{PO}_3)$ y $\nu_a(\text{PO}_3)$; al mismo tiempo, las nuevas bandas a 980 cm^{-1} y 630

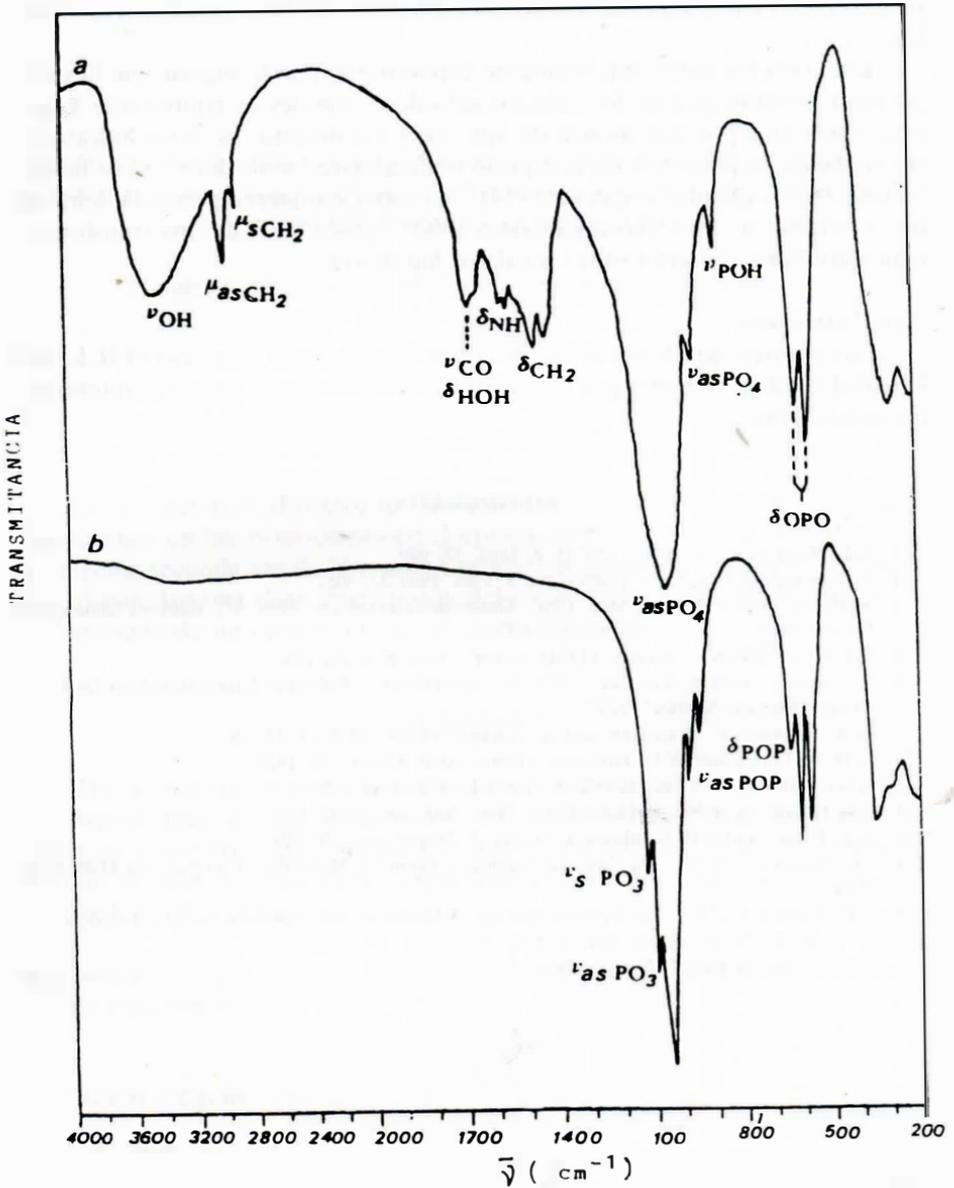


Fig. 3.- Espectro IR representativo de uno de los cálculos. Arriba: cálculos originales. Abajo: muestras calcinadas a 1000°C .

cm^{-1} se asignan a las vibraciones $\nu(\text{POP})$ y $\nu(\text{OPO})$ todas ellas de los grupos pirofosfato (12 y 13) que se han formado durante la calcinación de los cálculos.

De todos los datos anteriormente expuestos se puede sugerir que la composición mineralógica de los cálculos salivales y nasales es equivalente y que está constituida por una mezcla de apatitos y ortofosfato tricálcico hidratado; sin embargo, la presencia de la especie mineralógica "witlockite" no se ha detectado en los cálculos originados (14). Tal especie mineralógica solamente se ha detectado en el residuo calcinado a 1000°C procedente de una transformación estructural del ortofosfato tricálcico hidratado.

Agradecimientos.

Los autores agradecen al Dr. R. Bermúdez Polonio (Servicio O.R.L. del Hospital Civil de Málaga) por suministrarnos las muestras y por sus interesantes sugerencias.

BIBLIOGRAFIA

- (1) E.L. Prien and C. Frondel, (1974), *J. Urol.* 57, 949.
- (2) J. Parsons and F. J. Eurs, (1969), *Am J. Clin. Path* 32, 405.
- (3) S. Bobin, (1982), *Encycl. Med. Clin., Oto-rhino-laringologie*, 2039 A¹⁰, Editions techniques, Paris.
- (4) C.I. Osyoji and S.L. Rowles, (1974), *Calcif. Tissue Res.* 16, 193.
- (5) S.L. Rowles, (1967), *Bull. Soc. Chim. Fr.*, special num. "Colloque International sur les Phosphates Mineraux Solides", 1797.
- (6) G.A. Rasinger, F. Branstater and A. Auinger, (1985), *H N O*, 33, 65.
- (7) A.O. McIntosh and W.L. Jablonski, (1956), *Anal. Chem.*, 28, 1425.
- (8) A. Gee and V. R. Deitz, (1955), *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 2961.
- (9) S.B. Hendricks and W.L. Hill, (1950), *Proc. Nat. Sci.*, 36, 731.
- (10) A.S. Posner and S.R. Stephenson, (1952), *J. Dental Res.*, 31, 371.
- (11) J.L. Bellamy, (1975), "*The Infrared Spectra of Complex Molecules*" Capman and Hall, New York.
- (12) V.C. Farmer, (1974), "*The Infrared Spectra of Minerals*" Mineralogical Society, London.
- (13) G. Centi, F. Trifiro and G. Poli, (1985), *Appl. Cat.*, 19, 225.
- (14) S.L. Rowles, (1968), *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1797.