UNIVERSIDAD DE GRANADA FACULTAD DE MEDICINA

ANÁLISIS DE CÁLCULOS URINARIOS POR MÉTODOS TÉRMICOS: SU DINÁMICA.

CRISTÓBAL LÓPEZ LÓPEZ

Tesis Doctoral

UNIVERSIDAD DE GRANADA FACULTAD DE MEDICINA

ANÁLISIS DE CÁLCULOS URINARIOS POR MÉTODOS TÉRMICOS: SU DINÁMICA.

DIRECTOR

Dª. TRINIDAD RODRÍGUEZ REBOLLO

Profesora colaboradora del Departamento de Edafología de la Universidad de Granada.

Granada, Octubre 1986

UNIVERSIDAD DE GRANADA FACULTAD DE MEDICINA

ANÁLISIS DE CÁLCULOS URINARIOS POR MÉTODOS TÉRMICOS: SU DINÁMICA

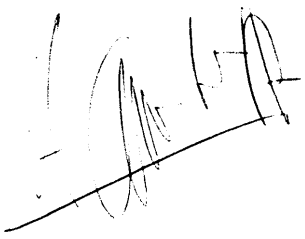
SUPERVISORES

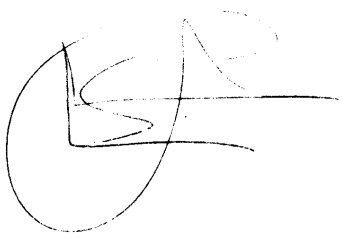
D. ANTONIO GARCÍA RODRÍGUEZ

Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Granada.

D. JUAN MANUEL SALAS PEREGRÍN

Profesor Titular de Química Inorgánica de la Universidad de Granada.





Granada, Octubre 1986

Dra. Dª TRINIDAD RODRÍGUEZ REBOLLO, PROFESORA COLABORADORA DEL DEPARTAMENTO DE EDAFOLOGÍA DE LA UNIVERSIDAD DE GRANADA.

CERTIFICA: Que D. Cristóbal López López, Licenciado en Medicina ha realizado bajo mi dirección los trabajos de su Tesis Doctoral, «ANÁLISIS DE CÁLCULOS URINARIOS POR MÉTODOS TÉRMICOS: SU DINÁMICA».

Ha sido revisada por el que -suscribe y estimo que reúne las condiciones necesarias para ser presentada ante Tribunal y obtener el grado de Doctor.

Granada, 29 de Octubre de 1986

El que suscribe, Dr. D. EDUARDO ROS DIE, Catedrático de Patología Quirúrgica de la Universidad de Granada, ha examinado la Tesis Doctoral presentada por D. Cristóbal López López, titulada: «ANÁLISIS DE CÁLCULOS URINARIOS POR MÉTODOS TÉRMICOS: SU DINÁMICA», y considerando que cumple los requisitos exigidos por la legislación vigente para la obtención del Título de Doctor en Medicina, no tiene inconveniente en ser el ponente de la misma.

Granada, 29 de Octubre de 1986

Fdo.: Dr. D. Eduardo Ros Die.

A mis padres, hermanos
y María.

RECONOCIMIENTOS

La complejidad técnica en el campo de la investigación, la unión de las personas y el afán de trabajo en equipo, son circunstancias que hoy y siempre motivaron a las personas que por primera vez hemos comenzado un verdadero trabajo de investigación.

Conscientes de esta realidad, nos propusimos la creación de un atlas de análisis de cálculos urinarios, según los distintos métodos de análisis existentes, y más específicamente con los términos, valorando sus ventajas. Para poder realizar este trabajo, solicitamos la colaboración del Servicio de Urología de la C. S. «Virgen de las Nieves» y Departamentos de Edafología y Química Inorgánica de la Universidad de Granada.

La dedicación continua de la Dra. Dª. Trinidad Rodríguez Rebollo, Profesora Colaboradora del Departamento de Edafología de la Universidad de Granada ha hecho posible que este trabajo se vea hoy finalizado. Sus consejos y continuo apoyo, me han hecho seguir con verdadera ansiedad todos los pasos en el desarrollo del trabajo, desde aquí quiero hacerle patente mi especial agradecimiento, por enseñarme de una manera sencilla que lo importante es observar e interpretar los hechos naturales, sin tener conceptos preconcebidos.

Mi agradecimiento especial al Profesor Dr. D. José Aguilar Ruiz y al Dr. D. Antonio Pedrajas Gamiz,

pues de ellos partió la idea de realizar este trabajo.

A los Dres. D. Antonio García Rodríguezy D. Juan Manuel Salas Peregrín, Catedrático y Profe sor Titular del Departamento de Química Inorgánica, por su dedicación y orientación teórico-práctica.

Al Dr. D. Miguel Tallada Buñuel, Jefe del Servicio de Urología de la C.S. «Virgen de las Nieves», por su apoyo y consejos teóricos.

A todos los miembros del Servicio de Urología, por su apoyo y colaboración en el desarrollo de este trabajo.

A los miembros del Departamento de Edafología de la Facultad de Ciencias.

Al Dr. D. Fernando Antúnez, Director del Hospital de la C.S. «Virgen de las Nieves», por sus facilidades en la realización de este trabajo.

A Mª del Mar Fernández Pérez, por su inestimable ayuda en la realización de las gráficas y diseño de las mismas.

De manera muy especial y con todo el cariño, mi agradecimiento a mi hermana Ana Francisca López y a Mª Dolores García, por su labor en la corrección

bibliográfica y mecanografiado de esta Tesis Doctoral.

A D. Javier Galván, excelente profesional y amigo, que ha hecho posible la realización de to da la iconografía de este trabajo.

Al Dr. D. Eduardo Ros Die, ponente de esta Tesis Doctoral, por su excelente revisión y crítica.

Y por último, no quiero dejar de recordar de manera muy especial a muchas personas, compañeros y amigos que de forma anónima han sido importantes colaboradores en la realización del presente trabajo. Mi afecto para todos ellos por dedicar parte de su tiempo junto conmigo, a poder tener hoy compartida la alegría de finalizar mi Tesis Doctoral. A todos, gracias.

Cristóbal López López

Octubre 1986

S U M A R I O

Páginas

0. - RECONOCIMIENTOS .....

I. - A MODO DE JUSTIFICACIÓN 1

II. - INTRODUCCIÓN 10

II-1. Métodos térmicos determinativos aplicados estudio de la litiasis urinaria 11

II-2. Teoría de la Termogravimetría y Análisis Térmico Diferencial. 24

II-2, 1.- Métodos termogravimétricos 24

II-2, 2.- Análisis Térmico Diferencial 27

II-3.- Aparatos para estudios de Termogravimetría y Análisis térmico. 35

II.4.- Técnica experimental 44

II.-4, 1.- Análisis Térmico Diferencial 44

II-4, 2.- Termogravimetría 47

III.- MATERIAL Y MÉTODOS 56

III-1. Material 57

III-2. Métodos 59

IV.- RESULTADOS EXPERIMENTALES 70

IV-1. Componentes oxálicos 82

IV-1, 1.- Whewellita 87

IV-1, 2.- Weddellita 95

IV-1, 3.- Whewellitización 98

IV-1, 4.- Métodos térmicos 101

IV.2. Componentes úricos 116

IV-2, 1.- Ácido úrico anhidro 118

IV-2, 2.- Ácido úrico dihidrato 132

IV-2, 3.- Urato monosódico 137

IV-2, 4.- Urato amónico 140

IV-2, 5.- Urato monopotásico 147

IV-2, 6.- Urato cálcico 150

IV-2, 7.- Otros uratos 152

IV-2, 8.- Métodos térmicos 153

IV-3. Componentes fosfáticos 177

IV-3, 1.- Hidroxiapatito 185

IV-3, 2.- Carbonatoapatito 188

IV-3, 3.- Estruvita 189

IV-3, 4.- Newberyta 195

IV-3, 5.- Brushita 198

IV-3, 6.- Whitlockita 202

IV-3, 7.- Métodos térmicos 206

IV-4. Componentes cistínicos 233

IV-4, 1.- Cistina 234

IV-4, 2.- Métodos térmicos 241

IV-5. Otros componentes 243

IV-5, 1.- Bilirrubinato cálcico 244

IV-5, 2.- Métodos térmicos 247

IV-6. Estudio de los residuos 252

V.- CONCLUSIONES 267

VI.- BIBLIOGRAFÍA 271

I.- A MODO DE JUSTIFICACIÓN

I. A MODO DE JUSTIFICACIÓN.

La enorme importancia de la enfermedad litiásica renal viene determinada por su gran incidencia y carácter recurrente en el reino animal, y por la serie de repercusiones patológicas a que da lugar en el tracto urinario, que pueden llegar a desembocar en una insuficiencia renal aguda o crónica uni o bilateralmente y poner en peligro la vida del enfermo.

Es una alteración común en el ganado vacuno-ovino y caballar; en el hombre su incidencia varía de unas regiones a otras. Estadísticamente el 1 ‰ de las poblaciones europeas y asiáticas padecen de litiasis urinaria, así en Gran Bretaña el 1,4 ‰ de la población general, en Suecia el 1,6 ‰ y es aún mayor el porcentaje en algunas zonas denominadas litógenas como en China, India, Israel, Turquía, Sudoeste de los Estados Unidos, Holanda y ciertas provincias de Yugoslavia. En Escandinavia, el mayor número de hospitalizaciones son debidas a complicaciones de la litiasis renal. En una encuesta realizada por LARSEN y PHILIPS (1962) entre más de 5.000 médicos daneses, el 1,2 % de los médicos varones y el 7 % del sexo femenino habían padecido litiasis, y los que habían llegado a la edad de 70 años declararon haber sufrido litiasis en una proporción del 18,7 %.

Aparece fundamentalmente en la edad adulta -activa, entre la tercera y la quinta década; afecta doblemente más al hombre que a la mujer, y son las razas

arias, asiáticas y judías las más predispuestas a padecer la enfermedad. En algunos países la incidencia va en aumento debido al mayor consumo de dietas hiperproteicas e hipercálcicas y a ciertos factores predisponentes como son el sedimentarismo, obesidad, ..., etc. Dentro de la especialidad urológica es la causa más frecuente de consulta al especialista.

En España durante 1975 se calcula alrededor de 10.000 litiasis hospitalizadas que requirieron intervención quirúrgica y unos 50.000 casos que no necesitaron de ella, fueron causantes de unas pérdidas económicas de aproximadamente 2.000 millones de pesetas.

Hasta hace poco tiempo, la conducta terapéutica frente a esta enfermedad se limitaba a la intervención quirúrgica del enfermo, ante la imposibilidad de la expulsión espontánea del cálculo o la presencia de alguna complicación litiásica y a continuación esperar una nueva recidiva para someterle a otra intervención. La reincidencia es variable, según los diferentes autores, así BAKER y CONNOLLY (1956), GARVEY, F. K.; STRAWCUTTER, H. E. (1956), afirman que del 10 al 15 % de los pacientes que padecen por primera vez un cálculo solitario formarán otros posteriormente; para otros como WILLIAMS, R. E. (1956) y WILLIAMS, R. E.; CHISHOLM, G. D. (1976) afectará al 75 % y al 80 % de los mismos respectivamente, mientras que SUTHERLAND, J. W.(1954) da una cifra intermedia de un 51 % de recidivas en hombres y un 24 % en mujeres que habían sufrido litotomías

urinarias previamente. Vemos que a pesar que estadísticamente, por cada litiasis quirúrgica, hay aproximadamente 5 que no requieren intervención. La cirugía aguarda una y otra vez a un gran porcentaje de pacientes con el deterioro progresivo de la función renal, aparte de los riesgos operatorios y molestias que padece el enfermo y de las pérdidas económicas que ocasiona.

En la actualidad nuestra actitud ha mejorado considerablemente debido a los progresos de las técnicas quirúrgicas y el empleo de la radiología peroperatoria que facilita la completa litotomía; la aparición de las ondas de choque que fragmentan el cálculo y es expulsado a continuación sin necesidad de intervención quirúrgica, y la nefrolitotomía percutánea que permite la extracción del cálculo con un mínimo de agresividad.

En los últimos años se han realizado numerosos estudios sobre el metabolismo mineral lo cual nos permite instaurar una profilaxis de la litogénesis, que se basa fundamentalmente en impedir la sobresaturación urinaria con sustancias en el medio urinario, que da lugar a una reducción significativa de la recurrencia litiásica, ya que aproximadamente el 80% de los pacientes formadores de cálculos recidivantes padecen una anormalidad metabólica tratable en la actualidad. La incorporación de los métodos cristalográficos, tales como Difracción por Rayos X, Espectroscopía de Adsorción de Rayos Infrarrojos, Lámina Delgada y Microscopía

Electrónica, al estudio del cálculo, nos ha dado el conocimiento exacto de su estructura y de las sustancias que los forman, que era imposible conseguir mediante el Análisis Químico y nos ha abierto el campo investigativo de los mecanismos íntimos de formación del cálculo, imprescindibles para la búsqueda de sustancias terapéuticas que disminuyan la cristalización, nucleación y crecimiento litógeno.

Posteriormente, si bien aún en estado incipiente, se han desarrollado métodos térmicos determinativos (Análisis Térmico Diferencial, Termogravimetría y Termografía Derivativa) que nos informan tanto cualitativa como cuantitativamente de las sustancias que integran los cálculos, y están basados en que todos los minerales tienen alguna reacción térmica al ser calentados si su rango de temperatura es correcto.

Los métodos de Análisis Químico que clásicamente han venido siendo utilizados para el estudio del cálculo, debido a la sencillez de su realización, poco precio y no precisar de un personal especializado, no son, sin embargo, los más idóneos y tienden a ser desechados por las causas siguientes:

- Su falta de exactitud por el carácter subjetivo de los resultados obtenidos.

- Por sólo aportarnos un conocimiento de los elementos o grupos y no de la sustancia o compuestos como tales.

- Está limitado por el pequeño tamaño de la muestra a examinar que puede ser insuficiente para una determinación por los métodos analíticos clásicos.

- Por ser una técnica destructiva, que impide conservar la muestra examinada para su valoración por otra técnica o repetición del examen en caso de duda en la identificación.

Por el contrario, los métodos térmicos determinativos pueden identificar con certeza los componentes presentes en una mezcla, aún siendo técnicas destructivas, pero las cantidades necesarias son mínimas(igual o menor a 100 mgrs.). Además, para más seguridad haremos un Espectro Infrarrojo del residuo que quede al realizar el Análisis Térmico Diferencial, con lo que podemos conocer con bastante fiabilidad la dinámica de la reacción o reacciones que tienen lugar, y a la vez la confirmación de las hipótesis.

Como hemos podido observar, los métodos térmicos aplicados al estudio del cálculo presentan múltiples ventajas sobre la metodología química, por lo cual la gran mayoría de los autores desechan esta última y sólo algunos la recomiendan como técnica complementaria de algunas cristalográficas cuando no se disponen de las demás, pero nunca como método único. No obstante, en la actualidad los Análisis Químicos continúan siendo utilizados para el estudio de los cálculos por la gran mayoría o la casi totalidad de los centros hospitalarios, debido en gran parte a que la aplicación cristalográfica y térmica al estudio del cálculo

son relativamente nuevas y necesitan, por lo menos, en sus comienzos del concurso de un cristalógrafo y químico respectivamente tal y como está planteada la estructura hospitalaria, de su ayuda desinteresada, y en parte también debido al alto costo de los aparatos necesarios para estos estudios.

Esta realidad en los centros que no disponen de estas técnicas aparta al investigador del campo incompletamente explorado de la litogénesis y su prevención, y es un obstáculo presente para el Urólogo, que no siempre puede salvar con los resultados metabólicos el perfecto estudio de la litiasis recidivante, dificultando o retrasando la instauración de una terapéutica profiláctica y, por consiguiente, el ejercicio de una medicina integral con enormes perjuicios para el enfermo.

Los métodos que vamos a emplear en este estudio son:

- Métodos térmicos determinativos:
  - " Análisis Térmico Diferencial.
  - " Termogravimetría.
  - " Termografía Derivativa.

- Otros métodos a utilizar son:
  - " Eukitt.
  - " Lámina delgada.
  - " Espectroscopía Infrarroja del residuo.

Es nuestro propósito realizar un estudio del cálculo lo más completo posible, por los métodos térmicos, con objeto de hacer una valoración comparativa con los restantes métodos de análisis, y determinar si es una técnica útil e importante para el análisis del cálculo, y, por tanto, necesaria en un centro sanitario.

La razón de elegir los métodos térmicos es que, por un lado las técnicas de Microscopía Electrónica son engorrosas y caras, además, el coste del aparataje es igualmente importante. Las técnicas de Difracción de Rayos X y Espectroscopía de Adsorción de Rayos Infrarrojos son buenas técnicas pero no son completas, no van bien cuando las sustancias no son muy cristalinas, así como el coste del aparato es importante también, y las técnicas ópticas, si bien son más baratas, requieren una formación en óptica mineral difícil de adquirir, RODRÍGUEZ REBOLLO, T. (1981). Es por esto que dados los resultados obtenidos en las escasas referencias existentes en los estudios por métodos térmicos STRATES, B. S.; GEORGACOPOULOU, C. (1969), BERENYI, M. et al. (1967), BEREM, M.; LIPTAY, G. (1971), TOZUKA, K.; KONJIKI, T.; SUTOR, T. (1983), TOZUKA, K. et al. (1985), ROSEN, G. A.; WOODFINE (1976),MINOWA, T. (1982), así como los de RODRÍGUEZ REBOLLO,T. et al. (1982); AGUILAR RUIZ, J. et al. (1985), que estudian los uratos, y encuentran que son precisamente los métodos térmicos los que dan los mejores resultados en el estudio de estos compuestos.

Todo esto, unido al bajo o medio coste del aparataje y la sencillez de interpretación de los diagramas, es lo que nos ha inducido a iniciar este trabajo, y preparar una especie de atlas, que a semejanza del realizado por HIDALGO, A. et al. (1983) para el estudio por Espectroscopía Infrarroja pueda servir para el análisis rutinario de los cálculos en nuestros hospitales.

II. INTRODUCCIÓN

II. INTRODUCCIÓN.

II-1. MÉTODOS TÉRMICOS DETERMINATIVOS APLICADOS AL ESTUDIO DE LA LITIASIS GENITO-URINARIA.

Las primeras nociones científicas sobre la composición de las concreciones urinarias se remontan a finales del s. XVIII, fruto de los avances en la química orgánica.

Es de resaltar que las ideas sobre la génesis de los cálculos de riñón ya expresadas por el notable médico español del s. XVI, FRANCISCO DÍAZ, cirujano del rey Felipe II, en su libro de 1588 sobre «Enfermedades de los riñones, vejiga y carnosidades de la verga», eran las mismas que prevalecían 300 años después a mediados del siglo pasado.

El sabio español ya sabía que los cálculos tenían cristales o arenas y fracción orgánica gelatinosa y así afirma: «Es menester saber que la piedra se engendra de dos maneras en el cuerpo humano; una, de las arenas, siendo ellas causa material, la otra el humor grueso, crudo, viscoso y gelatinoso».

«Pues junto a estos cuerpezuelos suele venir algún humor glutinoso que los pega, ayudando a ello el calor y así se viene a hacer piedras quedando todas juntas hechas un cuerpo mediante el glutinoso humor. Las piedras que se hacen de esta manera, por la mayor parte suelen ser menos duras que se desmoronan, y así para la agregación de éstas es menester, que el glutino

esté proporcionado y responda a la destemplanza del calor, para que pueda mezclarse y hacerse un cuerpo porque si alguna de estas cosas faltase, en ninguna manera podría hacerse una piedra...»

«... el calor demasiado lo va allegando y endureciendo y esto acontece cada día, que como la destemplanza permanezca y el humor glutinoso y grueso se va allegando cada día, de aquí es, que cada día se va cobrando capas y se hace mayor: y así vemos que tiene algunas láminas a manera de las piedras de bezar, y como cada día se va haciendo, se va endureciendo, hasta venir a hacerse tan duros como el pedernal...»

Desde la época en que este médico español escribió su libro pasó mucho tiempo sin descubrimientos esenciales. En 1776, el gran químico SCHEELE, V. en Up-sala, descubrió una nueva sustancia ácida precisamente en cálculos vesicales, encontrando que con ácido nítrico daba un color púrpura. FOURCROY et al. (1803), 10 años después lo denominó ácido lítico, descubrió sus propiedades con gran detalle y sus relaciones con la urea, y él mismo, algún tiempo después propuso llamarlo ácido úrico.

Posteriormente se descubrió la cistina a laque denominó inicialmente ácido cístico. Además, se hallaron la existencia de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno en la cistina, sin reconocer la presencia de azufre en esta sustancia. A principios de siglo XIX se había identificado el ácido xántico, hoy xantina. En

1874, el análisis microquímico mediante observaciones al microscopio ideado por ROBIN, CH. (1874) permitió un estudio más científico del cálculo. Desde entonces las investigaciones de los componentes del cálculo mediante análisis químicos se fue haciendo rutinaria a medida que se iban perfeccionando otros métodos (volumetría, calorimetría, espectrofotometría, espectrocolorimetría, adsorción atómica, ..., etc.), sin embargo, distan de ser los más idóneos.

Los cálculos urinarios como cuerpos sólidos y agregados cristalinos similares a los minerales, no sólo en su constitución sino también en la composición, pueden ser estudiados cristalográficamente, siendo lógico el empleo de las técnicas mineralógicas en su estudio. La aplicación de la Difracción de Rayos X de forma rutinaria en la investigación de la estructura cristalina fue debida al alemán SAUPE, E. (1931), quien mostró el uso del método de Difracción de Rayos X de DEBYE-SCHERRER en las concreciones biológicas, incluyendo los cálculos urinarios, y al hindú RANGANATAN, S. (1931) desde cuyos trabajos el método empezó a ser utilizado por algunos autores europeos y americanos. TOVBORG-JENSEN, A. (1940) fueron los que realizaron las primeras series de estudios de análisis de cálculos urinarios por Difracción de Rayos X, en las cuales el número de muestras era suficientemente grande para proporcionar resultados cuantitativos.

LAGERGREN, C. (1956) determina la composición de la estructura cristalina de cálculos urinarios

por métodos de microrradiografía de secciones delgadas de los cálculos y Difracción de Rayos X, donde encuentra todos los constituyentes conocidos de los cálculos excepto la newberyta. Sus resultados concuerdan con los de FRIEN, E. L. (1949) y observa que la composición del cálculo vesical difiere notablemente de la litiasis uretérica y renal.

PRIEN, E. L.; FRONDEL, C. (1947) terminan de establecer la composición exacta de las sustancias que forman los cálculos cristalinos usando métodos de Difracción de Rayos X y Microscopía de Polarización.

Los Rayos Infrarrojos fueron descubiertos en el año 1800 y se incorporan algo más tardíamente al estudio de la urolitiasis. Podemos afirmar que BEISCHER, F.R. (1955) fue su pionero, y analizó los primeros cálculos urinarios con este método y hace una descripción de la técnica de Espectrofotometría Infrarroja de Adsorción.

Mucho más tarde CIFUENTES DELATTE, L. (1970) obtiene espectrogramas infrarrojos del sedimento sólido fosfocálcico urinario, en un intento de precisar aún más el porcentaje respectivo de los materiales cristalinos y amorfos sobre los que venía trabajando tres años antes con Microscopía Electrónica de Transmisión y Difracción de Rayos X.

FRYE, N.; CHAN, P. (1972) recomiendan la Espectrofotometría

Infrarroja con reflectancia total atenuada para el análisis de los cálculos urinarios y de otro tipo.

La Microscopía Directa de Transmisión ha sido muy poco utilizada en el estudio de la litiasis urinaria humana, estando actualmente desplazada por la Microscopía electrónica de Barrido. La aplicación de la Microscopía Electrónica de Transmisión a la litiasis humana fue debida a CIFUENTES DELATTE, L. et al. (1967) y WEBER, J.C. et al. (1967), quienes partiendo de la suposición que la carencia de morfología cristalina del sedimento urinario de fosfato-cálcico tal y como se observa al Microscopio Óptico, era debida al pequeño tamaño de los cristales, cuya magnitud estaba fuera del alcance del poder de resolución de dicho microscopio; emplean la Microscopía Electrónica para analizar dicho sedimento. Pero fue MEYER, A. S. et al. (1971) los primeros en aplicar la Microscopía Electrónica de Transmisión directamente al estudio del cálculo, ya que los trabajos precedentes eran sobre cristaluria urinaria.

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)o Scanning, en su aplicación al estudio de los cálculos urinarios está solamente en sus comienzos. Los pioneros en el empleo de esta técnica fueron BOICE, W.H.(1972) y ALONSO y SOMACARRERA (1972) a, b. BOICE, W.H. (1972) describe algunos aspectos característicos de la ultraestructura de cálculos urinarios idiopáticos, los

aspectos morfológicos de los mismos en imágenes superficiales y en áreas centrales, con especial énfasis en los cálculos óxalo-cálcicos.

El sistema EDAX, para la determinación de elementos por medición de las energías dispersas utilizando el haz de electrones, no ha sido utilizada hasta muy recientemente para el estudio del cálculo por algunos autores, precisamente por requerir un sofisticado equipo electrónico. En 1976, RODRÍGUEZ-MIÑON; CIFUENTES, J. L., la emplean en un trabajo en colaboración sobre los cálculos óxalo-cálcicos para realizar un análisis químico puntual de los cristales individuales vistos por Microscopía Electrónica de Barrido.

Los métodos térmicos determinativos que se usan ampliamente en mineralogía, ya que frecuentemente permiten la identificación de sustancias, incluso en una mezcla en proporción de un 5-10 %, no han sido muy empleados por los investigadores en la litiasis urinaria. Prácticamente sólo la Escuela Alemana ha sido quien los ha utilizado y no en demasía.

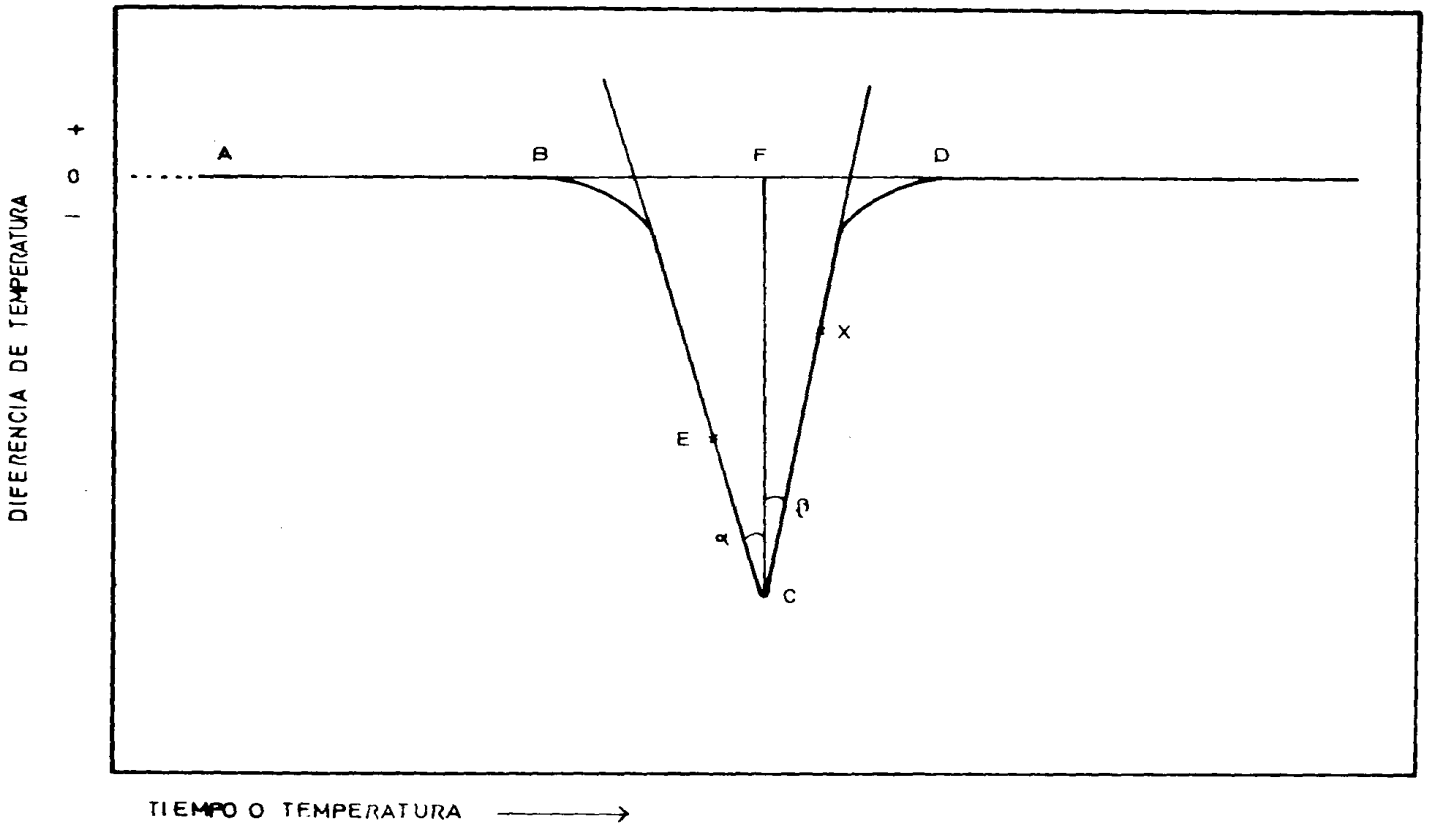
Según MACKENZIE, R. C. (1969) su principio básico consiste en que todos los minerales muestran alguna reacción térmica al ser calentados si el rango de temperatura aplicado es correcto. En este examen, solamente se consideran las reacciones y transformaciones que ocurren en el rango de 0-1.000ºC, ocasionalmente a 1.500ºC. Estos rangos son los más utilizados comúnmente

en los métodos térmicos determinativos: Análisis Térmico Diferencial, Termogravimetría, Termografía Derivativa. Además, las características térmicas consideradas se limitarán a aquellas modificaciones que pueden ser registradas por estos métodos, principalmente pérdida de algún componente (H_2O, CO_2, etc.), ganancia de componentes de la atmósfera (O_2, etc.) y cambios polimorfos por parte del material investigado. La reacción entre dos componentes sólidos de la muestra no debe olvidarse, porque esto puede ocurrir en algunas muestras multicomponentes, pudiendo ser un rasgo per turbador a la hora de interpretar las curvas obtenidas.

Antes de seguir adelante, vamos a definir los métodos y conceptos siguientes:

- En el Análisis Térmico Diferencial, un material reactivo, a estudio, se calienta al lado de una muestra de referencia, generalmente inactivo térmicamente, bajo condiciones térmicas idénticas, siendo registradas la diferencia de temperatura entre las dos muestras, cuando ambas se calientan. En la fig. nº. 1 se observa una curva típica de este tipo de reacción, donde cualquier modificación energética de la muestra respecto al material de referencia, es claramente visible como un pico. La interpretación exacta de esta curva es extremadamente compleja, MACKENZIE (1969), pero una descripción simplificada es: En la línea AB (línea base) no ocurre reacción en la muestra, y consecuentemente no hay diferente temperatura entre

- Fig. 1 -



CURVA DE A.T.D. O C.D.S.

el material investigado y el material de referencia. En el punto B, sin embargo, debido a una reacción endotérmica, una cantidad de calor es absorbida por la muestra que se enfría respecto al testigo. La diferencia de temperatura entre la muestra y el testigo aumenta hasta el final de la reacción. La cantidad de calor absorbida por la muestra es igual a la cantidad de calor absorbida por la reacción, que ocurre en el punto C, después de la cual la curva vuelve a la línea base en el punto D. De esta descripción, está claro que el punto crítico en la curva con mayor significación física, está en el punto B, que indica aproximadamente el comienzo de la reacción, que es difícil de determinar exactamente porque como apreciamos, su origen no es lineal y es usual citar como característico el punto C, que es el límite del pico térmico. Para las reacciones de descomposición la mayor reactividad ocurre en el punto de máximo declive, E, a lo largo de la línea BC, y el final de la reacción es un punto indeterminado X, a lo largo de la línea CD, para la fase de transición, el punto C indica el final de la reacción. La distancia BD determina la base del pico y la distancia CF la altura del pico y el área cercada por BECXD es el área del pico.

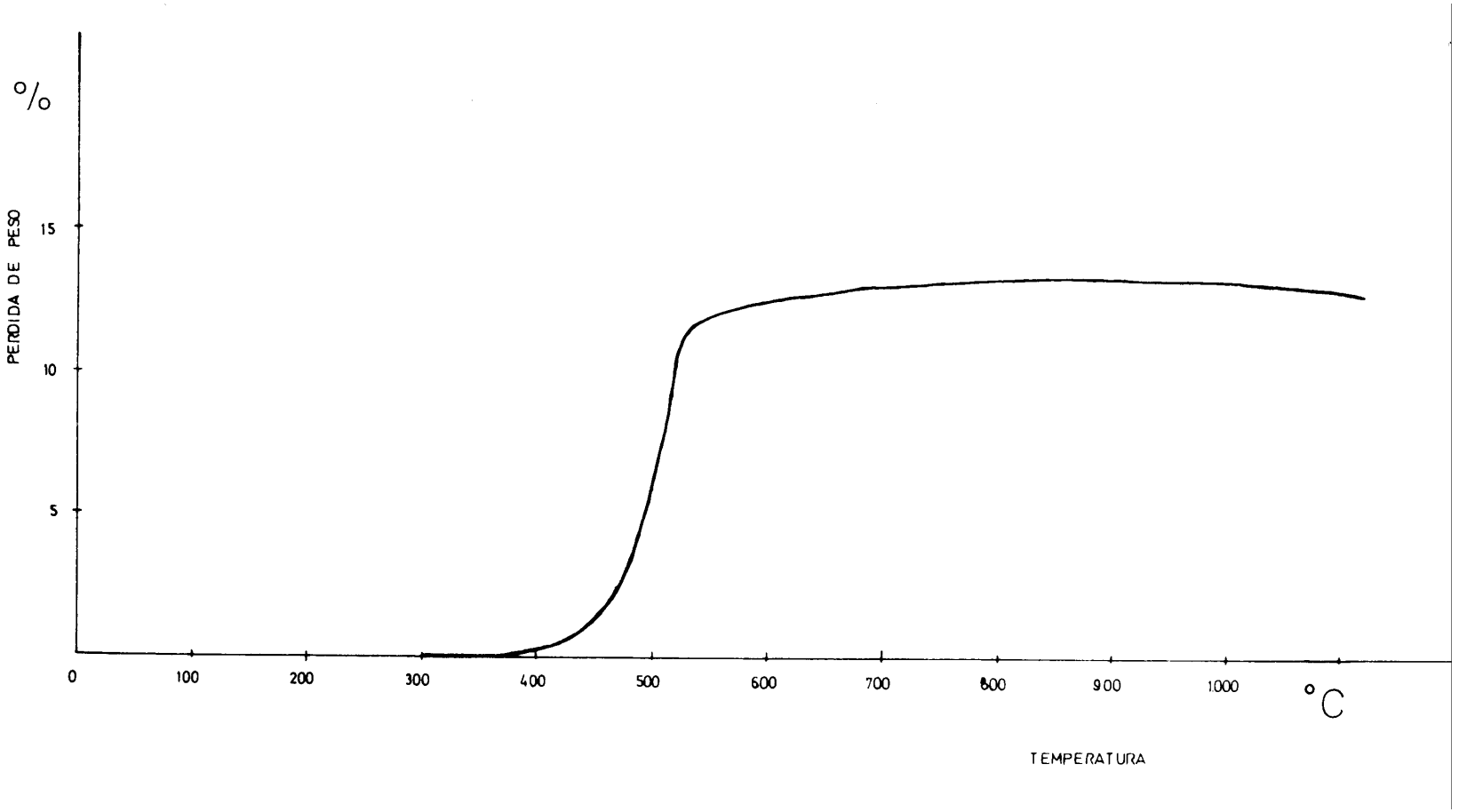
Una reacción exotérmica, determina una eleva ción en dirección opuesta.

- Una curva de Termogravimetría es un registro de las modificaciones del peso, como consecuencia de un incremento constante de la temperatura respecto al tiempo, obteniéndose usualmente con incrementos

de temperatura más bajos que la curva de Análisis Térmico Diferencial. La forma de la curva es familiar para todos y consiste en una serie de niveles (Fig. nº. 2) donde se aprecian las modificaciones del material reactivo, que comienza a deshidratarse cerca de los 400º C y presenta una pérdida total de peso del 13 %.

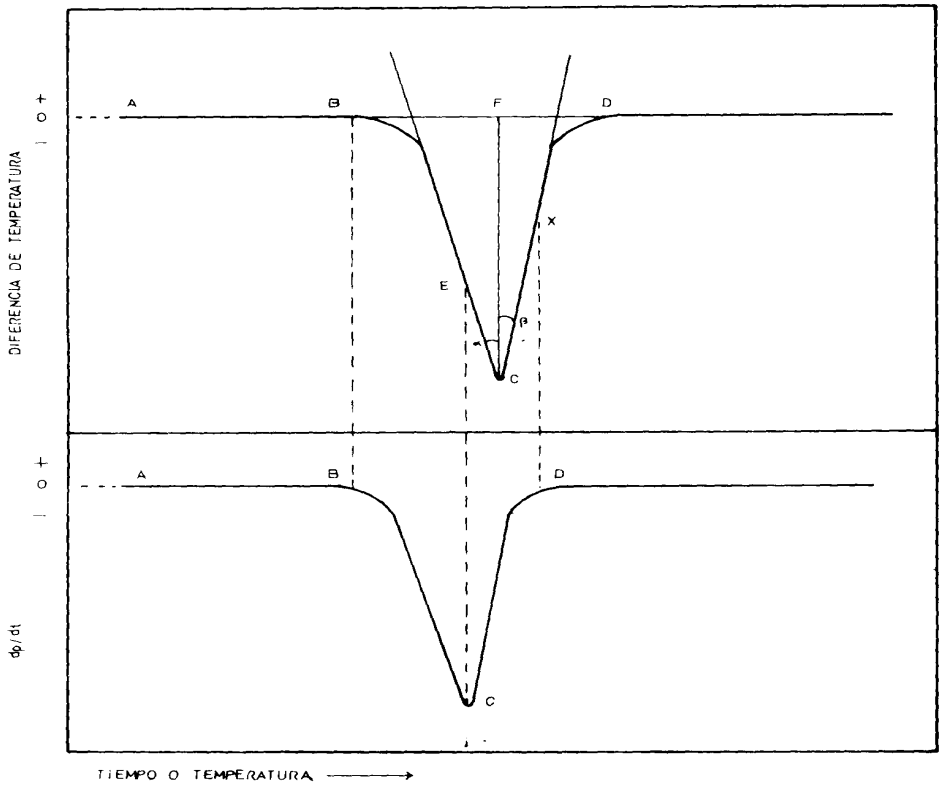
Las pequeñas modificaciones en la curva son difíciles de detectar frecuentemente, surgiendo para apreciarlas una curva más diagnóstica: la Termogravimetría Derivativa, curva obtenida automática mente o manualmente por modificaciones de peso en cortos espacios de tiempo o modificaciones de temperatura. Esto determina una curva semejante a la del Análisis Térmico Diferencial. Las pequeñas modificaciones que aparecen en la curva termogravimétrica están aquí clara mente representadas por pliegues de picos, que difieren de la curva térmica diferencial en que los cambios que aparecen en la muestra están registrados con su cambio de peso y además cada punto de inflexión tiene un significado físico claro. Así que, para la misma reacción de hidroxilación que se aprecia en la fig. nº. 1, la curva de Termogravimetría Derivativa (Fig. nº. 3) con la misma cantidad de calor, no hay modificaciones del peso a lo largo de la línea AB, la reacción comienza en el punto B, alcanza su máximo en el punto C y acaba en D, desde esta descripción está claro que la curva termogravimétrica derivativa no puede dar, por tanto, tanta información como la curva térmica diferencial,

- Fig. 2 -



CURVA D. T. G.

- Fig. 3 -



CURVA DE D. T. G.

sólo da información sobre las transformaciones acompañadas por cambios de peso, mientras que la curva térmica diferencial da información sobre todas las transformaciones que originan cambios de energía, pero la información que da la curva termogravimétrica derivativa es más exacta que la de una curva térmica diferencial normal.

Existen otros métodos térmicos descritos por MACKENZIE, R. C.; MITCHELL, B. D. (1957), como pueden ser curvas de cambio de peso isobáricas e isotérmicas. Ej.: Curvas bajo condiciones de equilibrio a diferentes temperaturas y una presión constante del producto gaseoso y curvas en las que varía el tiempo a temperatura constante respectivamente. Estas técnicas no se usan mucho en trabajos diagnósticos aunque para investigaciones específicas las informaciones aportadas pueden ser de importancia.

Otras técnicas dinámicas, tales como cambios registrados en la constancia dieléctrica respecto a la temperatura, FÖLDARI-VOGL, M. (1961), se están desarrollando, pero no han sido aplicadas aún al estudio de los cálculos urinarios. En el futuro, es posible que dé una información de diagnóstico muy estimable, MACKENZIE, R. C. (1970 a).

II-2. TEORÍA DE LA TERMOGRAVIMETRÍA Y ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL.

Algunos métodos tienen un valor real en el diagnóstico de forma que dan información cualitativa y cuantitativa o al menos semicuantitativa.

De la descripción anteriormente realizada queda claro que la Termogravimetría, Termogravimetría Derivativa y el Análisis Térmico Diferencial, tienen la capacidad de dar información cualitativa, puesto que las modificaciones de temperatura que ocurren en un mineral son características de éste; los métodos de Termogravimetría son más exactos cuantitativamente que el Análisis Térmico Diferencial.

Consideremos las bases cuantitativas de las dos técnicas:

II-2, 1. MÉTODOS TERMOGRAVIMÉTRICOS.

Para una curva de termogravimetría:

$$W = f(T)$$

donde: - W es el peso de la muestra
- T es la temperatura.

Las modificaciones de peso que ocurren durante la reacción pueden ser interpretadas directamente

de la curva. Sin embargo, hay factores perturbantes, que pueden influenciar considerablemente la seguridad de determinaciones, bajo un régimen continuo de calentamiento:

a - Disminución del aire flotante con in cremento de la temperatura.
b - Incremento de la convección, con incremento de temperatura.
c - Efecto del calentamiento en el mecanismo de balance.
d - Turbulencia termal en la zona de calor del horno.
e - Fluctuación fortuita en el mecanismo de registro.
f - Efecto inducido en el horno.
g - Efectos electrostáticos.
h - Ambiente de la termobalanza.

Los factores c, e, f, y g pueden ser suprimidos por el buen diseño del balance, el factor h depende del operador. Los principales factores que influyen en los resultados son a, b y d. La corrección de la fluctuación puede ser realizada desde la curva para un material térmicamente inerte. Los factores b y d deben

ser cuidadosamente seleccionados para cada aparato, y así modificaciones reparadoras para éstos han sido descritas por LUKASUWSKI, G. M. (1962).

La exactitud en la medida de la temperatura de la muestra también ofrece dificultad, pero esto no es tan crítico como la exactitud en la determinación de los cambios de peso, puesto que el aparato en uso puede calibrarse con muestras conocidas. Teóricamente la medida de la temperatura en termopar debe ser investigada en la materia con unos diseños seguros, esto es difícil de coordinar en vista de posibles efectos catalíticos, etc.

El control exacto de la temperatura, sobre u na reacción endotérmica o exotérmica es otro factor que debe tenerse en cuenta; está claro que si alguna de estas reacciones ocurren, la cantidad de calor producido debe diferenciarse de la del horno e indudablemente, la de este último también debe ser controlada exactamente. Este efecto puede ser minimizado con el uso de pequeñas muestras, encontrando muchas ventajas con la toma de esta medida en favor de la exactitud en la medición del cambio de peso.

Para la Termogravimetría Derivativa:

$$\frac{dW}{dt} = f(T)$$

donde: - W es el peso

- t es el tiempo

- T es la temperatura (DE KEYSER, W. 1953),

y sobre la curva el cambio de peso se mide desde el área encerrada por el pico. La curva está influenciadapor los mismos factores que afectan a la curva termogravimétrica, aunque la exactitud de las modificaciones de peso en las líneas se obtienen más precozmente desde la Termogravimetría que desde la curva termogravimétrica derivativa. La principal función de la diferenciación es mostrar la multiplicidad de los picos, que pueden no ser observadas en la curva termogravimétrica, y por comparación con la curva térmica diferencial indica qué picos de esta última curva están con cambios de peso y cuáles solamente se refieren a cambios de energía.

II-2, 2. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL.

El hecho de que el área del pico térmico diferencial esté relacionado a la cuantía del material reactivo presente fue observado inicialmente por KRACEK, F. C. (1929) y fue aplicado a los minerales por CAILLE, R. S.; HENIN, S.; (1947). Los pequeños errores en esta teoría fueron corregidos por KERR, P. F.; KULP, J. L. (1948), pero otros de imprenta provocaron la mala aplicación de la teoría. Sin embargo, la ecuación final teórica de SPEIL-KERR-KUP es:

$$M\,(\Delta\,H)\;=\;g\,\lambda\;\int_{t_1}^{t_2}\Delta\,T\;d\,t \qquad ①$$

donde: - M es la masa del reactante

- Δ H es el cambio en el calor satisfactorio de un gramo de reactivo durante la reacción

- g es una constante geométrica determinada por la muestra del espécimen

- λ es la conductividad térmica de la muestra

- $\int_{t_1}^{t_2}\Delta\,T\;d\,t$ es el área del pico sobre una curva.

Una ecuación similar fue obtenida independientemente por YAGFAROV, M. SH.; BERG, L. G. (1957):

$$M\;(\Delta\;H)\;=\;\frac{2\,\Pi\;\;1\,\lambda}{\ln\;\;d_2\,/\,d_1}\;\;\int_{t_1}^{t_2}\Delta\;T\;\;dt \qquad ②$$

donde: - 1, d_1 y d_2 son la altura, diámetro interno y externo

- la constante g de SPELL, S. (1945) es reemplazada por $2\,\pi\;\;\ln\;\;d_2\,/\,d_1$ para un cilindro.

- los restantes símbolos tienen el mismo significado que la ecuación ① .

Otra teoría simple pero que conduce, sin embargo, a una ecuación ligeramente diferente, es la dePROKS, I. (1961):

$$M(\Delta H) = K P_T \qquad ③$$

donde: - K es una constante

- P_T es el área del pico de la curva sobre una (Δ T/T).

De las ecuaciones 1 y 2 está claro que el área del pico es proporcional a la suma del material reactivo, cuando la curva se traza sobre una base de Δ T/t y esto se obtendría para una curva Δ T/t solamente cuando la razón de calor (T/t) sea constante. Por supuesto, es imposible mantener un rango de calentamiento uniforme en las muestras mientras una reacción asociada con cambio de energía está ocurriendo; pero esto puede ser viable si la energía que cambia es mínima por usar una muestra pequeña. El tamaño de la muestra debe ser, pues, lo más pequeño posible. De la ecuación 3 se deduce que el área del pico sobre una base Δ T/T es proporcional a la cantidad de calor si la suma del material reactivo permanece constante.

Estas teorías simples indican:

- El área del pico sobre una curva Δ T/t es proporcional a la suma del material reactivo.

- Para una curva Δ T/T, esto será solamente verdad si el rango de calentamiento T/t es constante.

- Para una curva Δ T/T, el área del pico

es proporcional al rango de calentamiento si la cantidad del material reactivo es constante.

- El tamaño de la muestra debe ser mínimo, con sensibilidad de registro, en orden a mantener el rango de calentamiento sensiblemente constante durante la reacción.

En estas teorías mencionadas se han despreciado o asumido varios factores por ser constantes, en orden a simplificar los tratamientos, no obstante algunas teorías más detalladas han sido desarrolladas. La principal de éstas se debe a SOULE, J. L. (1952); ERIKSSON, E. (1953)ab; CUNNINGHAM, A. D.; WILBURN, F. W. (1970). SOULE y ERIKSSON llegaron a unas ecuaciones similares igual que los anteriores, pero la ecuación de ERIKSSON para un cilindro infinito en términos de densidad son dimensionalmente incorrectas. Sin embargo, demuestra que una muestra cilíndrica reacciona como un cilindro infinito si la altura es más de cuatro veces el radio y como un bloque infinito si el radio es mayor que la altura.

El estudio más exhaustivo es de SEWELL, E. C. (1955) que conduce a la siguiente ecuación:

$$\int_{t_1}^{t_2} \left\{ (\Delta T)_0 - (\Delta T) \right\} dt = W(P_1) - W(P_2) \qquad ④$$

A B C

donde: - el término A es el área del pico sobre una curva Δ T/t.

- B y C son funciones de trabajo que pueden ser definidas, además, en términos de rango y posición de calentamiento.

Estudios más recientes de LUKASMWSKY, G. M.; REDFERN, J. P. (1961) y CUNNINGHAM; A. D.; WILBURN, F. W. (1970) propugnan la teoría de SEWELL (1955) para cubrir, por ejemplo, cambios en la conductividad térmica con temperatura e indican que todas estas relaciones indicadas arriba, en la práctica, pueden ser sólo aproximadas. Ellos, sin embargo, delimitan condiciones bajo las cuales los términos de corrección pueden ser despreciables. También han desarrollado un sistema eléctrico análogo para investigar afinidades demostrando la validez inherente del análisis de SEWELL.

Todos estos métodos destacan la gran importancia de la difusión térmica del aparato que contiene la muestra:

$$\sigma = \lambda / pc,$$

donde: - λ es la conductividad

- p es la densidad de la masa
- c es el calor específico;

la muestra y el material de referencia determinan la curva térmico diferencial.

Estudios más recientes indican que los diferentes diseños de los soportes de las muestras son necesarios para medidas cuantitativas y cualitativas.

Las conclusiones de SEWELL, E. C.; HOMORNE, D. B. (1957) permanecen aún válidas, son las siguientes:

- Lo más fácil es reducir el impulso de la corriente en la línea base y mantener el desplazamiento de dicha línea base cuando se usan bloques metálicos y probablemente casi tan fácil usando bloques cerámicos en contacto virtual con las paredes del horno; por el contrario, es más difícil cuando se usan crisoles de platino.

- El área de un pico en una curva T/t es proporcional al calor de la reacción asociado con ella. Esta reacción es independiente de la cantidad de calor, de la cantidad en la cual la reacción tiene lugar y del calor específico de la materia y otros materiales dentro del horno.

- La relación entre área del pico / calor de la reacción, sin embargo, no influencia la conductividad térmica de la muestra. Esto está basado en que para las curvas térmicas diferenciales obtenidas con materiales distintos, pero manteniendo un componente común, el área del pico respecto a este componente común es proporcional solamente a su concentración en

la mezcla si las conductividades de las mezclas son diferentes. Como consecuencia de este procedimiento surge el concepto de dilución creado por GRIMSHAW, R. W.; ROBERT, A. L. (1953) y SABATIER, G. (1954).

- La conductividad térmica de un polvo está muy influenciada por la composición del gas que rellena sus huecos; así, el análisis cuantitativo de materiales se puede realizar satisfactoriamente si controlamos la atmósfera que rodea la muestra. Esto se aplica principalmente a las deshidrataciones y dehidroxilaciones, donde se produce liberación de gases.

- Los pequeños desplazamientos de los puntos de unión del termopar desde la porción central, ni en la muestra ni en el material de referencia, tienen un efecto despreciable sobre el impulso de la línea base y el área del pico, tales desplazamientos son de mayor importancia para los crisoles de cerámica.

- En determinados aparatos el área de un pico depende de la forma así como de la masa de la muestra testigo.

- En otros aparatos la conducción térmica a lo largo del termopar afecta considerablemente al área de los picos.

- El uso del ángulo de la cosecante del pico para estimar el tamaño del impulso debe ser aplicada aproximadamente a reacciones que siguen una ley

de primer orden, pero no a los cambios de fase.

A pesar de la demora y dificultades en la aplicación de una técnica apropiada para el Análisis Térmico Diferencial, está claro que ciertos conceptos no sólo se han justificado, habiendo sido establecidos anteriormente de forma empírica, como la relación entre el área del pico, la cantidad de material reactivo y la necesidad de dilución de la muestra con el testigo, sino que además se han descrito aspectos que no fueron completamente apreciados tales como el hecho de que la razón de proporcionalidad se mantenga exclusiva mente para una curva T/t y la importancia de la conducción del calor a lo largo de los termopares.

II-3. APARATOS PARA ESTUDIOS DE TERMOGRAVIMETRÍA Y ANÁLISIS TÉRMICO.

El primer aparato para estos fines fue de construcción casera y frecuentemente sufría deficiencias porque su diseño no fue suficientemente familiar con las técnicas y sus limitaciones.

Actualmente en el mercado existe una gran variedad y con buen diseño comercial, pero estos primeros deben ser cuidadosamente elaborados desde el punto de vista de la investigación. Esto es muy importante para el aparato de Análisis Térmico Diferencial, porque existen muchos modelos de plástico, de maderas con minerales, etc, aunque en sí es difícil señalar un aparato para uso universal. En suma, algunos modelos son de más crédito que otros, por tanto, un aparato debe ser valorado no solamente por el costo y la conveniencia sino también en base de la fiabilidad de sus resultados.

El aparato de Termogravimetría es generalmente más simple que el de Análisis Térmico Diferencial. Requiere esencialmente una balanza con unas adaptaciones, por las cuales una muestra debe mantenerse en un horno para ser calentadas, con una cantidad controlada, de tal manera que el calor no afecte al mecanismo de la balanza. Varios modelos se han utilizado, descritos por COAST, A. W.; REDFERN, J. P. (1963).

Uno de los factores limitantes en la exactitud de los modelos más antiguos fue el hecho de que el filo de ágata y la superficie del muelle no fueran lo suficientemente duros para resistir las continuas operaciones exigidas. Esto dio origen al nacimiento de nuevas iniciativas, apareciendo el tipo CHEVENARD de la termobalanza (fig. nº. 4) donde el sistema de Agata es reemplazado por una suspensión de 2 termopares en vez de una de 4, aumentando la sensibilidad al límite de la estabilidad de la distribución.

En los modelos de termobalanza más antiguos se obtenían dos registros: uno, modificación del cambio de peso en relación al tiempo y otro, una serie de puntos dando una escala de temperatura. Los modelos más recientes determinan un cambio de peso directamente en relación con la curva de temperatura. En estos últimos el control de la atmósfera se ha realizado haciendo pasar una cantidad de gas determinada a través de una campana situada alrededor de la muestra, esto permite usar solamente la presión atmosférica y la adaptación de la balanza a un lugar cerrado herméticamente permite usar presiones variables con gases de composición seleccionada. Con este sistema la curva se registra fotográficamente.

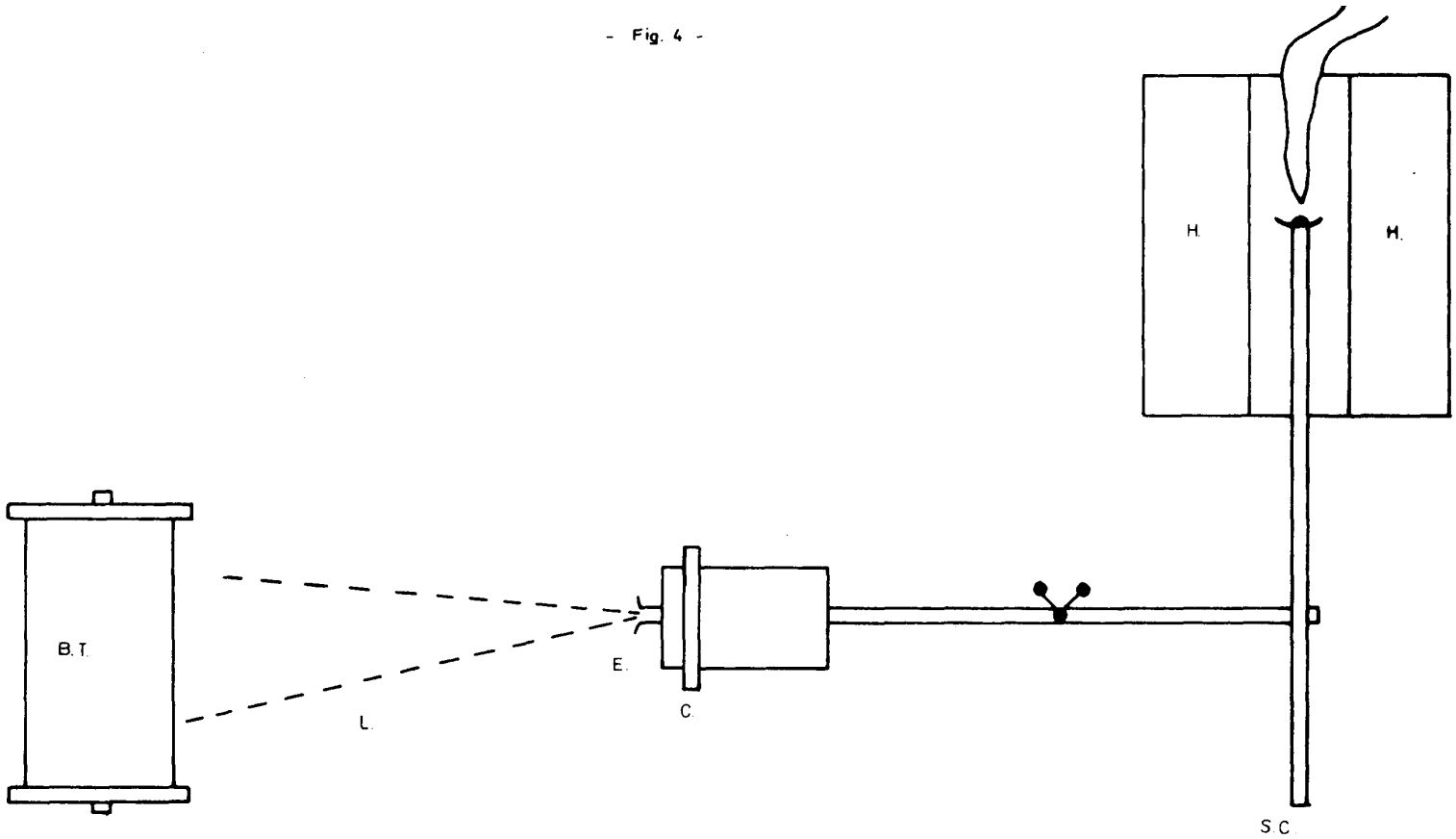
El descubrimiento del zafiro sintético como asiento de una superficie permite utilizar las balanzas durante largos períodos sin deterioro de los bordes de los cuchillos.

La mejor adaptación que se ha realizado en las nuevas termobalanzas es la colocación del horno por encima de la balanza, así el funcionamiento de ésta está más aislado del calor. (fig. nº. 5).

Los componentes básicos y los termopares necesarios para un aparato térmico diferencial se muestran esquemáticamente en la fig. nº. 6, aunque cada uno de estos componentes varía de un aparato a otro, ej: el horno puede ser horizontal o vertical, el registro puede ser con fotografías, ..., etc.

Existe una diferencia marcada en los tipos de aparatos usados en U. R. S. S. y en EE. UU., esto es una característica que más bien es producto de la historia. En la U. R. S. S., la técnica se ha utilizado continua y extensivamente, desde el tiempo de KURNAKOV, N. S. (1904) a, b, mientras que en EE. UU. a pesar de que fue desarrollada por ROBERT-AUSTEN, W. C. en 1899, se olvidó durante muchos años comenzando a utilizarse a partir de 1939 por NORTON, F. H.; HENDRICKS, S. B.; ALEXANDER, L. T. En EE. UU. se ha utilizado más el método cuantitativo. Sin embargo, en la U. R. S. S. existe un uso tradicional de empleo de muestras relativamente grandes, no diluyen la muestra con el material inerte y utilizan gruesos termopares (cerca de 0,5 mm. de diámetro). Todo esto son desventajas a la aplicación cuantitativa, en consecuencia, la mayoría de los instrumentos actuales que combinan el Análisis Térmico Diferencial y la Termogravimetría se usan para la valoraci6ncuantitativa, diseñados por TSVETKOW, A. K.;

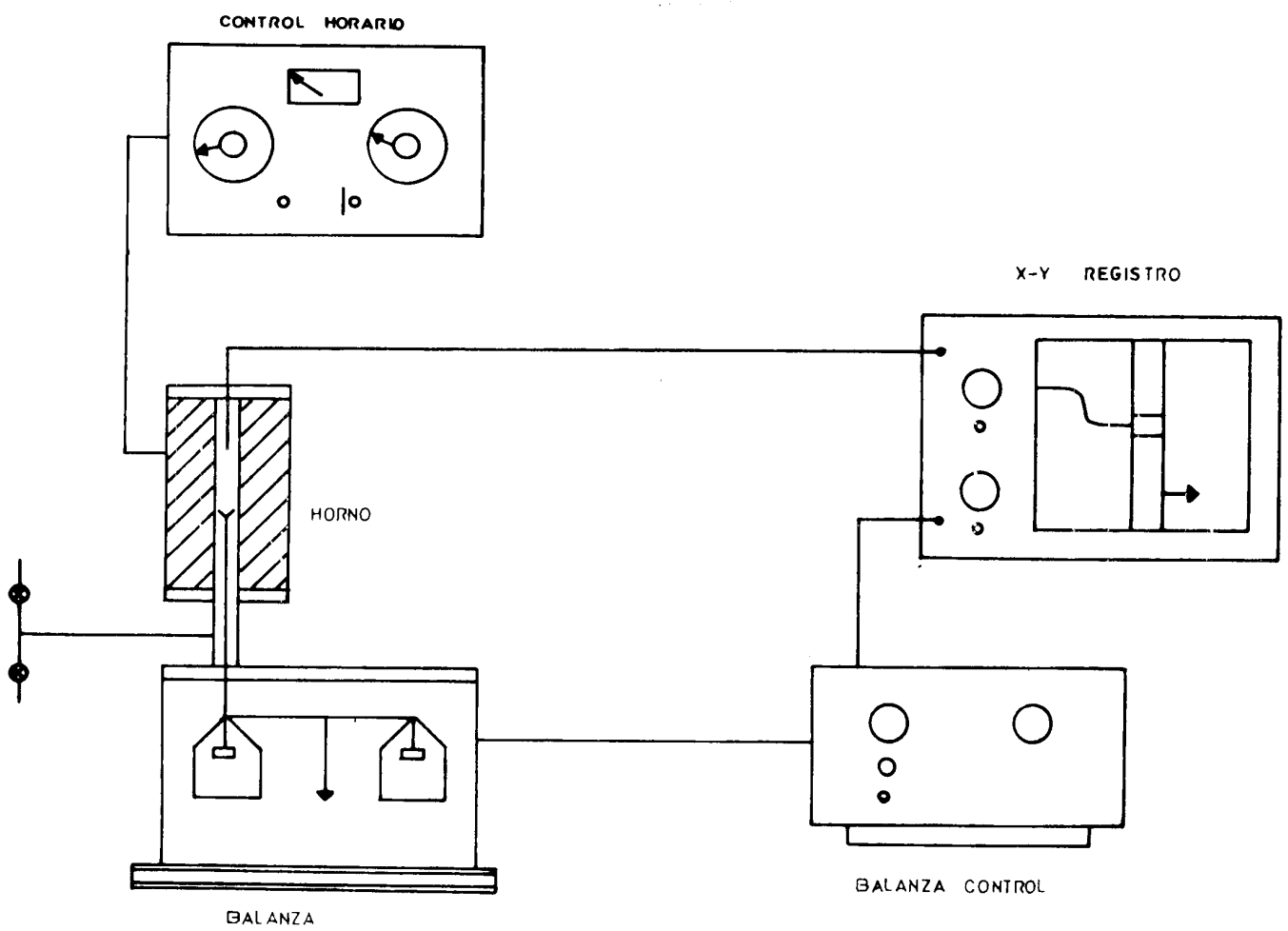
- Fig. 4 -



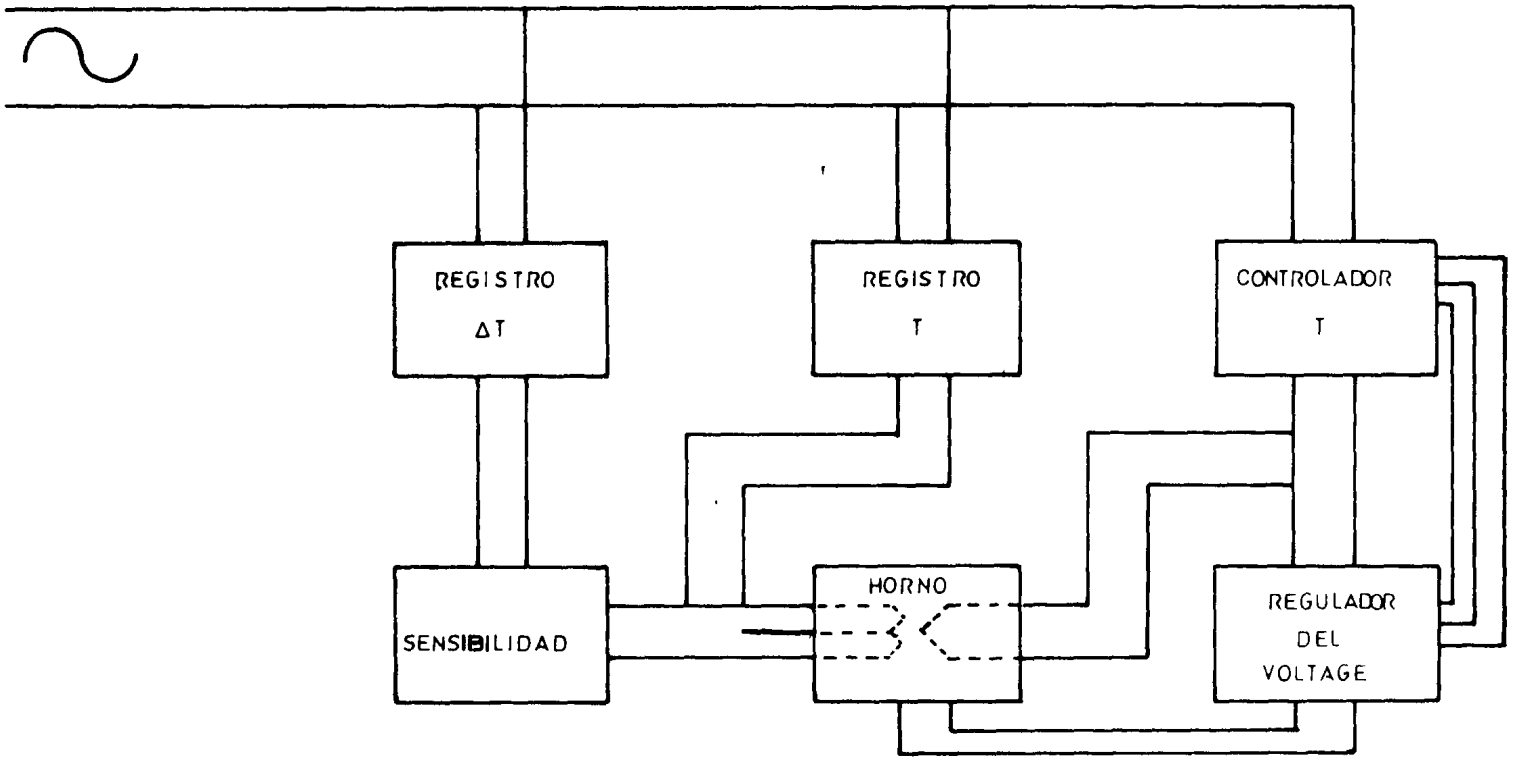
TERMOBALANZA TIPO CHEVENARD

BF = BATERÍA FOTOGRÁFICA; C = CONTADOR DE PESO; E = ESPEJO; H = HORNO; L = LUZ; SC = SOPORTE DE CRISOL

- Fig. 5 -


CONTROL HORARIO
X-Y REGISTRO
HORNO
BALANZA
BALANZA CONTROL

- Fig. 6 -



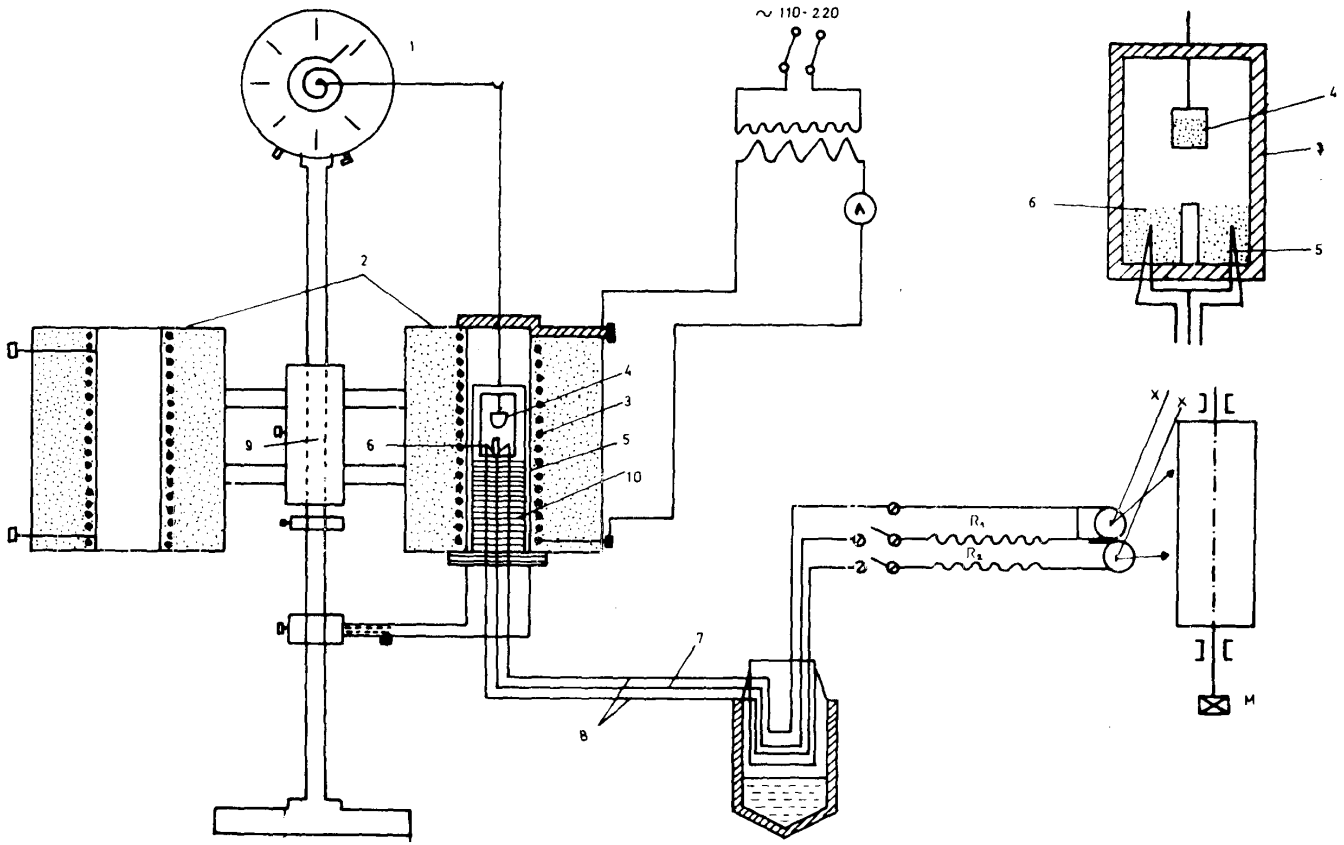
COMPONENTES Y TERMOPARES DEL APARATO TÉRMICO DIFERENCIAL

VALIASHIK-HINA; E. P. (1960). (Fig. nº. 7). En EE. UU. se le ha prestado mucha atención al uso de pequeñas muestras, a la dilución de la muestra con materiales de referencia y al uso de termopares tan gruesos como resistentes tanto en fuerza como en duración según SEWELL, E. C.; HONEYBORNE, D. B. (1955).

A pesar de tomar todas estas precauciones y realizar una reproducción lo más exacta posible de la técnica, no es seguro la exactitud absoluta en el Análisis Térmico Diferencial, pero la ventaja de usar este método cuantitativo es que obtiene un rango más grande de efectos térmicos, efectos no solamente aso ciados con el cambio de peso sino también con otros como puede ser la recristalización de la muestra, particularmente a altas temperaturas, que pueden verse afectadas por otros componentes que lleve la muestra. A temperaturas más bajas, estas interferencias son más improbables porque se controlan por la estructura del cristal, mientras que a altas temperaturas se controlan por la composición bruta, según BRADLEY, W. F.; GRIN, R. E. (1951). Es posible la aparición de falsos picos, por reacciones en estados sólidos en la muestra o por anomalías en las conexiones del termopar, que de ben prevenirse y controlarse (MARTIN VIVALDI, J. L.; GIRELA VILCHEZ, F.; FENOLL HACH-ALI, P., 1964).

Actualmente hay aparatos diseñados para de terminación simultánea de Termogravimetría y Análisis Térmico Diferencial. Sin embargo, las condiciones óptimas

- Fig. 7 -



1. BALANZA DE TORSION, 2. HORNO ELECTRICO, 3. CRISOL DE NIQUEL, 4. CRISOL DE SILICE, 5. MUESTRA, 6. TESTIGO, 7. TERMOPAR PLATINO-RADIO, 8. HILO DE PLATINO, 9. SOPORTE, 10. SOPORTE DE CERAMICA.

para las dos determinaciones no son necesariamente idóneas si deseamos unos resultados cuantitativos lo más exactos posible, por eso puede tener alguna ventaja el poseer aparatos por separado para las determinaciones (REDFERN, J. P. 1970).

II-4. TÉCNICA EXPERIMENTAL.

La técnica experimental tiene que ser seleccionada cuidadosamente para las determinaciones de Termogravimetría y Análisis Térmico Diferencial.

II-4, 1. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL.

MACKENZIE, R. C.; MITCHELL, B. D. (1970) b y c describen las precauciones generales que se deben tener a la hora de la selección de la técnica experimental para el Análisis Térmico Diferencial, señalando la gran importancia de los factores relativos a la muestra y al material de referencia.

- Factores relativos al aparato:

El gran avance de estos diseños es la posibilidad de seleccionar la velocidad de calentamiento por parte del operador, lo normal es una velocidad de 10ºC/min. Esto no imposibilita el usar otras velocidades para problemas específicos, siendo conveniente usar velocidad de 2-4ºC/min. cuando las curvas se comparan con las de Termogravimetría, porque estas bajas velocidades son las usadas comúnmente para esta última determinación.

Unos factores con respecto al sistema de termopares tenemos que tomar en consideración:

- La configuración y estructuración de los materiales ejerce un efecto importante sobre la curva, generalmente dependen del instrumento utilizado.

- Las conexiones pueden estar deterioradas, bien por el excesivo uso, o por anomalías de utilización.

Otros detalles de importancia como son la selección de las velocidades de calentamiento o la sensibilidad apropiada van siendo determinadas por el operador a lo largo de la experiencia propia.

- Factores relativos a la muestra y al material de referencia:

Los materiales, al sufrir alguna reacción, determinan la aparición de uno o varios picos en la curva; pero para la realización de un estudio comparativo entre distintas muestras debe realizarse un pretratamiento común, con la ventaja de tener todas las muestras saturadas con el mismo catión, para lo que se recomienda el calcio.

El tamaño de las partículas del material influye marcadamente en la curva; en aquéllas cuyo tamaño es menor de dos μ de diámetro no es un factor de gran importancia a menos que la diferencia del tamaño de la fracción de material esté siendo investigada.

El tamaño de la muestra es mucho más importante. En general, las muestras deben ser pequeñas, siendo consecuentes con la sensibilidad de los aparatos. Con ellos, no es aconsejable la utilización de muestras mayores de 100 mgrs. porque los instrumentos requieren unos pequeños microgramos, además, debemos de guardar una pequeña cantidad de material por si existe un posible error de realización.

Para los estudios cuantitativos o incluso semicuantitativos la muestra debe diluirse al menos en un 30 % con el material de referencia, de tal manera que las características del calor transferido de los materiales, en ambas fuentes del contenedor de la muestra, son idénticas aproximadamente. Sin embargo, la di lución es innecesaria con el uso de muestras separadas o el empleo de tipos de sostén «flap-pan».

La compresión de la muestra dentro de un soporte clásico debe ser realizada de una manera absolutamente reproducible. La realización de ésta a mano es completamente válido, con tal que las muestras comparativas se guarden por la misma persona. Las diferencias surgen cuando diferentes operadores varíen el dispositivo de compresión usado.

El material de referencia debe ser tan similar como sea posible a la muestra en las características del tamaño de las partículas, y debería ser preferentemente térmicamente inerte en el rango de las temperaturas

de interés.

II-4, 2. TERMOGRAVIMETRÍA.

En Termogravimetría, la técnica no es tan crítica como en el Análisis Térmico Diferencial. Los problemas de la transferencia de calor no son tan limitados en la exactitud. Hay unos puntos que deben tenerse en cuenta: en primer lugar, la aplicación de una cantidad de calor rápido administrado a una muestra situada sobre una superficie irregular daría una curva con más picos que una muestra del mismo tamaño sobre un crisol poco profundo, según REDFERN, J. P. (1972).

Cuando se utilizan aparatos que poseen el horno por encima de la muestra debe tenerse cuidado cuando aparece un chorro de gas descendente, para evitar la condensación de los productos de descomposición sobre las varillas que registran el peso de la muestra. Esto puede salvarse fácilmente, cambiando de dirección la corriente del gas hacia arriba.

Es importante asegurarse que el tamaño de la muestra sea tal que los cambios de peso esperados estén dentro de la sensibilidad de la balanza.

Para una muestra específica con la misma con figuración del crisol, la curva obtenida se modifica por el rango de calentamiento, la pérdida de peso comienza

más rápidamente en margenes más bajos de calentamiento.

Los métodos térmicos han sido sin duda alguna los menos utilizados en el análisis de los cálculos urinarios en laboratorios y hospitales.

Fue STRATES, B. S., en 1966, quien sugirió la aplicación de estas técnicas al análisis de los cálculos basándose en los estudios de DUVAL. Empleó los cálculos urinarios extraídos de sus pacientes y comprobó la posibilidad del empleo de la Termogravimetría en el estudio de dichos cálculos en comparación con técnicas de espectrofotometría y radiografía. Llega a la conclusión por todos los métodos empleados, que los cálculos analizados en su núcleo contenían más fosfato y carbonato que la superficie de los mismos.

BEREM, M; LIPTAY, G. en 1971, realizan un estudio basado en la aplicación de los métodos térmicos con especial referencia a la litiasis urinaria. Utilizan los métodos de Análisis Térmico Diferencial, Termogravimetría y la Termogravimetría Derivativa, encontrando como ventaja la obtención de datos cuantitativos y la necesidad de una pequeña cantidad de material para estos estudios. Obtienen las curvas térmicas del oxalato cálcico monohidrato con sus picos exo y endotérmicos, las del ácido úrico, ácido úrico de hidrato, urato amónico, urato sódico monohidrato, urato cálcico y xantina, que a pesar de tener curvas similares

hay algunas características para su diferenciación, como son la diferente eliminación de agua de hidratación, amoníaco, dióxido de carbono, diferente peso y punto de fusión, así como diferentes residuos. A causa de su considerable similitud de la curvas de descomposición la diferenciación del ácido úrico anhidro y la extremadamente rara litiasis de xantina es dudosa, pero se observa la diferencia usando la técnicas del micro Análisis Térmico Diferencial. Estudian asimismo los cálculos fosfáticos, sobre todo de estruvita, que puede aparecer de forma pura, pero que se acompaña en la mayoría de las veces de carbonato apatito, y su composición cuantitativa puede ser calculada a través de la eliminación o absorción de agua y por la pérdida total de peso. El fosfato cálcico dihidrato suele formarse en orinas ácidas y muestra una curva térmica diferente a la anterior. En virtud de todos estos resultados obtenidos defienden la eficacia del uso de los métodos térmicos valorando su sencillez, eficacia, rapidez y exactitud de los mismos.

Afirman la utilidad de los mismos para el análisis de cálculos de animales, del esmalte y dentina, de los huesos, proteínas complejas (especialmente glycosaminoglicanos y sus lípidos complejos; esta diferenciación está basada en la diferente descomposición térmica), el grado de esclerosis y la progresión, así como modificaciones de los procesos con la edad, y al estudio de la progresión de la enfermedad silicótica, por determinación de la cantidad de cuarzo en las cenizas

de una biopsia pulmonar.

ROSE, G. A.; WOODFINE, G. en 1976, comunican los resultados obtenidos del análisis de 502 cálculos urinarios por métodos térmicos. La cantidad de mate rial que utilizan es de 50 mgr. en forma de polvo. El régimen de calentamiento es de 30º/minuto hasta alcanzar la temperatura de 1.000ºC. Aprecian que las modificaciones más bruscas en el peso ocurren en una atmósfera de O_2. Observan que la mayoría de los cálculos muestran una curva de Termogravimetría que permiten identificar rápidamente sus compuestos puros sino también con mezcla de ellos a causa de la diferencia de pérdida de peso que presentan al ser calentados. La presencia de fosfato en un cálculo puede ser determinada por la reducción del contenido de oxalato, correspondiéndole un incremento en el residuo y en ausencia de indicadores de todas las demás reacciones; los distintos fosfatos sufren así mismo un proceso de deshidratación de su agua de cristalización alrededor de los 100ºC.

La correlación entre el oxalato encontrado por el Análisis Termogravimétrico y las determinaciones por métodos químicos standard son muy satisfactorias, aunque aprecia que existía una tendencia a que el valor químico fuese más alto que el valor obtenido por Termogravimetría, explicando que es debido a la existencia en el cálculo de sustancias reducidas que interfieren con la valoración del permanganato. Concluyen que el oxalato cálcico puede ser valorado tanto cualitativa

como cuantitativamente en un cálculo por análisis Termogravimétrico.

En los análisis de los cálculos de fosfato a mónico-magnésico encontraron problemas, aunque la curva de Termogravimetría obtenida permite su identifica ción fácilmente por tener gran similitud con la curva de Termogravimetría de la Brushita.

En los resultados de su serie concluyen que el 62,8 % de los cálculos podrían analizarse con éxito por Termogravimetría; en el 31,3 % de estos análisis dieron una información útil, aunque necesitaron ayuda de otras técnicas para obtener la completa composición del cálculo, y en el 6 % de las curvas obtenidas fue ron muy complejas y de difícil interpretación.

TOZUKA, K.; KONJIKI, T.; SUDO, T., en 1983, estudiaron 108 cálculos de los que 65 estaban constituidos por Weddellita y/o Whewellita, 31 Weddellita y/o Whewellita y Apatito, 6 de Apatito, 4 de Cistina, 1 de Xantina y 1 de Calcicta. Los someten a estudio por Difracción de Rayos X, Espectroscopía de Rayos Infrarrojos y Análisis Térmico (A. T. D., T. G. y D. T. G.). Aprecian en las curvas de Termogravimetría de los cálculos de oxalato cálcico que existían 4 escalones:

- El primero mostraba la pérdida de peso causada por la deshidratación del oxalato cálcico.

- El segundo corresponde a un pico exotérmico a la temperatura de 300-400ºC. que puede ser asignado a la combustión de la materia orgánica.

- El tercero y cuarto muestran las pérdidas causadas por el desprendimiento de CO y CO_2 respectivamente.

Intentaron determinar el contenido de apatito existente en los 65 cálculos de oxalato cálcico puro ya que el Análisis Infrarrojo era más sensible para detectar el apatito que el Análisis por R X. Aprecian que la detección de apatito es más exacta cuando se calentaba el material y, posteriormente, se estudiaba por técnica de Infrarrojos. El residuo, después de los Análisis Térmicos, se analizó por Análisis Infrarrojo, apreciando bandas de adsorción de apatito más claramente que en las bandas de la muestra orgánica antes de la combustión a causa de la cristalización del mismo. Este contenido de apatito en los cálculos de oxalato cálcico puro también fue calculado por Termogravimetría y los resultados los compararon con los obtenidos por otros métodos encontrando, que esta última determinación da unos valores más superiores que los obtenidos por los otros métodos, afirmando que el 15 % del apatito que no puede ser detectado por Difracción de R X puede ser calculado por la Termogravimetría.

De los 108 cálculos estudiaron solamente 102 en los que su composición estaba el oxalato cálcico y

los clasificaron en varios grupos:

1- Cálculos donde el componente predominante era la weddellita y la cantidad total de oxalato cálcico predominaba sobre el apatito.

2- Cálculos donde el componente predominante era la whewellita y la cantidad total de oxalato cálcico predominaba sobre el apatito.

3- Cálculos donde en su composición el apatito era mayoritario respecto al oxalato cálcico.

Observan que los cálculos del 1er grupo tienen más contenido en apatito que los del grupo 2 y más pesados que los de los grupos 2 y 3. El contenido de matriz orgánica era 3,8 en los 3 grupos, con un margen de 1,1 a 17,2 % y este contenido tendía a incrementarse con el contenido de apatito cuando este último era mayor del 20 %.

Llegaron a las siguientes conclusiones en la determinación del contenido de apatito en los cálculos de oxalato cálcico:

El contenido de apatito se calcula por Termogravimetría como resultado de la sustracción, mientras que los contenidos de weddellita y whewellita se calcularon directamente con la pérdida de peso en los escalones 12 y 42. Explicando así por qué la determinación

del contenido de apatito por Termogravimetría tiende a ser mayor que por los otros métodos.

- Cuando la proporción de carbonato cálcico transformada a óxido cálcico se incrementa gradualmente después del Análisis Térmico, la concentración de apatito y residuo descienden con el tiempo, pudiendo ser el problema más importante en la determinación del contenido de apatito. Sin embargo, la concentración de apatito parece ser bastante estable durante una semana después del Análisis Térmico.

RODRÍGUEZ REBOLLO et al., en 1982, aplican los métodos térmicos a los diversos tipos de uratos, apreciando sus efectos endo y exotérmicos y el residuo que dejan, y conocen perfectamente por esta técnica todos sus componentes.

Después de su trabajo concluyen que los métodos térmicos son los únicos capaces de diferenciar unos uratos de otros en comparaci6n con los demás métodos utilizados en el mismo estudio (Análisis Óptico Diferencial, Lámina Delgada, Difracción de Rayos X y Espectroscopía Infrarroja). BERENYI et al., en 1967, llegaron a una conclusión parecida analizando cálculos de urato sódico, urato potásico y xantina; así como D'ASCENZO, G. et al. (1983) en su serie analizada.

Esto es lo que nos ha llevado a la construcción de un atlas, en forma similar al realizado por HIDALGO et al. (1983), aplicando el método de espectros copia de adsorción de rayos infrarrojos al análisis de los cálculos urinarios, en colaboración con el Instituto «Daza Valdés».

III- MATERIAL Y MÉTODOS.

III-1. MATERIAL.

El material, motivo de este estudio, proviene de los cálculos existentes en el Servicio de Urología de la C.S. «Virgen de las Nieves» (Granada), obtenidos por extracción quirúrgica de las vías urinarias. De todos los existentes hemos seleccionado 50, que son los más característicos de cada grupo.

a) CÁLCULOS OXÁLICOS.

Se han elegido cálculos de whewellita y weddellita puros y mezcla entre ellos en distintas proporciones; así como mezcla de cálculos oxálicos con úricos y fosfáticos, donde los primeros son de composición mayoritaria.

b) CÁLCULOS ÚRICOS.

Se han seleccionado cálculos de ácido úrico puro y mezcla con oxálicos y fosfáticos, donde el componente úrico es mayoritario y los distintos tipos de uratos más comunes: Urato sódico, urato potásico, urato amónico y diurato cálcico, así como interviniendo en pequeñas proporciones en mezcla con ácido úrico y/o otros elementos.

c) CÁLCULOS FOSFÁTICOS.

Se ha seleccionado cálculos de apatito, estruvita y whitlockita puros, mezcla entre los distintos componentes fosfáticos, así como aquéllos que presentan uni6n con oxálicos y úricos, donde el componente fosfático es mayoritario.

d) CÁLCULOS DE CISTINA.

Se ha tomado una muestra de este componente puro.

e) VARIOS.

Hemos analizado un cálculo de bilirrubina colesterol.

III-2. MÉTODOS.

Los métodos usados en el análisis de los cálculos fueron: Estudio macroscópico del cálculo, estudio microscópico diferencial, microscopia de polarización, estudios térmicos y espectroscopía infrarroja.

a) Estudio macroscópico del cálculo.

Se basó en la inspección de la capa externa del cálculo y la descripción de sus características físicas: forma, tipo de superficie, tamaño, color, consistencia.

b) Estudio microscópico diferencial.

Consiste en tomar una pequeña fracción de cada una de las diferentes partes del cálculo y montarlas en Eukitt (líquido especial de inclusión de la firma Carl Zeiss S. A.). A continuación se cubren y ya están listas para su estudio óptico.

c) Microscopía de polarización.

Para la preparación de las muestras hemos usado la técnica de Lámina Delgada, tal como se usa en el Departamento de Edafología de la Universidad de Granada para el estudio de las Arenas Gruesas de Suelos. Consiste en incluir el cálculo en un material plástico formado por 4 constituyentes: una resina de poliester

(Cronolita 1108), un disolvente (monómero estirol), un catalizador (Naftenato de Cobalto) y un activador (Peróxido de Benzoilo). El conjunto del cálculo y el material plástico se somete a varias presiones y vacíos para eliminar todo el aire ocluido. Se deja secar a temperatura ambiente con lo cual endurece el plástico y a continuación se corta y pule hasta el espesor deseado, normalmente de 0,25 a 0,3 mm.

El microscopio usado para la descripción de las láminas y la obtención de las microfotografías ha sido un fotomicroscopio Carl Zeiss provisto de cámara incorporada, y para la medida de áreas y tamaños hemos usado un Microvideomat Carl Zeiss provisto de computadora discriminadora de tamaños y tonos de gris así como televisión incorporada.

d) Estudios térmicos.

Los diagramas de Análisis Térmico Diferencial, Termogravimetría y Termogravimetría Derivativa de las diferentes fases sólidas han sido obtenidos en un equipo Mettler modelo T. A. 3000, constituido por una termobalanza Mettler T. G.-50 y un calorímetro diferencial de barrido Mettler D. C. S.-20.

En las tablas I a la VIII, aparecen indicadas las cantidades de muestras utilizadas, las velocidades de calentamiento y las temperaturas iniciales y finales de registro para los diferentes diagramas termogravimétrico y de calorimetría diferencial.

TABLA I

MAGNITUDES UTILIZADAS EN EL REGISTRO DE LOS DIAGRAMAS TERMOGRAVIMÉTRICOS (OXALATOS)

MUESTRA	PESO (mg.)	Ti (ºC)	Tf (ºC)	VELOCIDAD (ºC. min^{-1})
- IMI	21,551	35	850	20
- MDV	27,814	35	850	20
- GCM	22,087	35	850	20
- FRA	24,911	35	850	20
- FVA	25,518	35	850	20
- ACC	25,382	35	850	20
- ARC	22,209	35	850	20
- CBM	13,77	35	850	20
- IMM	28,645	35	850	20

TABLA II

MAGNITUDES UTILIZADAS EN EL REGISTRO DE LOS DIAGRAMAS TERMOGRAVIMÉTRICOS (ÚRICOS)

MUESTRA	PESO (mg)	Ti (ºC)	Tf (ºC)	VELOCIDAD PC min-1)
- MCC	11,74	35	850	20
- MLAG	33,285	35	850	20
- CGR	41,05	35	850	20
- RM	28,244	35	850	20
- JRC (a)	26,986	35	850	20
- JRC (b)	40,267	35	850	20
- FGV	13,617	35	850	20
- RDG	45,37	35	850	20
- FGP	39,114	35	850	20
- JMA	32,41	35	850	20
- JRC	38,62	35	850	20
- CUA	32,116	35	850	20
- LAC	7,845	35	850	20
- MOA	14,275	35	850	20
- MSJ	9,702	35	850	20
- FGB	29,08	35	850	20

TABLA III

MAGNITUDES UTILIZADAS EN EL REGISTRO DE LOS DIAGRAMAS TERMOGRAVIMÉTRICOS (FOSFATOS)

MUESTRA	PESO (mg.)	Ti (ºC)	Tf (ºC)	VELOCIDAD (ºC $min.^{-1}$)
- AML	21,181	35	850	20
- RRR	29,34	35	850	20
- MCFC	25,722	35	850	20
- AAP	23,236	35	850	20
- JSV	20,864	35	850	20
- IVR	22,01	35	850	20
- DSS (a)	10,35	35	850	20
- DSS (b)	25,413	35	850	20
- JLF	44,6	35	850	20
- MSS	33,64	35	850	20
- JLMM	30,2	35	850	20
- CPA	12,21	35	850	20
- JLBJ	28,575	35	850	20
- JNS	49,188	35	850	20
- LGG	25,4	35	850	20
- MSV	53,32	35	850	20

TABLA IV

MAGNITUDES UTILIZADAS EN EL REGISTRO DE LOS DIAGRAMAS TERMOGRAVIMÉTRICOS (CISTINA Y BILIRRUBINA-COLESTEROL)

MUESTRA	PESO (mg.)	Ti (ºC)	Tf (ºC)	VELOCIDAD (ºC. $min.^{-1}$)
- IMM	25,133	35	850	20
- JAM	2,136	35	850	20

TABLA V

MAGNITUDES UTILIZADAS EN EL REGISTRO DE LOS DIAGRAMAS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (OXALATOS)

MUESTRA	PESO (mg)	Ti (ºC)	Tf (ºC)	VELOCIDAD (ºC. $min.^{-1}$)
- FRA	6,76	32	450	10
- FVA	12,699	32	450	10
- ARC	5,487	35	450	10
- FMM	7,329	35	490	10
- CBM	6,059	25	490	10
- IMM	7,408	35	490	10

TABLA VI

MAGNITUDES UTILIZADAS EN EL REGISTRO DE LOS DIAGRAMAS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (ÚRICOS)

MUESTRA	PESO (mg.)	Ti (ºC)	Tf (º9C)	VELOCIDAD (ºC. $min.^{-1}$)
- MCC	4,706	32	480	10
- MLAG	9,11	32	450	10
- JRC (a)	8,113	28	450	10
- FGV	11,38	32	450	10
- RDG	6,791	30	450	10
- FGP	7,433	25	450	10
- JMA	5,257	30	450	10
- JRC	6,736	28	450	10
- CUA	6,902	30	450	10
- LAC	3,742	30	450	10
- MGA	4,015	27	450	10
- MSI	3,693	25	450	10
- MOA	4,015	25	450	10
- FGB	6,863	35	450	10

TABLA VII

MAGNITUDES UTILIZADAS EN EL REGISTRO DE LOS DIAGRAMAS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (FOSFATOS)

MUESTRA	PESO (mg.)	Ti (ºC)	Tf (ºC)	VELOCIDAD (ºC. $min.^{-1}$)
- AML	4,94	32	480	10
- RRR	10,13	32	450	10
- IVR	8,205	32	450	10
- DSS (a)	2,12	25	490	10
- DSS (b)	5,481	28	450	10
- JLF	11,509	25	490	10
- MMS	6,187	25	490	10
- JLMM	5,493	25	450	10
- CPA	4,224	34	450	10
- JLBS	9,481	27	450	10
- LGG	5,532	33	450	10
- MSV	8,712	28	490	15

TABLA VIII

MAGNITUDES UTILIZADAS EN EL REGISTRO DE LOS DIAGRAMAS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (CISTINA)

MUESTRA	PESO (mg.)	Ti (ºC)	Tf (ºC)	VELOCIDAD (ºC. $min.^{-1}$)
- IMM	8,172	28	450	10

Para la interpretación de los diagramas de análisis térmico se han utilizado la información bibliográfica que sobre los componentes puros aparece en trabajos de investigación y textos de análisis térmico de D'ASCENZO, G. et al. (1983), MACKENZIE, R. C. (1970) y CURINI, R., et al. (1985), por lo que no se van a recoger aquí; sin embargo, nuestros cálculos harán referencia a los mismos.

Con objeto de dar una mayor claridad al estudio de los resultados obtenidos al analizar termoanalíticamente los diferentes cálculos, éstos se han agrupado en función del componente mayoritario.

e) Espectroscopía Infrarroja.

Se ha realizado haciendo una pastilla con polvo del residuo del cálculo y bromuro potásico en la proporción 1/100. Los diagramas se han obtenido con un aparato Beckman modelo IR 4240 con doble haz, con las siguientes condiciones de trabajo: 150 $cm.^{-1}$/min. de velocidad; ganancia 2; 0,03 mm. de anchura de rejilla y un período de 2.

IV- RESULTADOS EXPERIMENTALES.

En el estudio de identificación de los cálculos génito-urinarios hay casos de difícil o imposible clasificación, aunque este hecho no es mencionado por la gran mayoría de los autores. Sin embargo, otros investigadores, aun empleando refinadas técnicas de análisis, a veces obtienen altos porcentajes de componentes no identificables; así LONSLADE, K.; SUTOR, D. J.; WOOLEY, S. E. (1968) a, b observan un 1 % de componentes no identificables, MURPHY, B. T.; PYRAH, L. N. (1968) un 2,2 % de uratos incompletamente identificados en su serie de 250 cálculos analizados, SUTOR, D. J.; WOOLEY, S. E. (1972) un 1 % en su serie.

De esta manera vamos a realizar una recopilación de los componentes cristalinos que se encuentran en los cálculos génito-urinarios. Para realizar su enumeración lo vamos a clasificar en grupos:

COMPONENTES CRISTALINOS DE PRESENTACIÓN FRECUENTE EN LOS CÁLCULOS GÉNITO-URINARIOS

SUSTANCIA	NOMBRE MINERAL	FÓRMULA
º Oxalato cálcico monohidratado	Whewellita	$CaC_2O_4H_2O$
º Oxalato cálcico dihidratado	Weddellita	$CaC_2O_42H_2O$
º Fosfato cálcico hidratado	Hidroxiapatito	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH_2)$
º Fosfato cálcico hidratocarbonado	Carbonatoapatito	$Ca_{16}(PO_4)_6Z(OH)_2$-Y-$(CO_3)_z$-Y
º Fosfato amónico magnésico hexahidrato	Estruvita	$MgNH_4PO_4$-$6H_2O$
º Fosfato ácido magnésico trihidratado	Newberyta	$MgHPO_43H_2PO$

º Fosfato ácido cálcico dihidratado	Brushita	$CaHPO_42H_2O$
º Fosfato tricálcico	Whitlockita	$Ca_3(Po_4)2$
º Ácido úrico anhidro		$C_5H_4N_4O_3$
º Ácido úrico dihidratado		$C_5H_4N_4O_32H_2O$
º Urato ácido de amonio		$NH_5C_5H_3N_4O_3$
º Cistina		$(SCH_2CH(NH_2)\text{-}COOH)_2$

COMPONENTES INORGÁNICOS FOSFÁTICOS DE RARA PRESENTACIÓN EN LOS CÁLCULOS GÉNITO-URINARIOS

SUSTANCIA	NOMBRE MINERAL	FÓRMULA	AUTOR
º Fosfato amónico magnésico monohidratado		$MgNH_4PO_4\ H_2O$	HESSE et al. (1973)
º Fosfato hidroxil magnésico cálcico		$(Ca, Mg)(OH)PO_4$	HERRING, L. C. (1962)
º Fosfato octacálcico		$Ca_4H(PO_4)_3\ 2{,}5H_2O$	SUTOR, D. J. ; SCHEIDT, S. (1968)
º Fosfato ácido amónico magnésico octahidratado	Hannayita	$Mg_3(NH_4)_2H_4(Po_4)_4$	GIBSON, R. I (1974)
º Fosfato magnésico tribásico octahidratado	Bobierita	$Mg_3(PO_4)_28H_2O$	HERRING, L. C. (1962)

COMPONENTES INORGÁNICOS FOSFÁTICOS DE RARA PRESENTACIÓN EN LOS CÁLCULOS GÉNITO-URINARIOS

SUSTANCIA	NOMBRE MINERAL	FÓRMULA	AUTOR
º Fosfato básico magnésico octahidratado	Hidroxilbobierita	$Mg_4(OH)_2 (PO_4)_2 8H_2O$	CIFUENTES DELATTE et al. (1977)
º Fosfato dibásico magnésico trihidrato		$MgHPO_4 3H_2O$	PARSON, J.; (1956)
º Fosfato ácido cálcico	Monatita	$CaHPO_4$	BECK et al. (1974)
	Citratoapatito		SANTOS, M. et al. (1976)
º Clorofosfato cálcico	Cloroapatito	$Ca_5(PO_4)_3CI$	CIFUENTES DELATTE, L. et al. (1967)

COMPONENTES INORGÁNICOS FOSFÁTICOS DE RARA PRESENTACIÓN EN LOS CÁLCULOS GÉNITO-URINARIOS

SUSTANCIA	NOMBRE MINERAL	FÓRMULA	AUTOR
º Fosfato ácido magnésico		$HMgPO_4$-$3H_2O$	HERRING, L. C. (1962)
º Fosfato magnésico tribásico tetrahidratado		$Mg_3(PO_4)_2 4H_2O$	GIBSON, R. F. (1974)
º Fosfato de Zinc tetrahidratado		$Zn_3(PO_4)_2 4H_2O$	PARSON, J.(1953)
	Apatito sulfídico		HUDSON, L; CHERKES, A. M.; BUCHWALD, K. W. (1945)
º Fosfato cálcico diamónico		$Ca(NH_4)_2PO_4$-H_2O	HERRING, L. C. (1962)
º Fosfato trimagnésico pentahidratado		$Mg(PO_4)_2 5H_2O$	CIFUENTES DELATTE, L. et al. (1977)

COMPONENTES INORGÁNICOS NO FOSFÁTICOS DE RARA PRESENTACIÓN EN LOS CÁLCULOS GÉNITO-URINARIOS

SUSTANCIA	NOMBRE MINERAL	FÓRMULA	AUTOR
º Sulfato magnésico hexahidratado	Hexahidrita	$MgSO_4 6H_2O$	GIBSON, R. I. (1974)
º Carbonato cálcico	Calcita Aragonita	$CaCO_3$	BARRAUD, J. (1952)
	Vaterita Calcita sustituida	$Ca(Mg, Mn)CO_3$	SUTOR, D. J.; WOOLEY, S. E. (1970)
º Cloruro sódico	Halita	NaCl	GIBSON, R. I. (1974)
º Sulfato cálcico	Yeso	$CaSO_4 2H_2O$	LAGERGREN, C. (1956)

COMPONENTES ORGÁNICOS PURÍNICOS DE RARA PRESENTACIÓN EN LOS CÁLCULOS GÉNITO-URINARIOS.

SUSTANCIA	FÓRMULA	AUTOR
º Urato ácido sódico monohidrato o Urato monosódico	$NaC_5H_3N_4O_3H_2O$	PRIEN, E. L.; FRONDEL, C. (1947)
º Ácido úrico anhidro II	$C_5H_4N_4O_3$	LONSLADE, K.; SUTOR, D. J.; WOOLEY, S. E. (1968)
º Urato monopotásico	$KC_5H_3N_4O_3$	MEDINA, J. A.; CIFUENTES DELATTE, L. (1981)
º Urato monohidrato	$Na_2C_5H_2N_4O_3H_2O$	
º Urato ácido cálcico	$CaH_2C_5N_4O_3$	HERRING, L. C. (1962)
º Urato cálcico magnésico	$CaMgC_5N_4O_3$	HERRING, L. C. (1962)
º Urato dicálcico	$Ca_2C_5N_4O_3$	HERRING, L. C. (1962)

COMPONENTES ORGÁNICOS PURÍNICOS DE RARA PRESENTACIÓN EN LOS CÁLCULOS GÉNITO-URINARIOS

SUSTANCIA	FÓRMULA	AUTOR
º Urato sódico	$Na_2CaC_5N_4O_3$	HERRING, L. C. (1962)
º Urato ácido amónico-sódico	$NaNH_4H_2C_5N_4O_3$	HERRING, L. C. (1962)
º Xantina (2,6-dioxipurina)	$C_5H_4N_4O_2$	MARCET, A. en «Easy on chemical History and Medical Treatmen», citada por TORRES RAMÍREZ, C. (1982)
º Ácido Orótico (Ac. Uracil 4 carboxílico)	$C_5N_2O_4H_4$	FOX, R. M.; O'SULLIVAN, W. J.; FIRKIN, B. C. (1969)

COMPONENTES ORGÁNICOS PURÍNICOS DE RARA PRESENTACIÓN EN LOS CÁLCULOS GÉNITO-URINARIOS

SUSTANCIA	FÓRMULA	AUTOR
º Ácido homogentisínico	$C_8G_8O_4$	KOMHALL, S.; ANDERSON, L. (1967)
º Hematina		HERRING, L. C. (1962)
º Cistina sódica	$(SCH_2CNa(NH_2)COOH)_2$	LAGERGREN, C. (1956)
º Sales biliares		HERRING, L. C. (1962)
º Colesterol	$C_{27}H_{45}OH$	PRIEN, E. L.; FRONDEL, C. (1947)
º Esteatina		HERRING, L. C. (1962)
º Mucina		HERRING; L. C. (1962)
º Albúmina		SCHNEIDER et al. (1974)
º Fibrina		HERRING, L. C. (1962)

COMPONENTES DE ETIOLOGÍA YATROGÉNICA OBSERVADOS EN LOS CÁLCULOS GÉNITO-URINARIOS

SUSTANCIA	FÓRMULA	AUTOR
º Sílice	SiO_2NH_2O	HERRING, L. C.(1962)
º Sulfonamida	Sulfapiridina-Acetilsulfapiridina	HERRING, L. C. (1962)
º Phenazopyrine	Clorhidrato de B-fenizalodiaminopiridina	MULVAINE, W. P.; BECK, C. W.; BROWN, R. S. (1972)
º Indigo		HERRING, L. C. (1962)

Una vez enumeradas las distintas variedades de componentes que integran los cálculos génito-urinarios, vamos a hacer un estudio más exhaustivo de los mismos, pero sólo de los más frecuentes.

IV-1. COMPONENTE OXÁLICOS

IV-1. COMPONENTES OXÁLICOS EN LOS CÁLCULOS GÉNITO-URINARIOS

Los oxalatos (Whewellita y Weddellita) son los componentes de más frecuente presentación en los cálculos urinarios y su incidencia va progresivamente aumentando en las litiasis renales de los países occidentales.

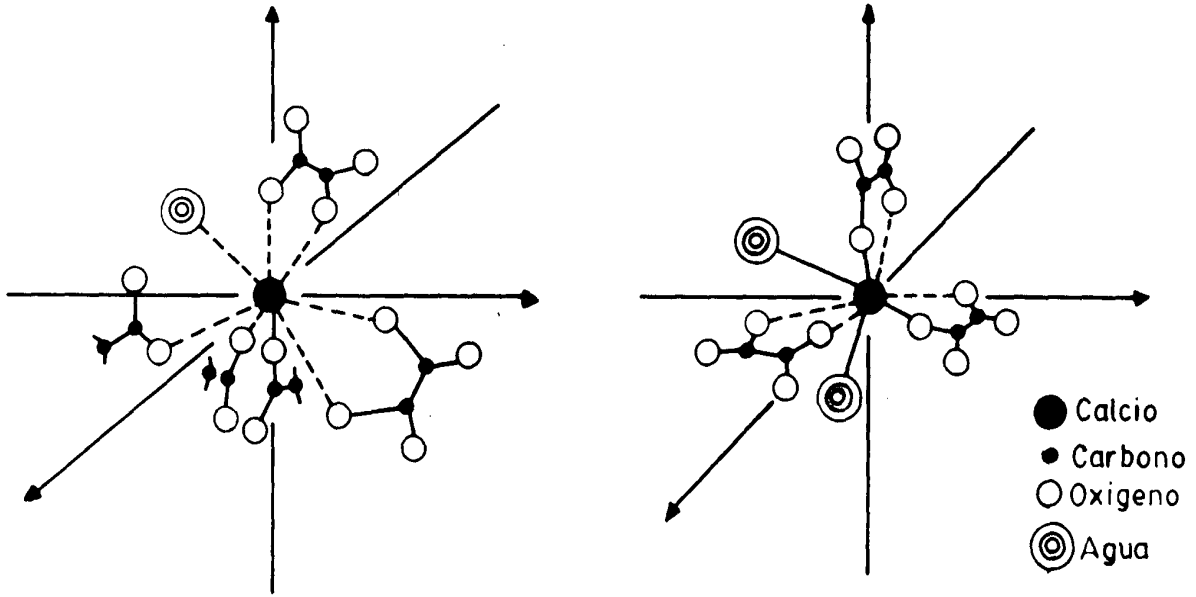
En la estructura de estos compuestos los iones de $Ca^{- -}$ poseen un índice de coordinación de ocho. La estructura cristalina del oxalato cálcico dihidrato contiene dos moléculas de agua de cristalización, mientras que el oxalato cálcico monohidrato tiene una sola además, en el de hidrato se encuentra también agua «zeolítica» en proporciones de hasta 0,5 moles por átomo gramo de calcio. (Fig. nº. 8).

El aspecto morfológico externo corresponde a estructuras básicas y mecanismo de cristalización distinto. Esta morfología exterior puede ser múltiple, e incluso un mismo enfermo no produce dos cálculos iguales. No obstante, podemos distinguir los cuatro tipos fundamentales siguientes:

- Cálculos pardos umbilicados.

- Concreciones pequeñas, blancogrisáceas y espiculadas.

- Fig. nº 8 -



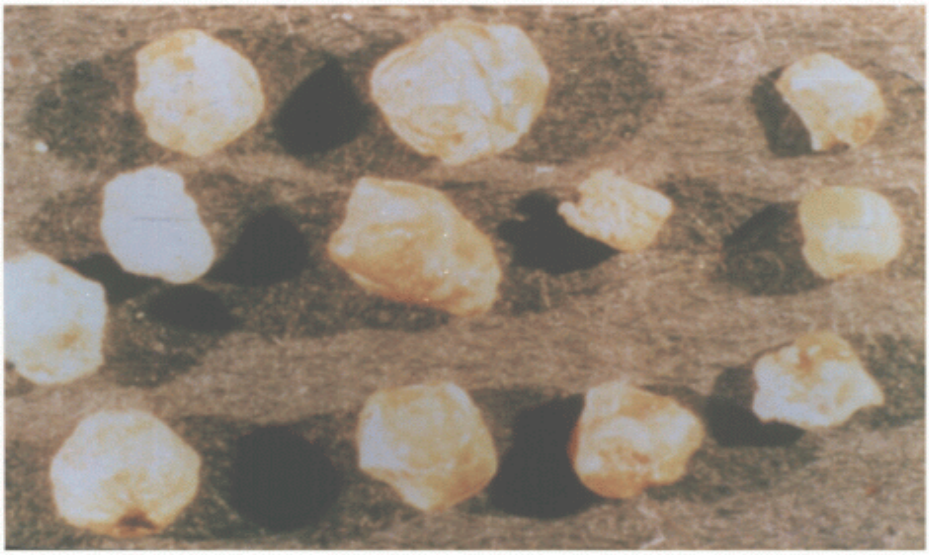
ESTRUCTURA DEL OXALATO
CALCICO MONOHIDRATO

ESTRUCTURA DEL OXALATO
CALCICO DIHIDRATO

- Concreciones pardas y granulopicudas.

- Cálculos grandes y espiculados.

Imágenes que se pueden apreciar en las siguientes fotografías n^{os}. 1, 2 y 3.



FOTOGRAFÍA Nº. l.

Diversos cálculos pequeños expulsados de composición whewellita pura.

FOTOGRAFÍA Nº. 2.

Cálculos de Whewellita en el núcleo y weddellita en periferia.

FOTOGRAFÍA Nº 3.

Corte transversal de un cálculo de Whewellita y Weddellita.

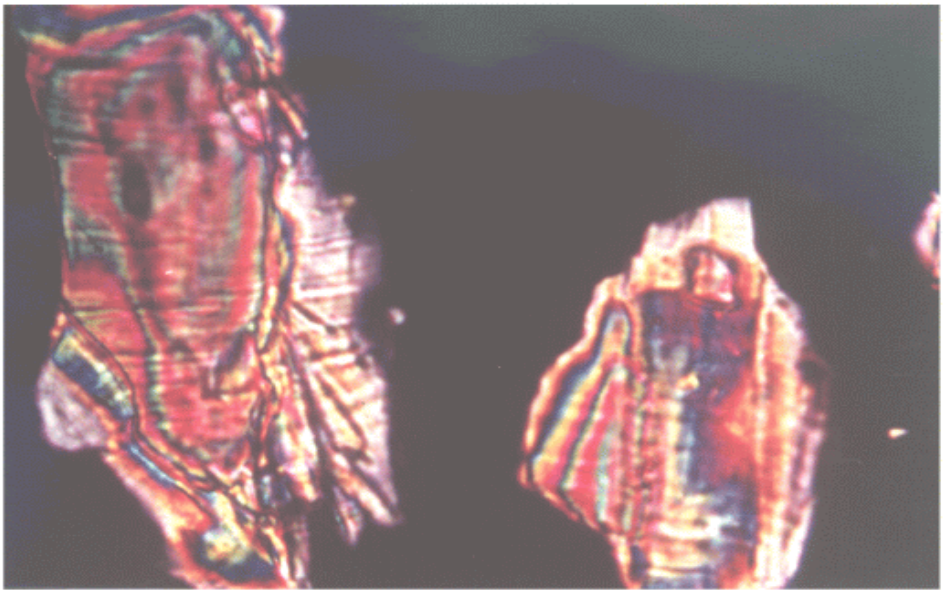
IV-1, 1. Los cálculos constituidos fundamentalmente por Whewellita se presentan, generalmente, con morfología oval o esferoidal, con un color pardo o pardo-amarillento, de superficie irregular, rugosa con multitud de montículos o espículas, de consistencia muy dura y radio-opacidad positiva. Al corte presenta un interior

compacto distribuido en capas concéntricas o estriaciones radiales. Es frecuente una estructura granular irregular.

Los cálculos pequeños tienen una morfología irregular, usualmente alargados, con una coloración na carada, parda o blancogrisácea, con una superficie constituida por múltiples cristales de tamaño variable y perfectamente visible, entre los cuales se entremezcla también la weddellita, que se desprende a la compresión manual.

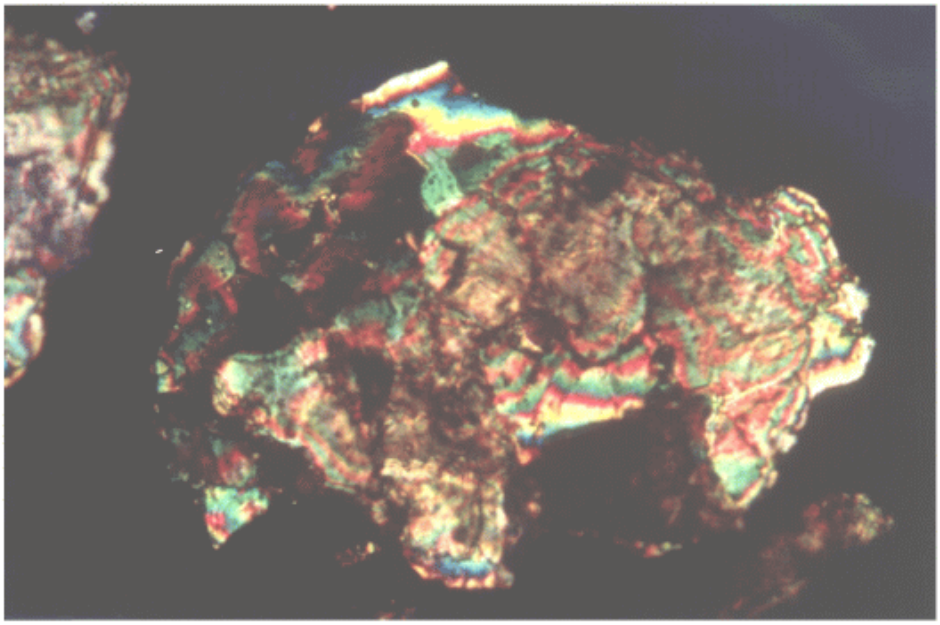
Excepcionalmente se observan pequeños calculitos de color grisáceo, duros, compactos y de superficie lisa.

En el Análisis Óptico Diferencial, los cristales de whewellita se presentan incoloros o parduzcos y a veces blanco-amarillentos con formas tubulares, de prismas monoclínicos cortos o masas cristalinas. Su índice de refracción es superior a 0,6, de relieve medio y birrefringencia muy elevada con colores de interferencia verdes, azules y rojos, en bandas intercaladas, anchas. Son biáxicos positivos, con ángulo de ejes ópticos próximos a 80º. Como podemos observar en las fotografías n^{os}. 4 y 5.



FOTOGRAFÍA Nº. 4.

Cristales monogranulares de Whewellita al Análisis Óptico Diferencial. Nicolés cruzados. 40 X.



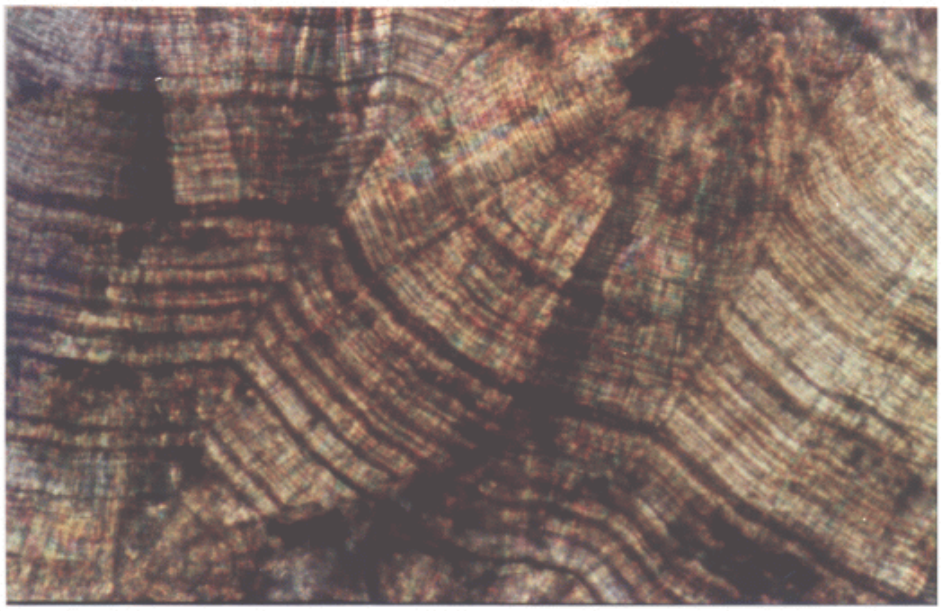
FOTOGRAFÍA Nº 5.

Cristales de Whewellita al Análisis Óptico Diferencial procedentes de una estructura fibrosorradiada. Nicolés cruzados. 160 X.

En lámina delgada, pueden adoptar tres tipos de estructuras:

- Fibrosorradiada: Constituida por prismas

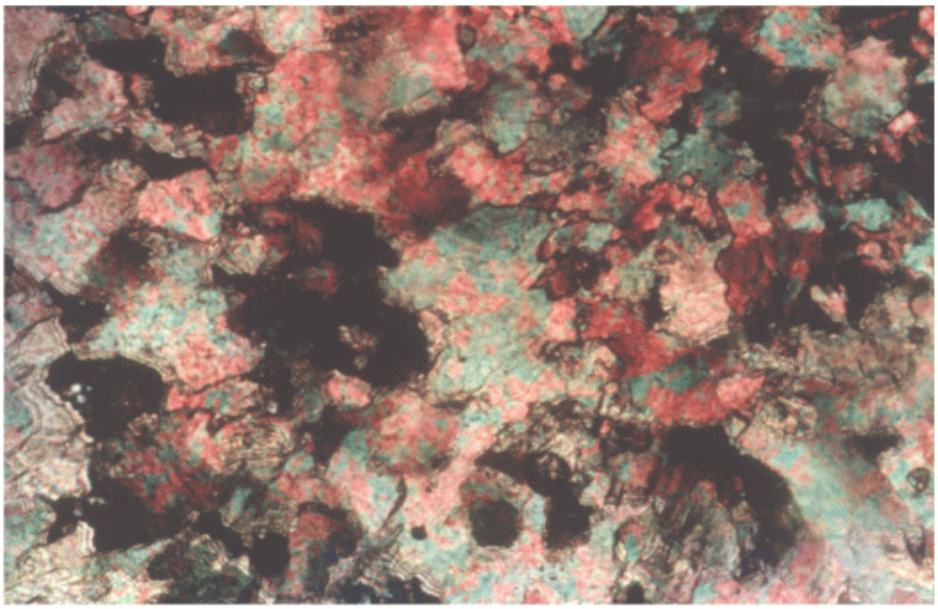
monoclínicos que crecen perpendicularmente a un punto central, en una disposición radial en abanico. Suelen presentar un fenómeno de extinción continua, que indica que su formación tuvo lugar simultáneamente. Fotografía nº. 6.



FOTOGRAFÍA Nº. 6.

Lámina delgada de un cálculo de Whewellita adoptando una estructura fibrosorradiada.

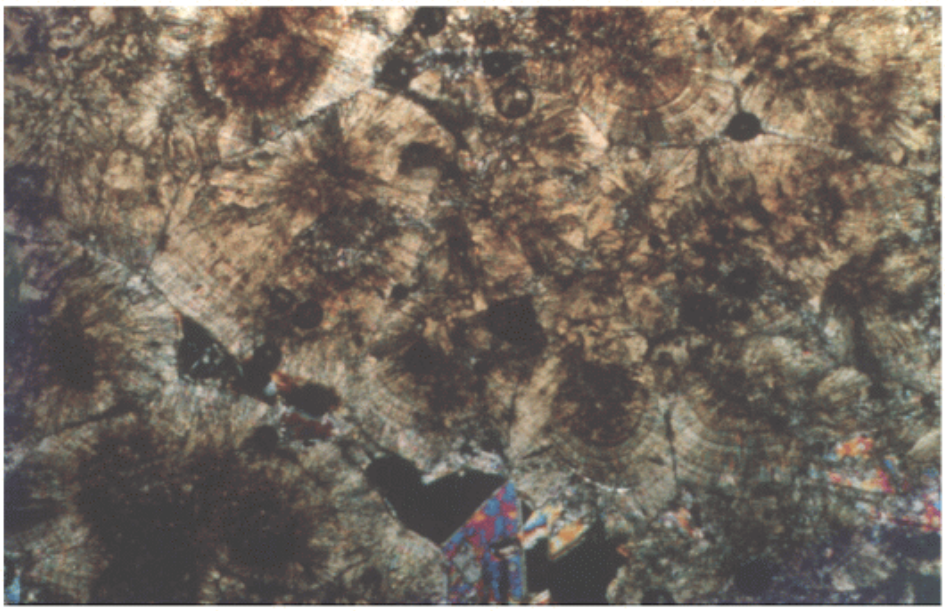
- Granular: Formada por cristales con tendencia redondeada, unidos entre sí por uno o varios puntos de contacto, dejando huecos de empaquetamiento simple. Los cristales son más pequeños que los de la estructura anterior y no suelen presentar el fenómeno de extinción continua. Fotografía nº. 7.



FOTOGRAFÍA Nº. 7.

Lámina delgada de cristales de Whewellita que adoptan una estructura granular.

- Glomerular: Constituida por una serie de núcleos o glomérulos casi esféricos unidos por diversos puntos de contacto que dejan entre sí huecos de empaquetamiento compuesto. Estos núcleos encuentran un modelo de extinción irregular (de unos núcleos a otros) que junto con las oquedades, sugiere que su formación tuvo lugar por epitaxia. Fotografía nº. 8.

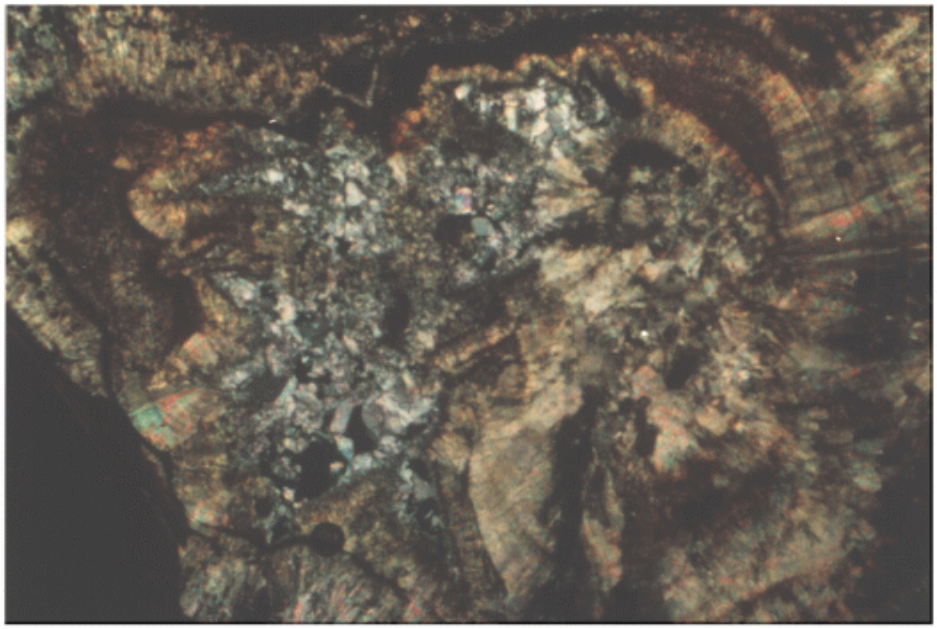


FOTOGRAFÍA Nº. 8.

Lámina delgada de cristales de Whewellita que adoptan un tipo de estructura glomerular.

- En ocasiones se presentan estructuras mezcla de las dos anteriores.

Fotografía nº. 9.



FOTOGRAFÍA Nº 9.

Lámina delgada de Whewellita constituida por cristales de Whewellita granular en el centro y Whewellita con estructura fibrosorradiada en periferia.

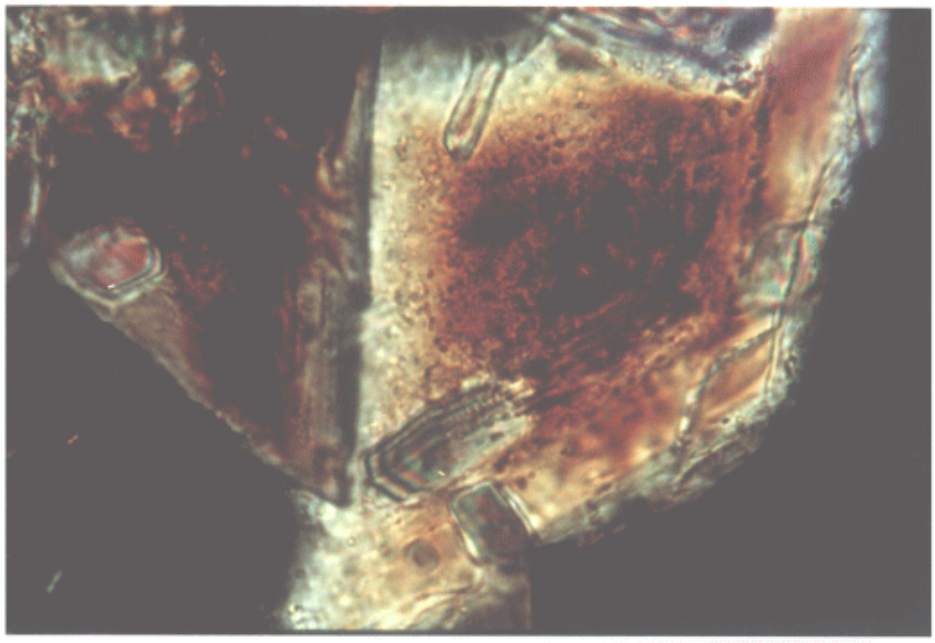
La whewellita la podemos encontrar formandola totalidad o casi totalidad del cálculo y usualmente

se encuentra asociada a la weddellita, dispuesta esta última en la periferia y la primera en el centro del cálculo. Generalmente estos cálculos contienen pequeñas proporciones de fosfato-cálcico, apatito, en su interior.

Pueden disponerse en capas entremezcladas con ácido úrico y uratos y menos frecuentemente con otros tipos de fosfatos.

IV-1, 2. Los cálculos de weddellita presentan un aspecto macroscópico que es el mismo que hemos mencionado para la whewellita, su color oscila de incoloro a blanco así como amarillo castaño debido a la inclusión de materia orgánica.

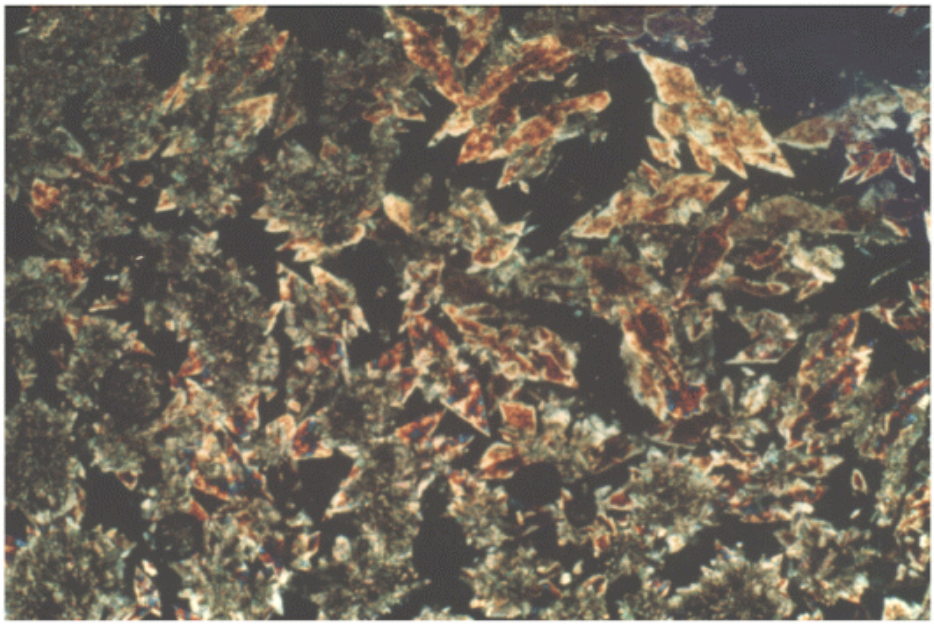
En el Análisis Óptico Diferencial los cristales son incoloros, pardo-amarillentos o pardo claros. La forma más corriente es la piramidal y pocas veces se presentan formas macladas o granos irregulares. El índice de refracción es medio (menor que el de la whewellita) y su birrefringencia es alta, con colores de interferencia generalmente blancogrisáceo o amarillo. Presenta la figura en interferencia de un cristal uniáxico y su signo óptico es positivo. Fotografía nº 10.



FOTOGRAFÍA Nº. 10.

Cristales piramidales de weddellita al Análisis Óptico Diferencial. Nicolés cruzados. 40 X.

El estudio realizado con lámina delgada, los cristales adoptan una estructura que PINTO, B.; GUILLÉN, M. (1976) denominan «unidades jaspeadas elementales» que se encuentran adosadas unas a otras y dejan grandes espacios vacíos. Fotografía nº. 11.



FOTOGRAFÍA Nº. 11.

Lámina delgada constituida por cristales de weddellita con estructura jaspeada.

Estas unidades están formadas por pirámides tetragonales de weddellita más o menos distorsionadas y en muchos casos alteradas con pérdida de sustancia y formación de compuestos cristalinos (whewellita). En la corteza las pirámides adoptan situaciones diferentes y así suelen unirse por parejas. Otras veces se unen radialmente alrededor de un punto y en la mayoría

de los casos constituyen una o dos hileras de cristales que se disponen paralelamente formando la capa más superficial del cálculo.

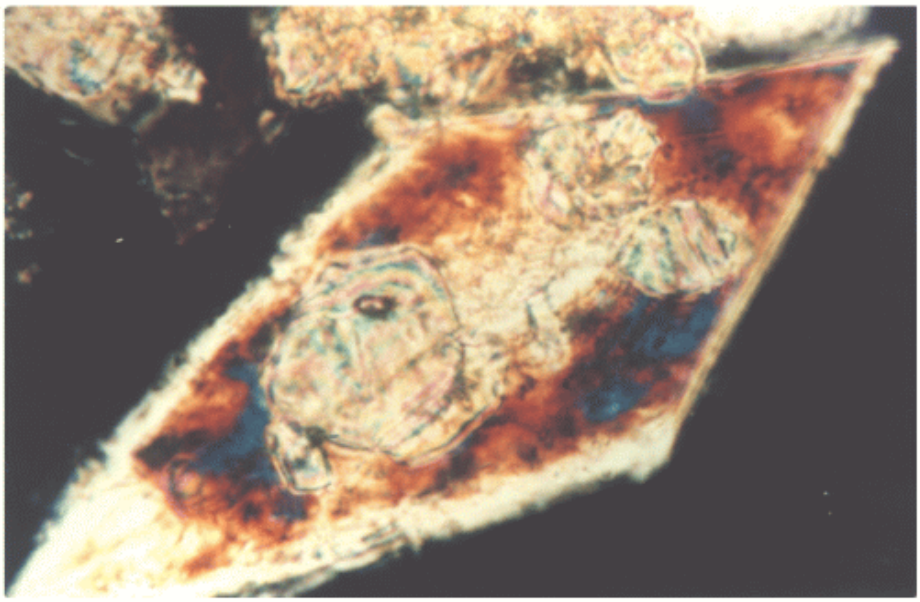
Aunque puede ser el componente principal del cálculo, generalmente es el componente minoritario y va asociado a la whewellita en superficie. Se asocia frecuentemente al ácido úrico o uratos y a los fosfatos no infecciosos, entremezclándose con ellos, ya sea irregularmente o en capas concéntricas intercaladas.

IV-1, 3. La pérdida gradual de una molécula de agua de cristalización es una característica de muchos cristales de weddellita. Su inestabilidad es frecuente y entonces se inicia su fragmentación y desmoronamiento espontáneo. En primer lugar aparecen unas líneas de fractura que se ven con el Microscopio Electrónico. En algunas ocasiones la fragmentación de los cristales de weddellita es de aspecto fibroso.

Cuando un cristal de weddellita se fragmenta su área primitiva, que con frecuencia aparece rómbica en la lámina delgada, se muestra repleta de cristales rotos. Si las pequeñas porciones que ocuparon el ámbito correspondiente al primitivo cristal de weddellita se han desprendido, no se verá más que el vestigio, la huella romboidal de cristal primitivo. En lo que habían sido cristales bipiramidales de gran tamaño en un

cálculo, en observaciones inéditas, se han podido demostrar que los pequeños cristales rotos que habían permanecido en su área daban el aspecto infrarrojo del monohidrato, a pesar de que primitivamente había habido allí sin duda alguna típicos cristales de weddellita según CIFUENTES DELATTE, L. (1984)a. En muchos cálculos hay capas muy espesas de estos cristales irregularmente fragmentados, que provienen del desmoronamiento de cristales de weddellita y su fragmentación en whewellita. Esta evolución fue denominada en inglés «Whewellitización».

Estos cristales rotos aparecen bajo lupa binocular como porciones cristalinas irregulares. En láminas delgadas hay a veces nuevas formas, como unos fragmentos alargados con aristas y dos caras aplanadas a cada lado; en otros casos que se podían llamar más evolucionados, la conformación interna del cristal comienza a reordenarse y surgen pequeños cristalitos alargados dispuestos en empalizada que anuncian la estructura correspondiente al monohidrato. Todos estos pequeños cristales, que provienen de la fragmentación espontánea de una bipirámide de weddellita, se van alternando, se redondean y dan lugar a capas de whewellita, en la disposición radiada, que pueden ser reconocidos como la expresión morfológica más típica del monohidrato. Fotografía nº. 12.



FOTOGRAFÍA Nº. 12.

Transformación de cristales de weddellita en cristales de whewellita dentro de un cristal piramidal de weddellita. Nicolés cruzada. 160 X.

Estos cálculos oxálicos de whewellita y weddellita se presentan muy pocas veces puros, lo normales una mezcla en cantidades variables de ambos componentes. Esta es la razón que hayamos elegido varios

de estos cálculos para intentar cuantificar por los métodos térmicos utilizados las cantidades relativas de ambos componentes o bien de uno de éstos y algún otro perteneciente a otro tipo.

IV-1, 4. MÉTODOS TÉRMICOS.

Ya hemos indicado que los oxalatos se pueden presentar en los cálculos como dos variedades mineralógicas diferentes, la whewellita (oxalato cálcico monohidrato) y la weddellita (oxalato cálcico dihidrato). Ambos compuestos experimentan un proceso de descomposición térmica similar que tiene lugar en tres etapas. En la primera de ellas, se produce la total deshidratación de las especies, y tiene lugar a temperaturas comprendidas entre 100 y 200º C, dependiendo del tamaño de partícula de la muestra, velocidad de calentamiento, etc. En la segunda etapa, se produce la transformación del oxalato cálcico anhidro a carbonato cálcico mediante la eliminación de una molécula de monóxido de carbono; este proceso tiene lugar, generalmente, en un intervalo de temperatura comprendido entre 400 y 500º C y la tercera etapa, que aparece entre 650 y 800º C y que corresponde a la descomposición del carbonato cálcico para dar, mediante un proceso endotérmico, óxido de calcio y dióxido de carbono.

Las reacciones que tienen lugar son:

- $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ $\qquad\qquad$ $CaC_2O_4 - H_2O$
- CaC_2O_4 $\qquad\qquad$ $CaCO_3 - CO$

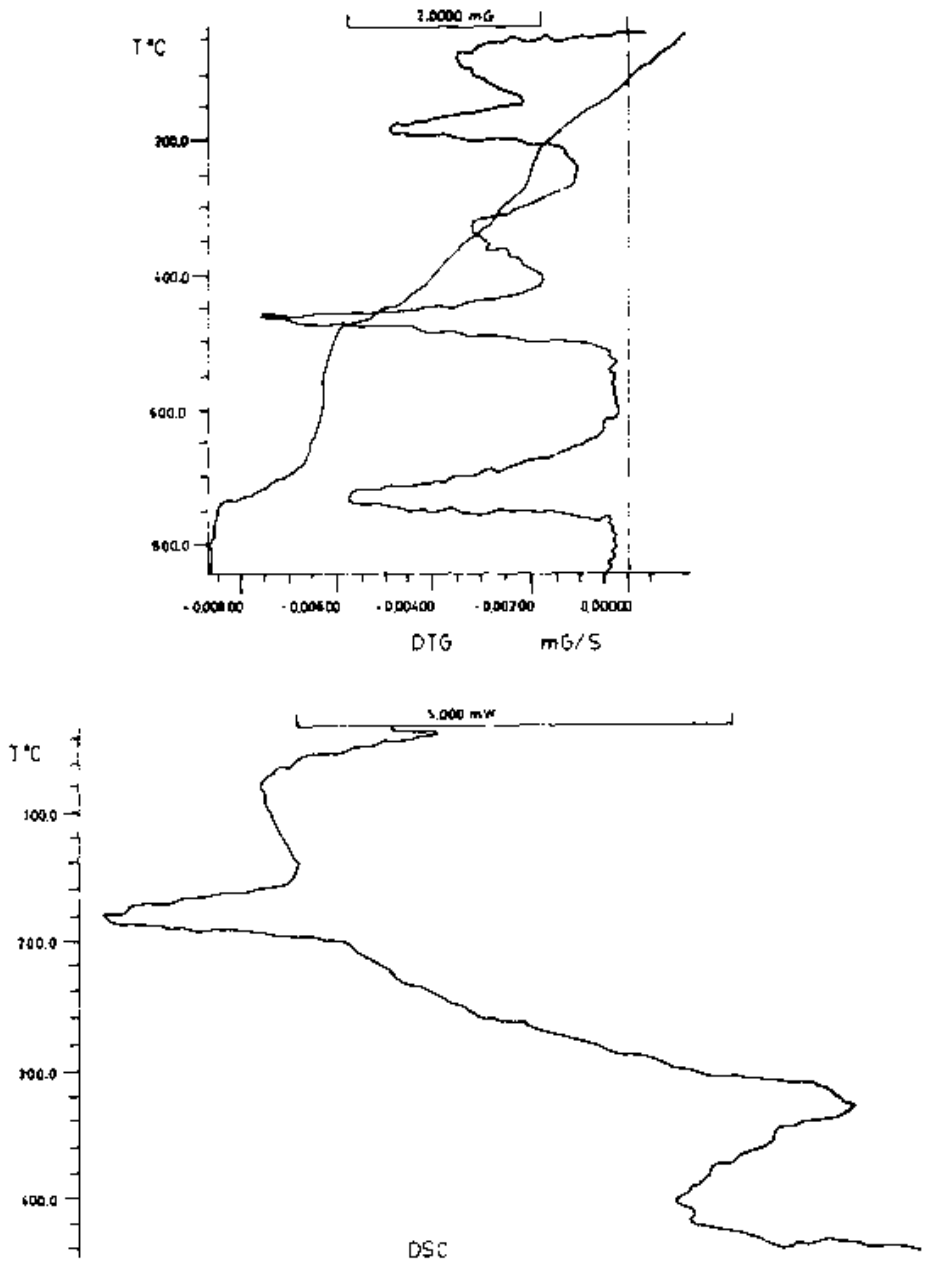
- $CaCO_3$ $CaO - CO_2$

Sin embargo, a veces, los diagramas termogravimétricos correspondientes a dichas especies o bien a mezclas de las mismas, presentan un débil efecto de pérdida de peso en el intervalo de temperatura comprendido entre 200 y 350º C, debido a la destrucción de la matriz del cálculo.

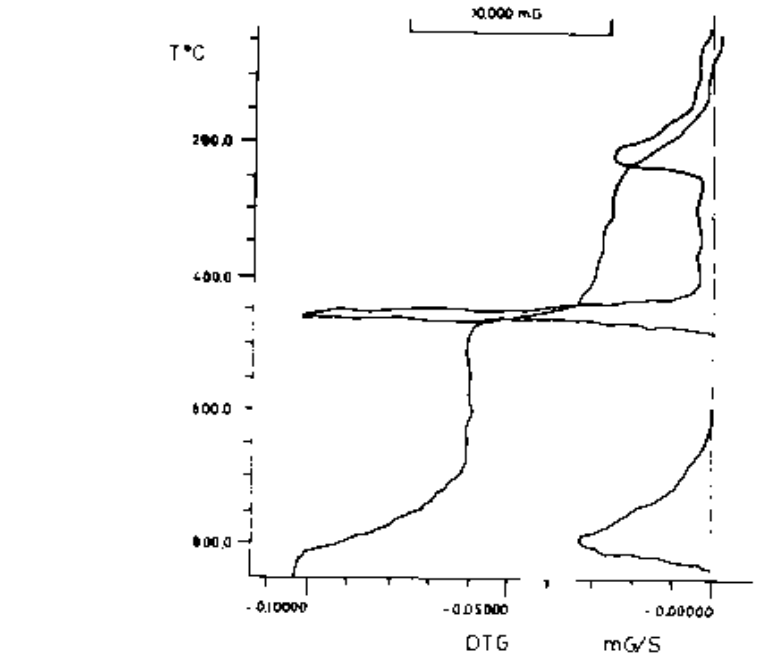
A la vista de todo ello, y debido a la grandiferencia de temperaturas a las que aparece los tres efectos mencionados, éstos se pueden utilizar para la determinación cualitativa y cuantitativa de weddellita y whewellita en un cálculo renal.

En la figura nº. 9, se representan los diagramas de T. G., D. T. G. y C. D. S. correspondientes al cálculo ARC que de acuerdo con las determinaciones anteriores, debe corresponder a una muestra de whewellita. En el diagrama de D. T. G. de esta muestra, se observan cinco efectos de pérdida de peso, de los cuales, el primero, por su forma y temperatura a la que aparece, se puede asignar fácilmente a agua absorbida por el cálculo durante su proceso de molturación. El resto de los efectos, centrados a 180 ºC, 340 ºC, 470 ºC y 735 ºC, se pueden asignar respectivamente, de acuerdo con la bibliografía; D'ASCENZO et al. (1983), BERENYI y

Fig. nº. 9.



DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO ARC



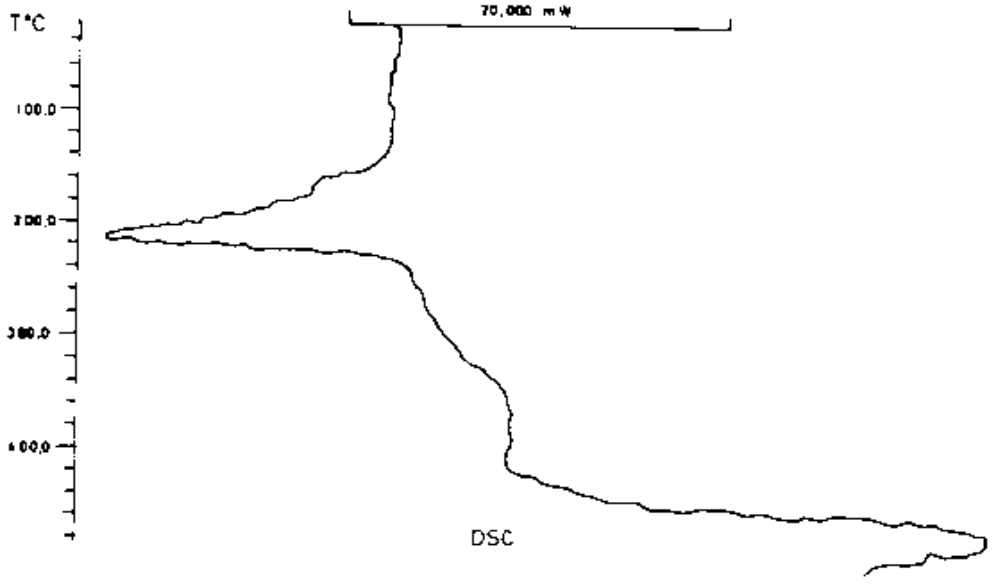


Fig. nº. 10

DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO IMM

LIPTAY (1971) y ROSE, G. A.; WOODFINE, C. (1976), a los cuatro procesos de pérdida de peso indicados. Al final del último efecto, la pérdida de peso acumulada corresponde al 22,41%, valor muy inferior al que cabría esperar de ser un cálculo de whewellita pura (61,64 %). Este hecho se podría justificar, suponiendo que dicho cálculo está formado por mezcla de whewellita y un so porte inerte hasta la temperatura de registro de los diagramas. El porcentaje de whewellita es del 36,35%. El soporte inerte indicado corresponde al componente apatito que no sufre proceso de descomposición alguna.

En la figura nº. 10, se representan los diagramas de T. G., D. T. G. y C. D. S. correspondientes al cálculo IMM, que debe corresponder a una muestra de whewellita, prácticamente pura, ya que en el diagrama de D. T. G., se observan tres efectos nítidos de pérdida de peso, centrados a 220 ºC, 460 ºC y 800 ºC, que se pueden asignar a los tres procesos que presenta la descomposición térmica del oxalato cálcico monohidrato. No obstante, en dicho diagrama se insinúa un leve efecto de pérdida de peso, que aparece a 350 ºC, aproximadamente, y que debe corresponder al efecto de matriz indicado. Las pérdidas de peso experimentales acumuladas correspondientes a cada uno de esos procesos son: 13,4 %, 33,9 % y 60,4 % respectivamente, las cuales están de acuerdo con las calculadas teóricamente para dichos

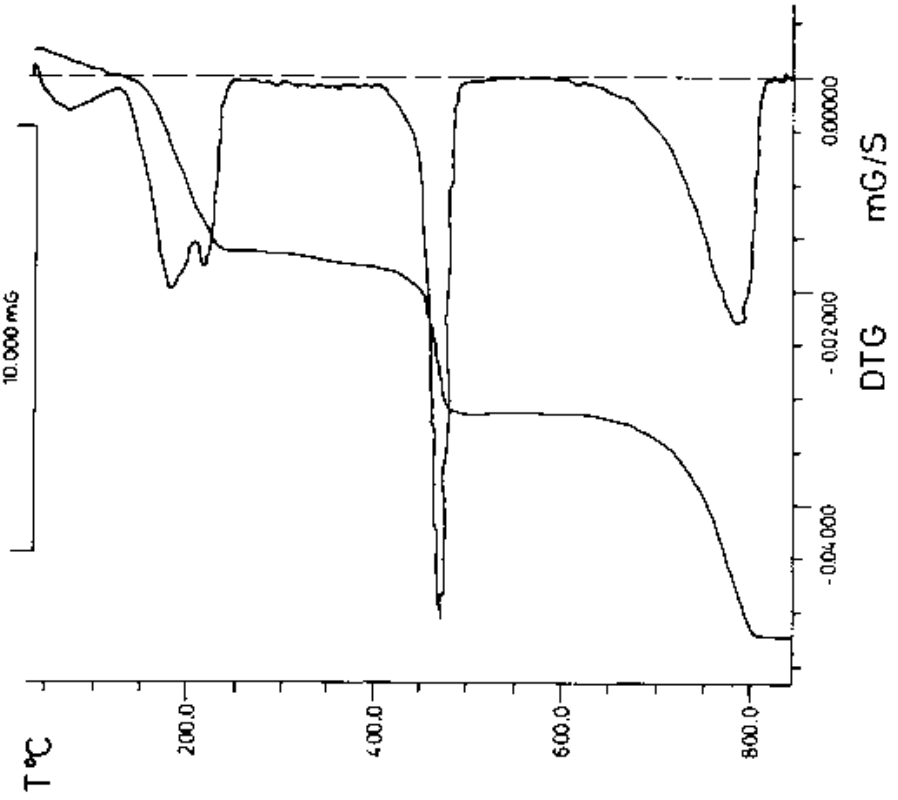
procesos: 12,33 % (-H_2O), 31,51 % (-H_2O y CO) y 61,65 % (-H_2O, CO y CO_2).

Por otra parte, en el diagrama de C. D. S. de la figura nº. 10, se observa un único efecto endotérmico centrado a 213,4 ºC, indicativo de que el cálculo estudiado está formado por whewellita, en la que debe haber una muy pequeña cantidad de weddellita, observable en el hombro existente en dicho pico. A partir del área del citado efecto endotérmico se ha calculado la energía necesaria para la deshidratación de la muestra y resultó ser de 31,1 K J/mol.

En las figuras n^{os}. 11 y 12, se representan los diagramas de T. G. y D. T. G. correspondientes a los cálculos JMJ y MDV, los cuales presentan tres efectos de pérdida de peso centrados a 190 ºC, 475 ºC y 800 ºC, que se pueden asignar a los procesos de deshidratación y pérdidas de CO y CO_2 respectivamente. Los valores de pérdida de peso encontrados para el proceso de deshidratación corresponden a 22,01 % y 22,11 %, respectivamente, los cuales son coincidentes, dentro de los límites de error del equipo de medida, con el valor teórico (21,95 %) determinado para la pérdida de las dos moléculas de agua presentes en el oxalato cálcico dihidrato.

Los diagramas de C. D. S. de ambos cálculos

Fig. nº. 11



DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO JMJ

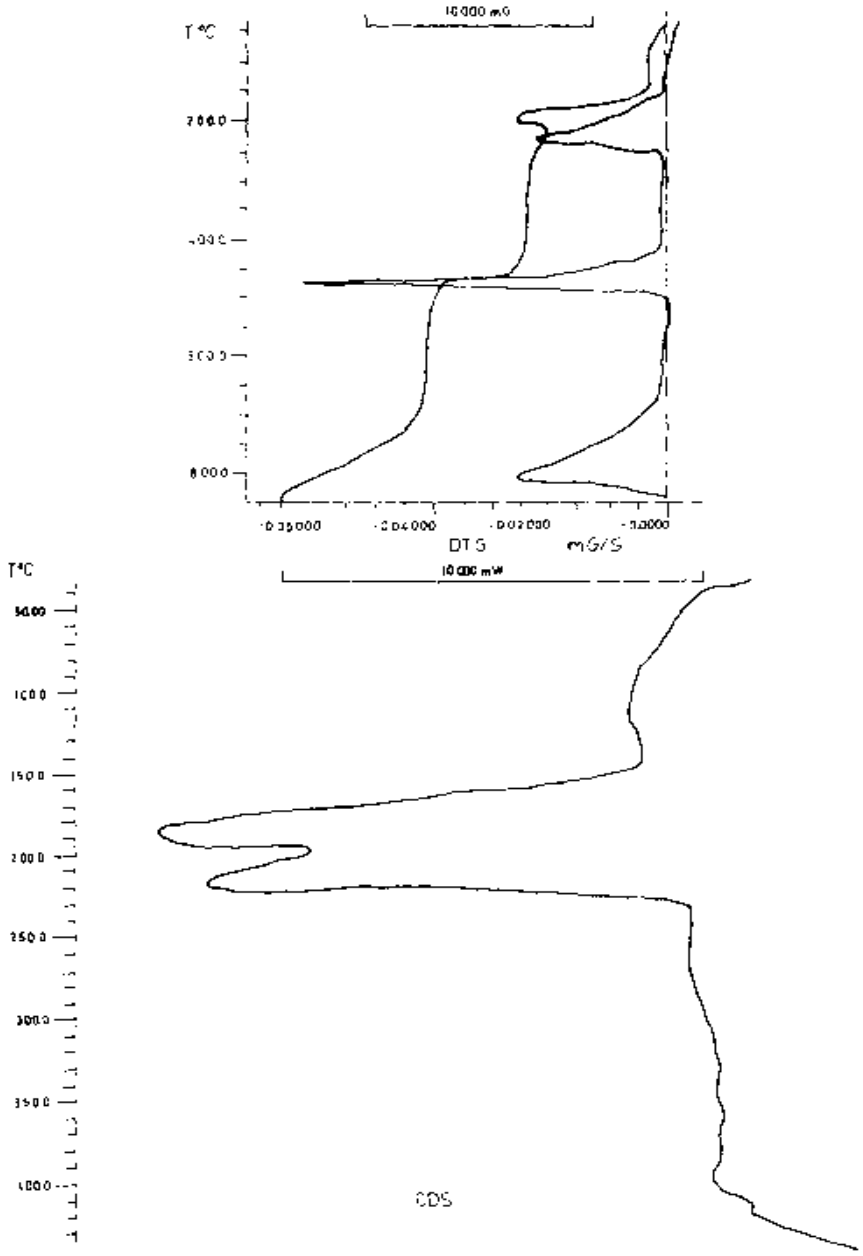


Fig. nº 12

DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO MDV

son iguales, por lo que sólo se ha recogido en la figura 12, a título de ejemplo el correspondiente a MDV.

En las figuras n os 13 a 17 aparecen recogidos los diagramas termogravimétricos de los cálculos renales correspondientes a FRA, CBM, GCM, ACC y FVA. En todos ellos se aprecian los efectos de deshidratación, eliminación de CO y CO_2 correspondientes a la descomposición térmica de oxalato.

A partir de las pérdidas de peso correspondientes al proceso de deshidratación, se ha establecido la composición de los citados cálculos, las cuales reflejamos en la tabla IX.

En las figuras n^{os}. 13, 14 y 17 se representan también, a título de ejemplos los diagramas de C. D. S. de algunos cálculos; en ellos se puede apreciar un efecto endotérmico centrado a 200 ºC, aproximadamente, y que corresponde al proceso de deshidratación. Dicho efecto es suma de otros dos no resueltos por el aparato, de cuya integración se calcula una energía del orden de 45-50 K J/mol. de agua. Este valor indica que las moléculas de agua están fuertemente retenidas en los oxalatos, probablemente mediante el lazo de hidrógeno.

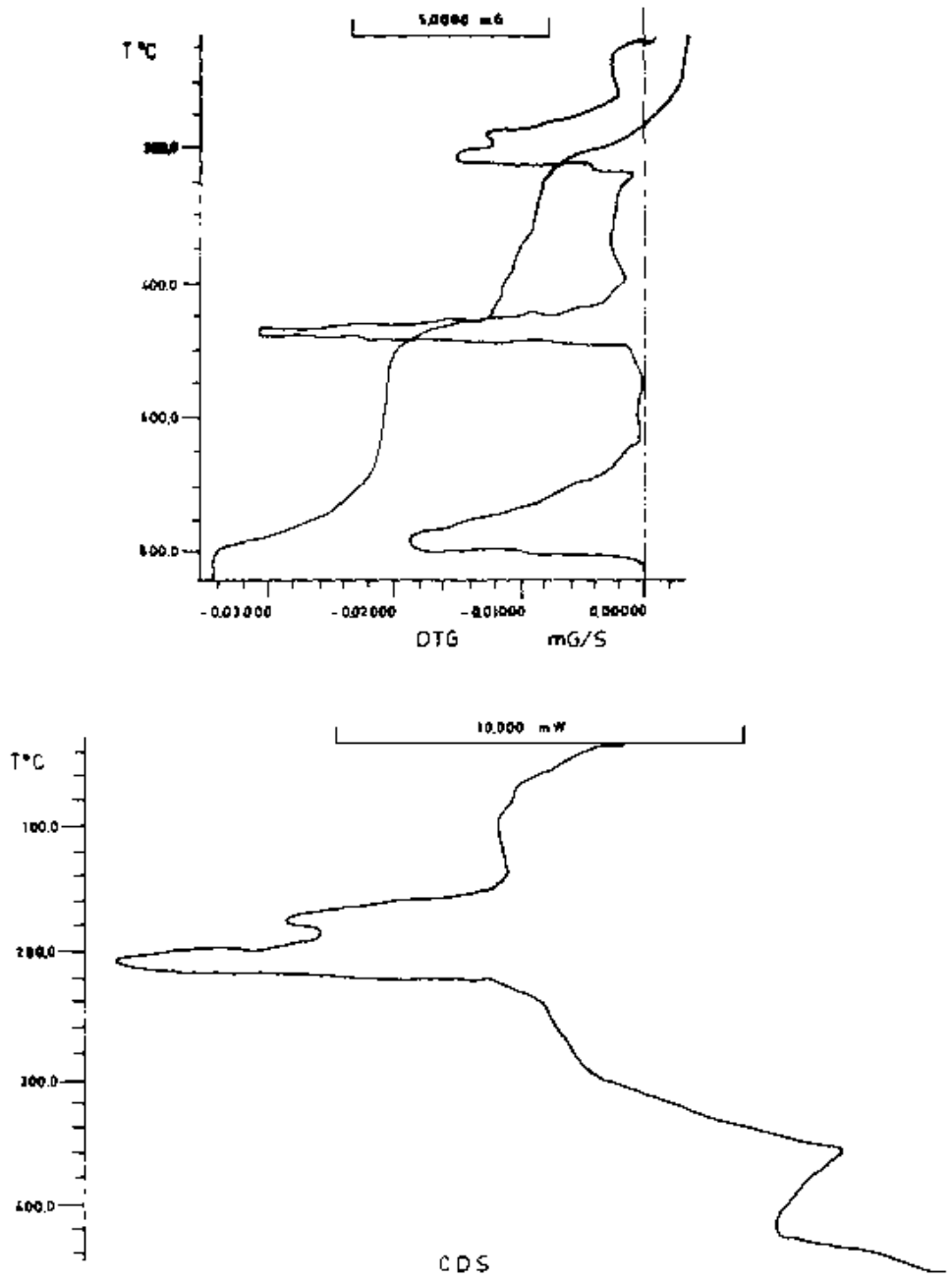


Fig. nº. 13

DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CALCULO FRA

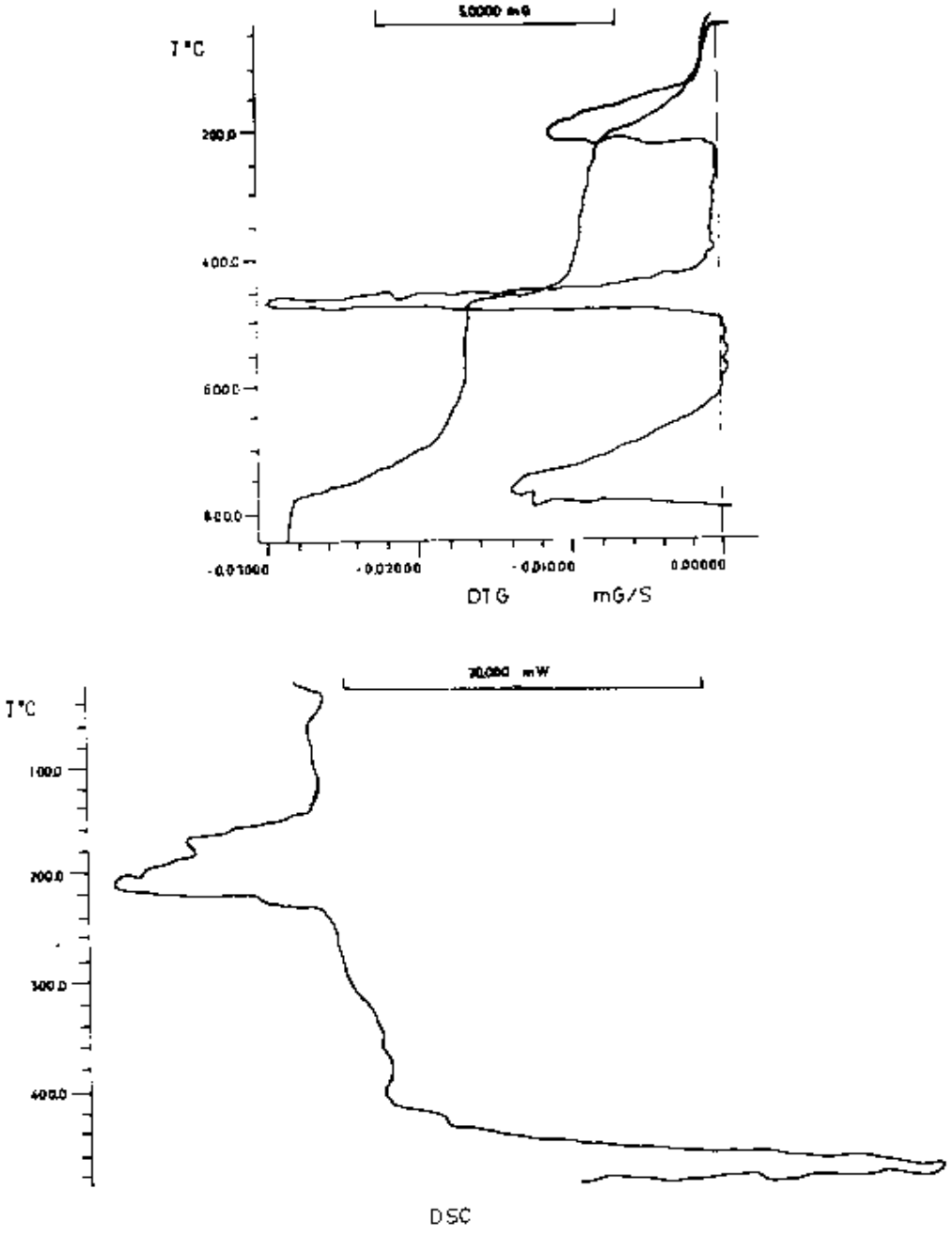
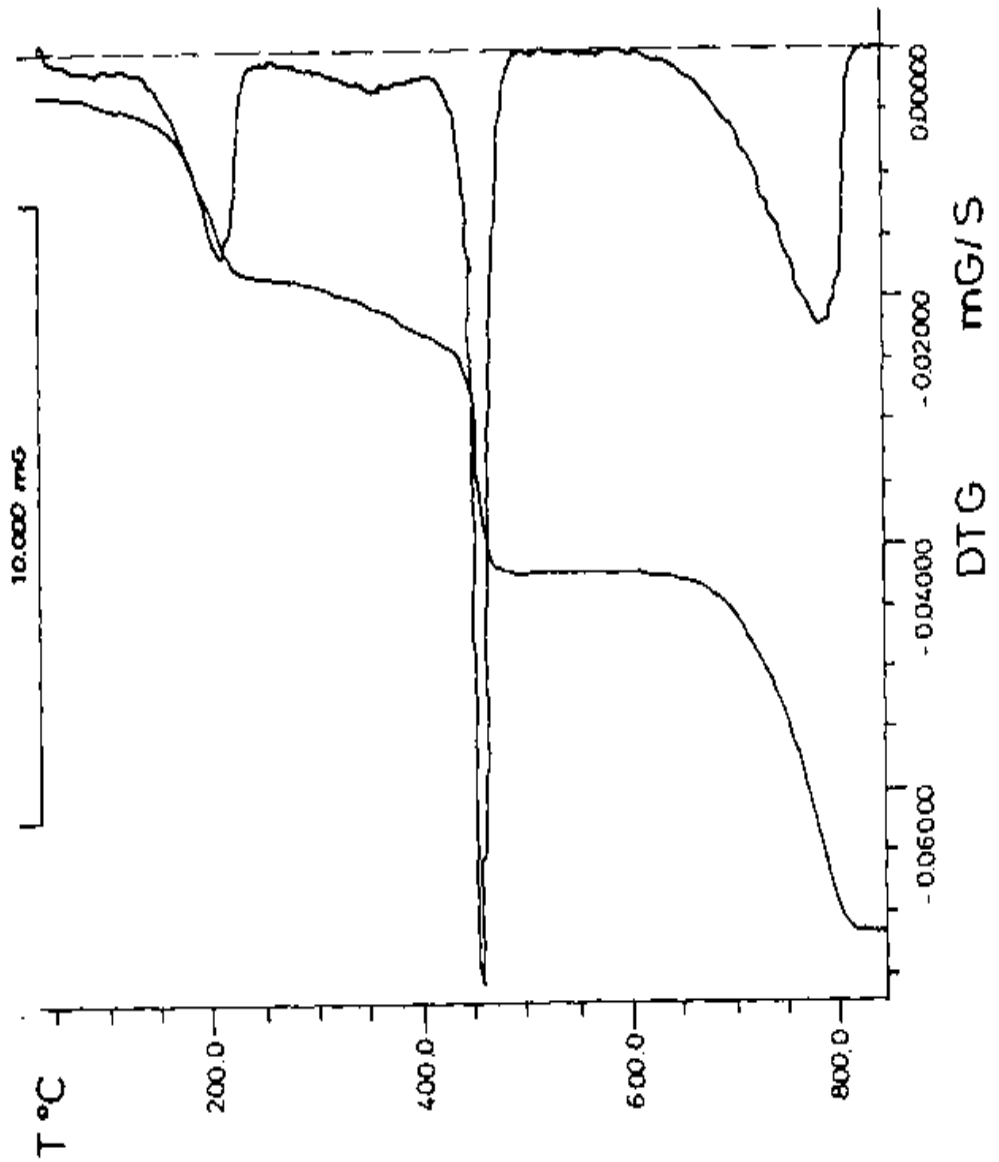


Fig. nº. 14

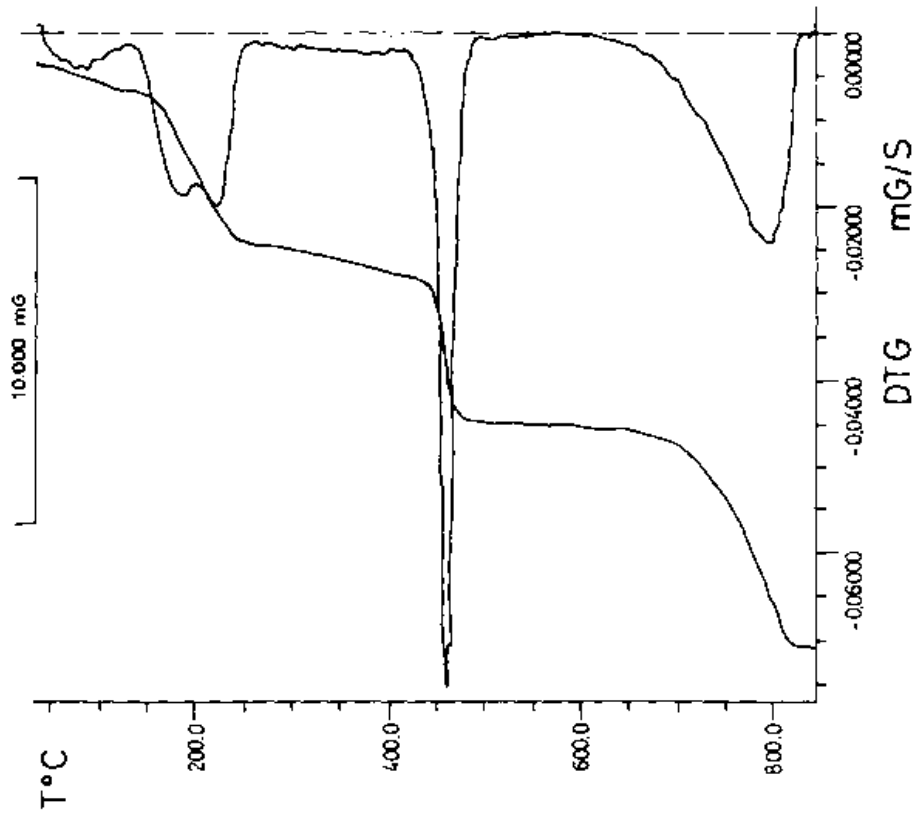
DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO CBM

Fig. nº. 15



DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO GCM

Fig. nº. 16



DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO ACC

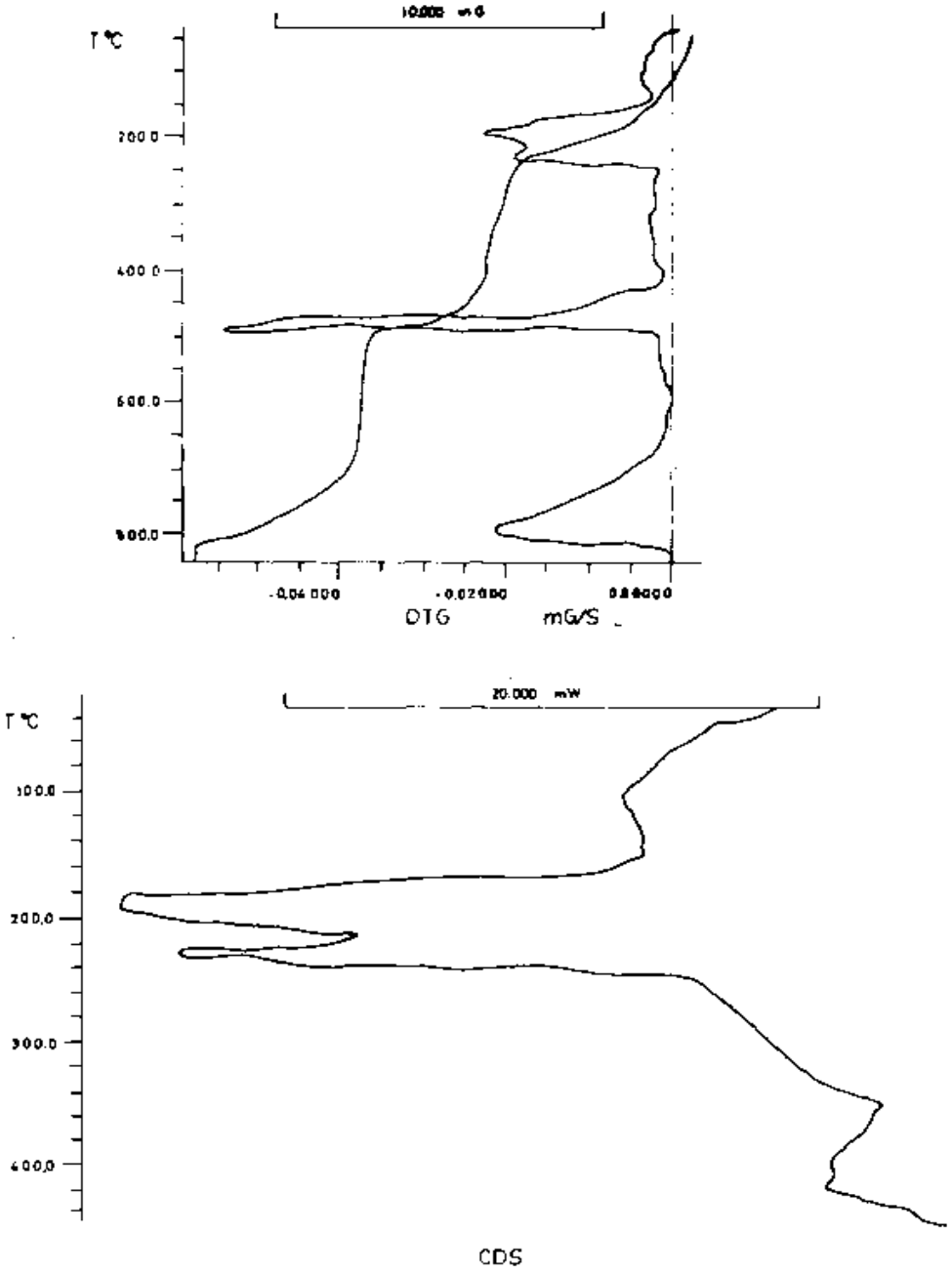


Fig. nº. 17

DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO FVA

TABLA IX

COMPOSICIÓN DE LOS CÁLCULOS FRA, CBM, GCM, ACC Y FVA

Cálculo	Intervalo(Tª.)	Pérdida de peso (%)	% Whewellita (en peso)	% Wheddellita (en peso)
F. R. A.	50-230	14,64	76	24
C. B. M.	50-230	17,39	47	53
G. C. M.	50-225	17,64	45	55
A. C. C.	50-250	18,13	40	60
F. V. A.	50-250	20,59	14	86

IV-2. COMPONENTES ÚRICOS

IV-2. COMPONENTES ÚRICOS EN LOS CÁLCULOS GÉNITO-URINARIOS.

La frecuencia con que aparecen los componentes úricos en los cálculos urinarios es difícil de precisar, ya que las estadísticas son realizadas con diferentes criterios. En España, las variaciones oscilan desde un 17,2 % para CIFUENTES DELATTE, L.; RAPADO, A.; ABEHSERA, A. (1972), a un 18,4 % para PINTO, B. (1977). Todos estos resultados son parciales y de dudosa significación, aunque sí está claro que los sujetos con gota los antecedentes litiásicos son importantes y la mayor parte es litiasis úrica.

El ácido úrico y los uratos están constituidos por una misma sustancia fundamental, la TRIOXIPURINA. En los cálculos, la trioxipurina más frecuente es la trioxipurina ácida o ácido úrico.

Así como en los cálculos de oxalato parece existir una correlación entre la morfología exterior y la disposición de los cristales, en el ácido úrico la estructura interior viene determinada por el tamaño de la concreción.

El color tampoco tiene una estrecha correlación con la estructura. Los cálculos de ácido úrico de formación reciente o eliminados en un espacio corto de tiempo son de color rojo anaranjado, ya sean de superficie

rugosa o lisa. En el transcurso del tiempo la cubierta superficial se transforma en gris rojiza y finalmente en gris.

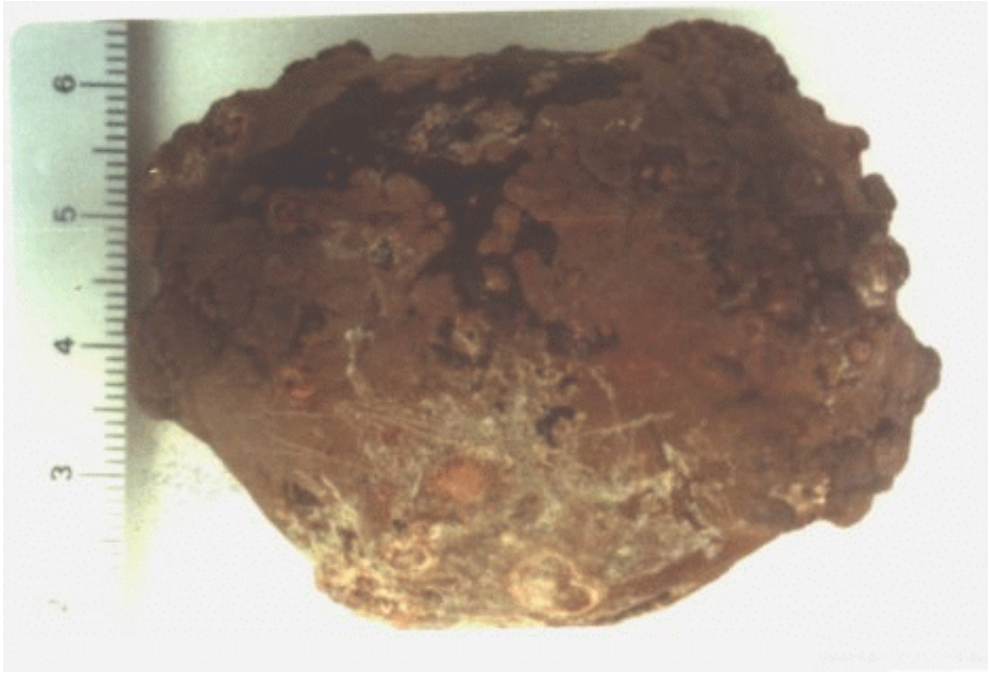
Vamos a estudiar las distintas variedades:

IV-2, 1. Cálculos constituidos fundamentalmente por Ácido Úrico Anhidro. Se presentan bien puros, es decir, ácido úrico anhidro como único constituyente, o bien en mezcla con otros componentes (ácido úrico dihidrato, oxalatos y excepcionalmente fosfatos). Cuando en un cálculo se presentan conjuntamente ácido úrico y fosfatos, se encuentran entonces en capas diferentes, ya que el ácido úrico cristaliza a un pH urinario ácido y la mayoría de los fosfatos lo hacen en pH alcalino.

En su estudio macroscópico, pueden presentarse en forma coraliforme, pero generalmente son esferoidales, ovalados o alargados, de color marrón oscuro, superficie lisa o con discretas irregularidades, y tamaño variable, como podemos apreciar en las fotografías n^{os}. 13, 14 y 15.

FOTOGRAFÍA Nº. 13.

Cálculo coraliforme de ácido úrico anhidro. Obsérvese las ramas correspondientes a los cálices y la parte central correspondiente a la pelvis renal.



FOTOGRAFÍA Nº. 14.

Cálculo de ácido úrico anhidro «gigante», de origen vesical y de 7,2 x 5,3 cm. en sus diámetros mayores.

FOTOGRAFÍA Nº. 15.

Conjunto de cinco cálculos de diversas formas de ácido úrico anhidro.

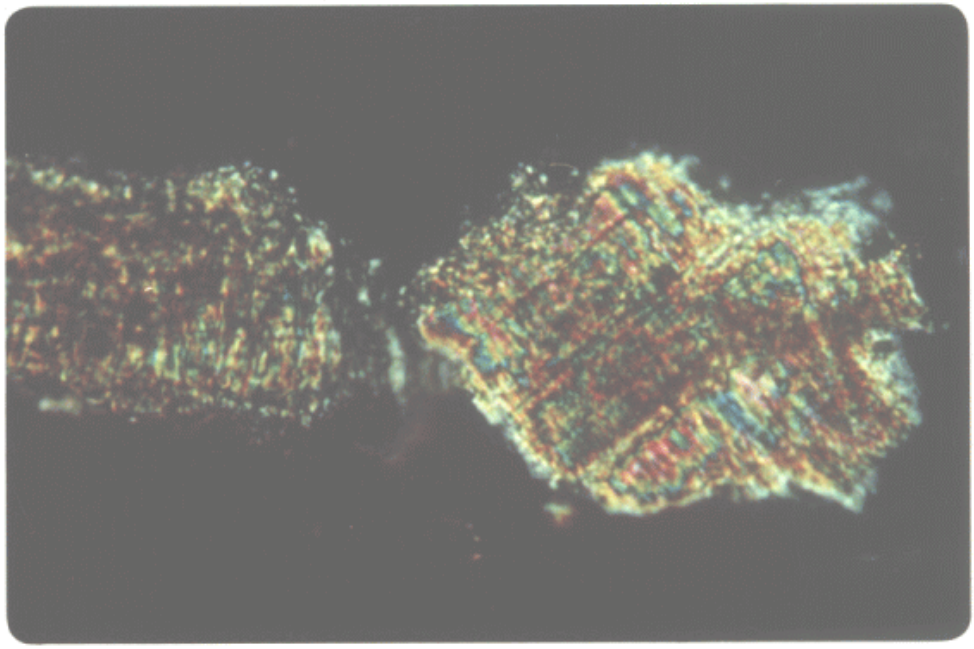
En las radiografías, un dato de gran valor en el campo médico, estos cálculos son transparentes a los Rayos X.

Al corte por un plano, medio, estos cálculos presentan una zona central o núcleo y varias capas concéntricas, de color algo más claro que la superficie, sobre alguna de las cuales se superponen a cúmulos de material amorfo más oscuros.

En el Análisis Óptico Diferencial, el color predominante es el blanco grisáceo o incoloro, pero a veces se presentan pardos debido a la matriz orgánica que frecuentemente les acompaña. La forma suele ser irregular, si bien en algún cálculo aparece con cierta tendencia a ser equidimensional.

El índice de refracción es muy elevado, lo mismo que la birrefringencia, por lo que se observan con colores de interferencia altos, lo cual favorece su fácil reconocimiento ya que destacan netamente de todos los demás cristales con la excepción de la whewellita y newberyta, pero se diferencia de ambos por sus colores más vivos y sus bandas más estrechas. Fotografía nº. 16.

Los cristales son biáxicos positivos, lo que se pone de manifiesto al observar su figura de interferencia apreciando que presentan un ángulo de los ejes ópticos de 85º.

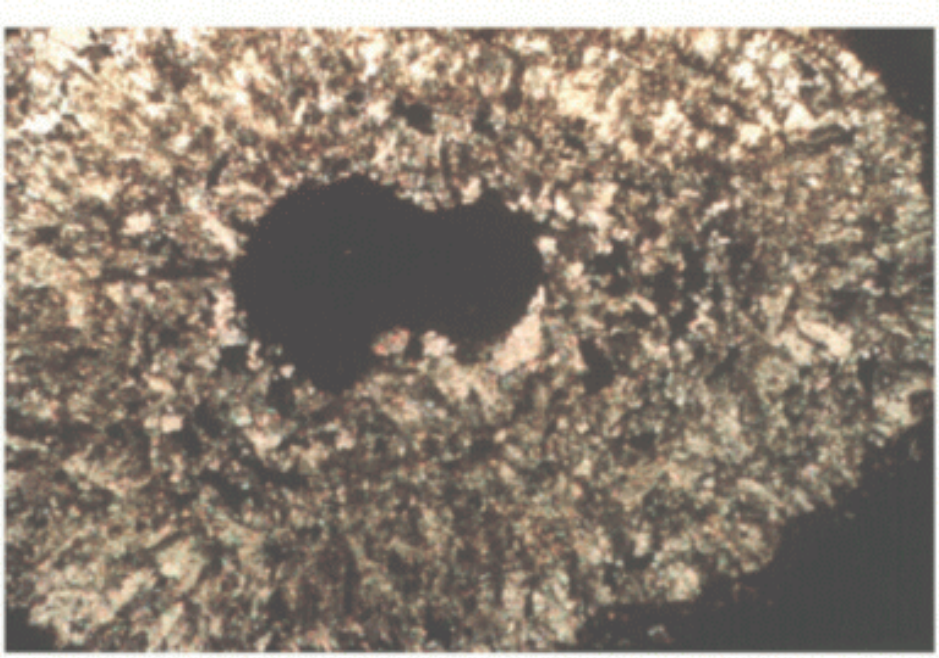


FOTOGRAFÍA Nº. 16.

Cálculo de ácido úrico anhidro al Análisis Óptico Diferencial, donde se pueden ver los colores típicos de interferencia de estos cálculos, así como las bandas estrechas que los constituyen. Nicolés cruzado. 160 X.

El estudio mediante la técnica de lámina delgada permite distinguir los diversos tipos de estructuras:

- Granuloporosa: Se caracteriza por presentar multitud de gránulos alternantes con grandes vacíos, en ocasiones acompañados por una gran oquedad central. Fotografía nº. 17.



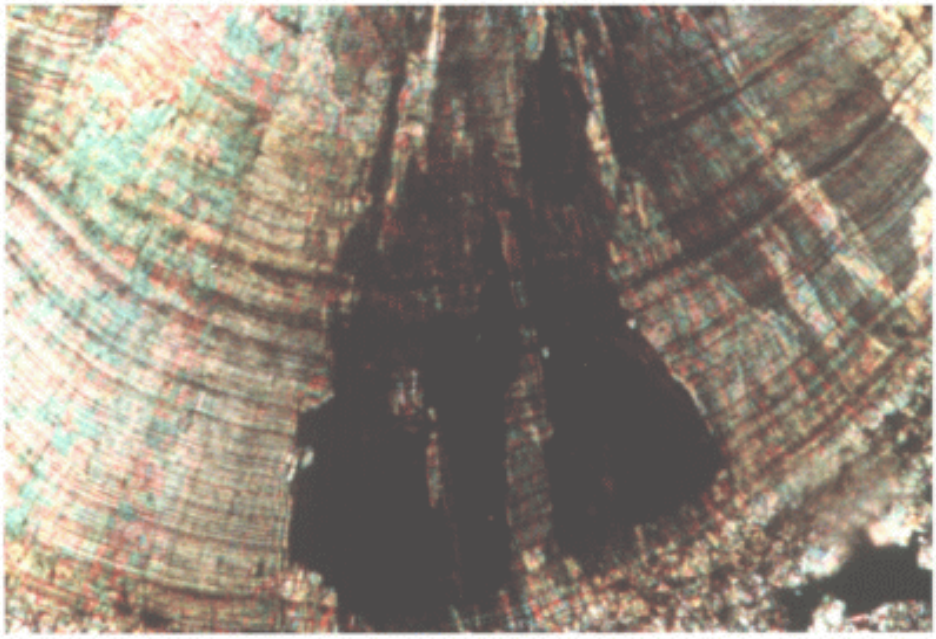
FOTOGRAFÍA Nº. 17.

Lámina delgada de cálculo de ácido úrico anhidro que presenta estructura granuloporosa.

Cada uno de los gránulos está formado por cristales tabulares o como prismas rómbicos agrupados, la mayor parte de los casos, irregularmente y en otros casos radialmente, excepcionalmente se presentan agrupados en roseta. Mezclados con estos gránulos existen depósitos de material amorfo de color parduzco. La birrefringencia de los cristales es grande y su orientación no es continua, lo cual sugiere que su origen ha podido ser un simple proceso de acrección.

- En empalizada: Constituido por capas concéntricas compactas de prismas rómbicos más o menos distorsionados y perfectamente adosados unos a otros. El tamaño de los prismas rómbicos aumenta desde el centro a la periferia, no transversalmente pero sí longitudinalmente. La disposición del material amorfo de color parduzco aumenta desde el centro a la periferia.

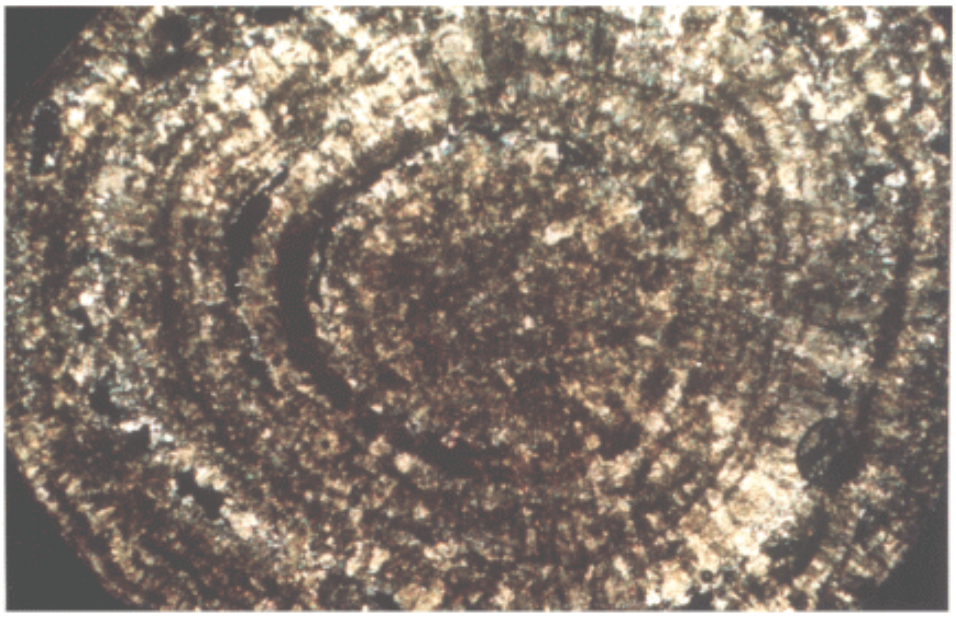
Al estudiar cada capa aisladamente se aprecia una orientación continua, esto es, que un prisma se pone en extinción y a continuación el siguiente y así sucesivamente. Fotografía nº. 18.



FOTOGRAFÍA Nº. 18.

Lámina delgada de un cálculo de ácido úrico anhidro que presenta estructura en empalizada.

- Mixta: Es la estructura de más frecuente presentación y corresponde a una combinación de las dos anteriores, situándose la estructura granuloporosa en el centro y la estructura en empalizada en la periferia. Fotografía nº. 19.



FOTOGRAFÍA Nº. 19.

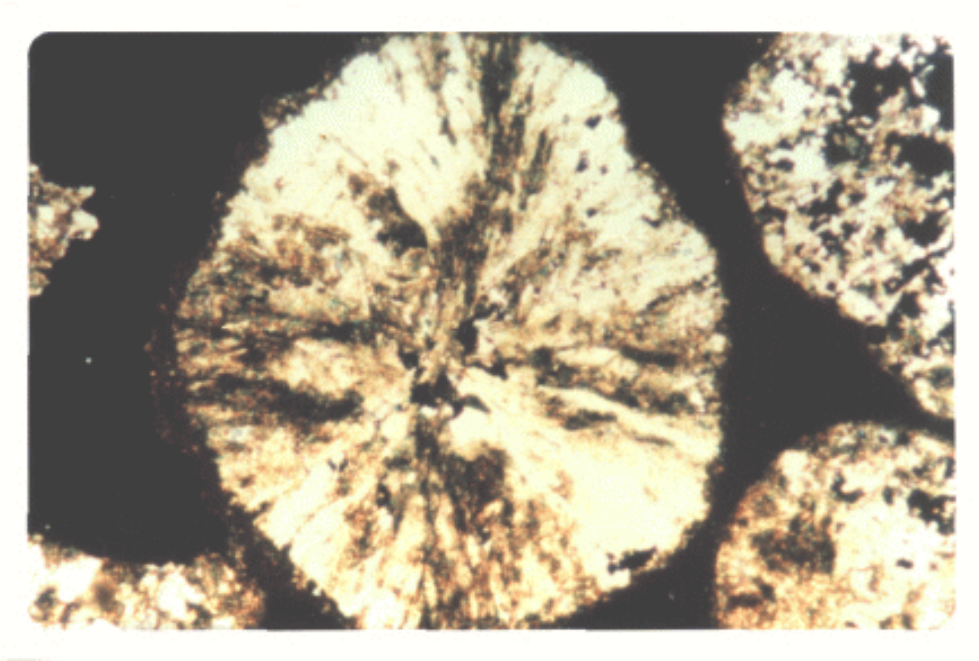
Lámina delgada de un cálculo de ácido úrico anhidro que presenta una estructura mixta.

La relación entre las dos estructuras es variable pero casi siempre es mayoritaria la granuloporosa, la proporción entre ambas varía aproximadamente de 1:1 a 5:1.

- Fibrosorradiada o en abanico: Presenta una disposición radial alrededor de un núcleo puntiforme, de manera que el tamaño de los cristales va aumentando transversalmente del núcleo a la periferia, existiendo un solo cristal radial.

En ocasiones, en superficie se presenta una capa delgada con estructura en empalizada.

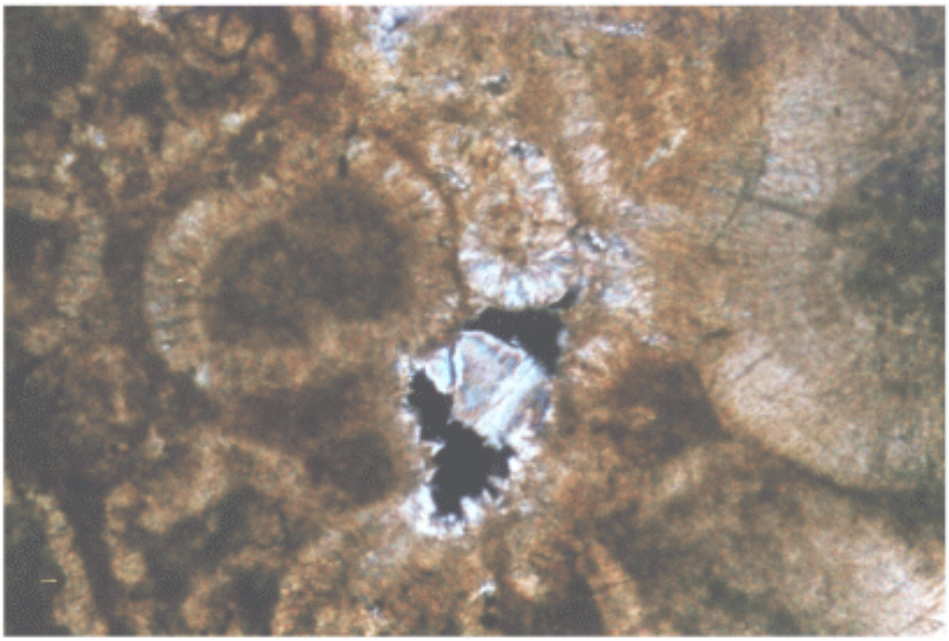
Esta estructura es menos frecuente que las anteriores. Fotografía nº. 20.



FOTOGRAFÍA Nº. 20.

Lámina delgada de cálculo de ácido úrico anhidro que presenta estructura en abanico.

- Glomerular: Se presenta como pequeñas esférulas o glomérulo, cada una de las cuales tiene una estructura interna indiferenciada y una forma generalmente irregular. Esta estructura es de rara presentación. Fotografía nº. 21.

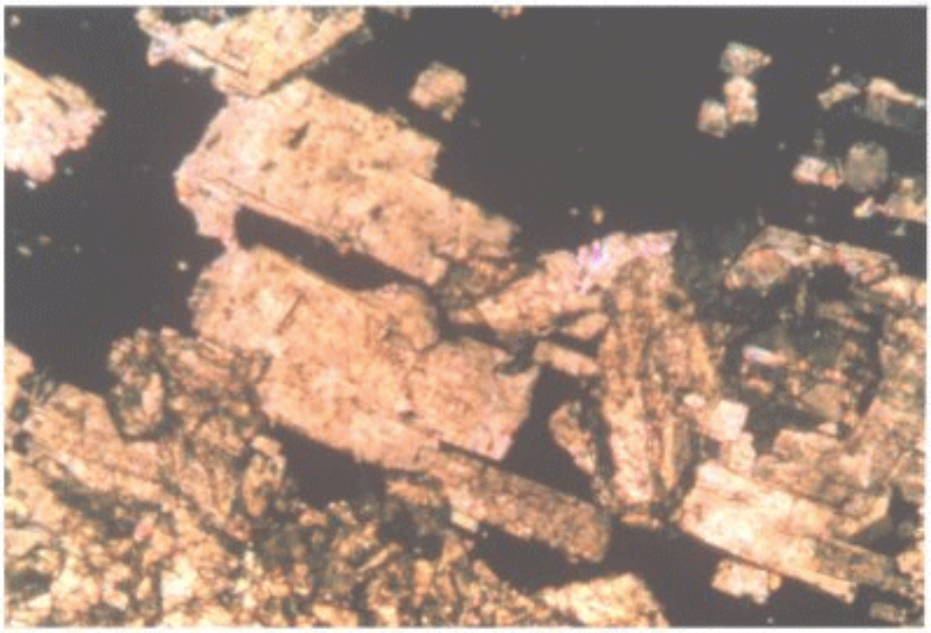


FOTOGRAFÍA Nº. 21.

Lámina delgada de cálculo de ácido úrico anhidro que presenta estructura glomerular.

- En tablones: Se presenta excepcionalmente. La estructura está formada por la asociación de cristales prismáticos de ácido úrico adosados unos a otros, de manera que, generalmente, no dejan huecos

transversales entre sí. Como resultado del acoplamiento en el sentido de mayor elongación si se encuentran huecos distribuidos irregularmente. Este tipo de estructura sólo se presenta en los cálculos prostáticos secundarios. Fotografía nº. 22.

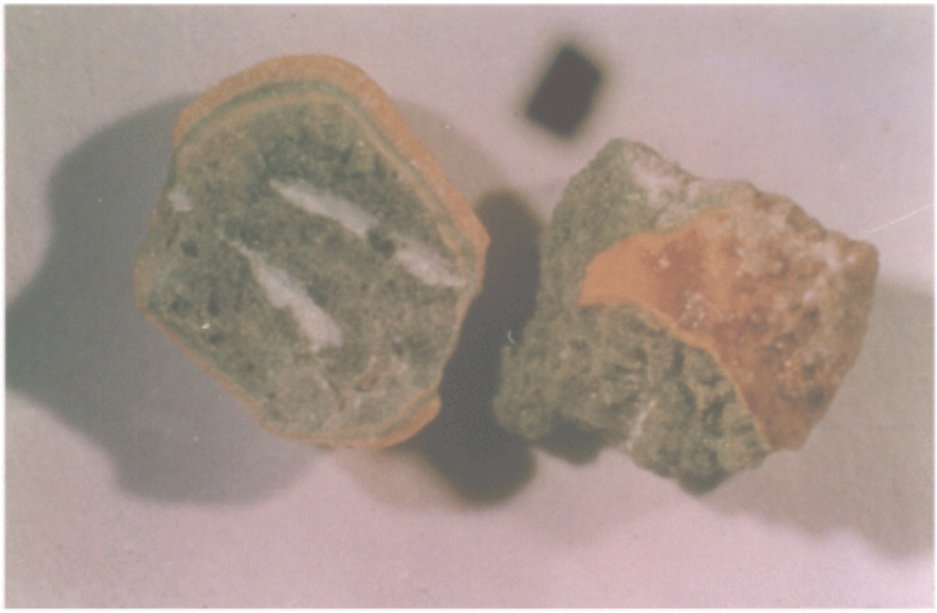


FOTOGRAFÍA Nº. 22.

Lámina delgada de cálculo de ácido úrico anhidro que presenta estructura en tablones.

IV-2, 2. El ácido úrico dihidrato, no constituye nunca un componente único de los cálculos, sino que generalmente se presenta mezclado en proporción minoritaria con cristales de ácido úrico anhidro y/o oxalatos (whewellita y weddellita).

En su estudio macroscópico, las características son idénticas a las descritas en los cálculos de ácido úrico anhidro, con la única característica diferencial que cuando adoptan sus cristales coloración verde, su mayor acumulo en algunas capas permite su identificación a simple vista en un corte del cálculo. Fotografía nº. 23.



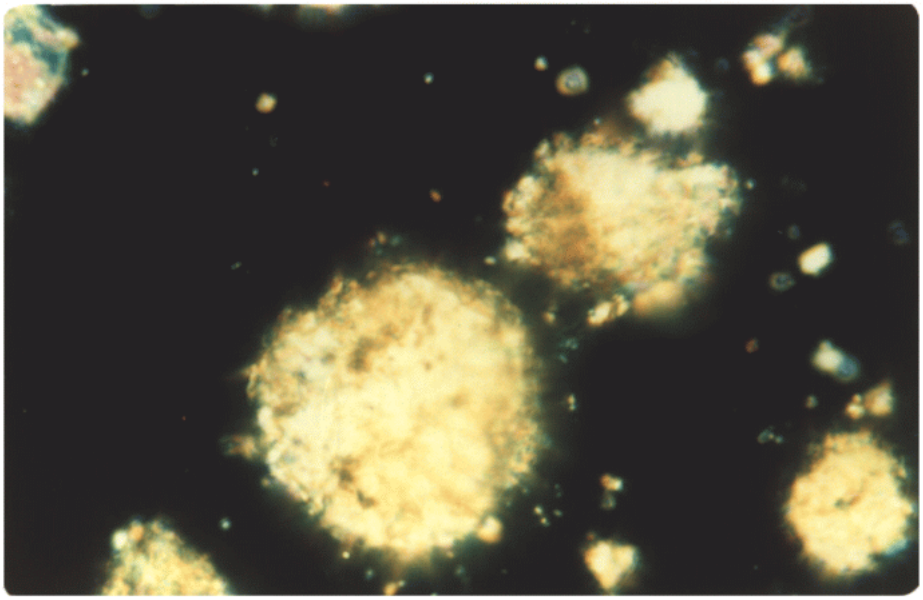
FOTOGRAFÍA Nº. 23.

Cálculo de ácido úrico dihidrato que muestra una característica de coloración verde.

En el Análisis Óptico Diferencial, su color es variable, ya que puede ser incoloro, amarillento verdoso, verde y ocasionalmente grisáceo. En general dominan los cristales incoloros y amarillo verdoso, pero cuando se presentan de color verde son muy típicos porque forman pequeñas bandas reconocibles a simple vista. Su relieve es alto, con un índice de refracción

del orden de 1,6. Presentan una gran birrefringencia, con colores de interferencia medios. Son biáxicos negativos y presentan un ángulo de los ejes ópticos del orden de 40 a 42 grados.

La forma de los cristales es irregular, pero existe una gran tendencia a las formas equidimensionales y en ocasiones tienen un aspecto cercano a la esfericidad. Fotografía nº. 24.

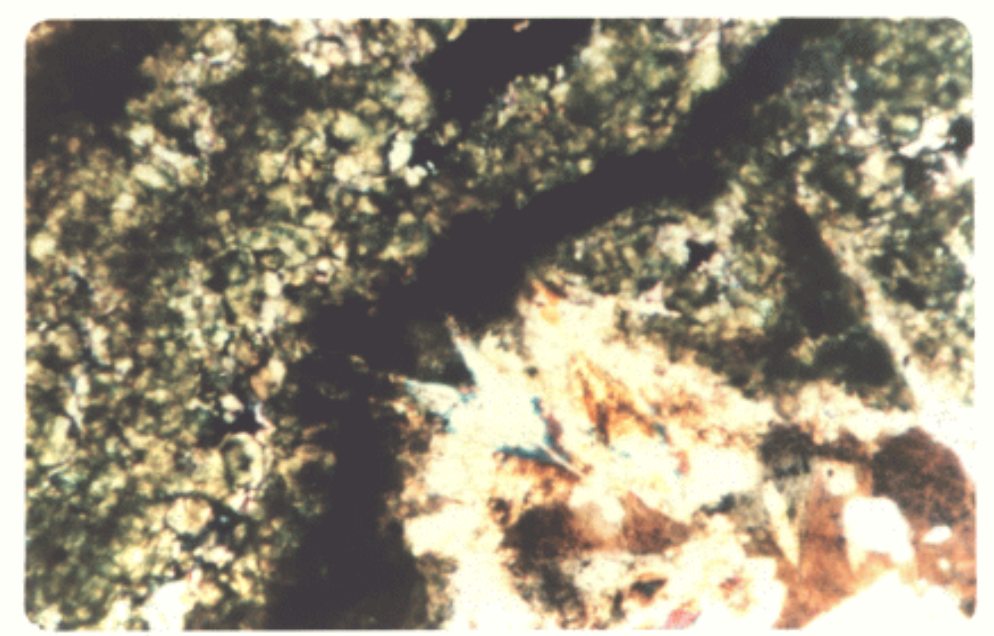


FOTOGRAFÍA Nº. 24.

Cristales de ácido úrico dihidrato con aspecto

cercano a la esfericidad. Nicolés cruzados. 160 X.

En el estudio por lámina delgada se presentan siempre juntos con otros cristales de ácido úrico anhidro u oxalatos, en forma granular, incoloro, amarillo verdoso, verdes grisáceos con tendencia equidimensional. En el núcleo se observan agrupado irregularmente, entremezclados con los cristales de ácido úrico an hidro, adoptando ambos una estructura granuloporosa. En la periferia puede presentarse de la misma forma que en el núcleo pero generalmente forma finas bandas de cristales escasamente empaquetados, intercalados con otros cristales. Fotografía nº. 25.



FOTOGRAFÍA Nº. 25.

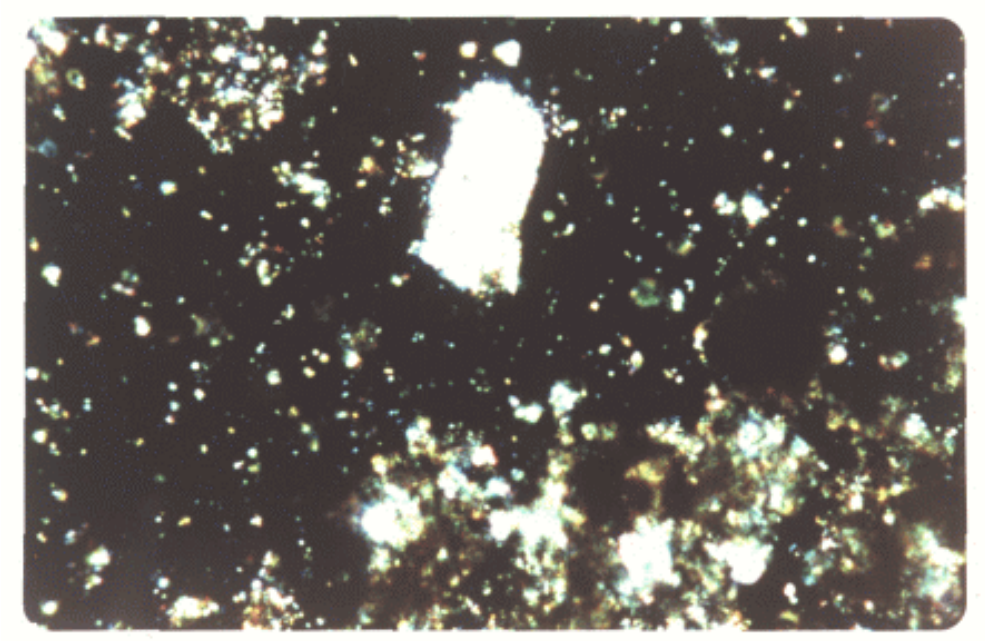
Lámina delgada en la que se observan cristales verdes de ácido úrico dihidrato junto con cristales piramidales de weddellita.

Los cálculos de ácido úrico anhidro, se han encontrado en dos formas, una con cristalización pseudoortorrómbica (forma I) y otra monoclínica (forma II) El ácido úrico dihidro puede transformarse en ácido úrico

anhidro de la forma I en presencia de vapor de agua y en la forma II cuando se almacena en desecador en presencia de gel de sílice o pentóxido de fósforo; así como por enfriamiento a 5-7 ºC y con humedad relativa del 25 %. La forma II del ácido úrico anhidro, obtenida sintéticamente es meta estable y cambia la forma I espontáneamente a temperatura ambiente.

IV-2, 3. El urato monosódico es otro componente de los cálculos urinarios, con frecuencia de presentación variable según los diversos autores, así RODRÍGUEZ REBOLLO, T. et al. (1982) lo encuentra en el 3,29 % de litiasis vesicales antiguas de adultos, en el 16,63 de litiasis vesicales modernas de adultos y en 6,03 de un total de 597 cálculos que contenían ácido úrico y/o uratos, SUTOR, D. J.; WOOLEY, S. E:; ILLINGWORTH, J. J. (1974) en el 0,57 % y HESSE et al. (1976) en el 0,04 %.

En el estudio con Análisis Óptico Diferencial, la utilización de los nicolés cruzados hacen que adopten una coloración blanco-grisácea, distinguiéndose muy bien sus cristales de los de ácido úrico y urato amónico por su morfología y agrupación, así como por su índice de refracción que es muy elevado, del orden de 1,75. Fotografía nº. 26.



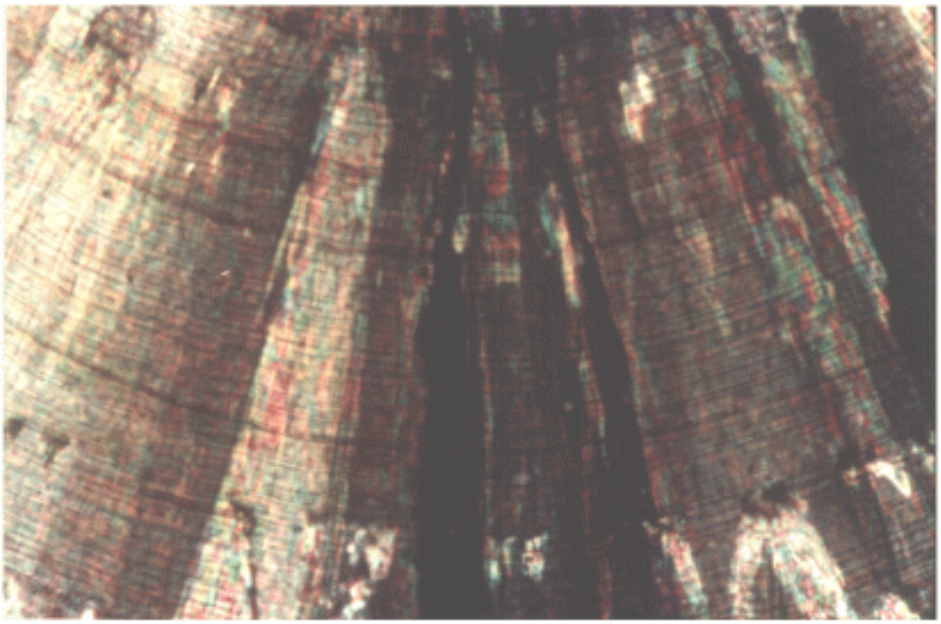
FOTOGRAFÍA Nº. 26.

Estudio Microscópico Diferencial en el cual se aprecia un cristal con Nicolés cruzados con lo cual adopta un color blanco. 64 X.

Sus cristales son biáxicos negativos con ángulo de los ejes ópticos de 17 grados.

En estudio por lámina delgada, adoptan una estructura en «escobilla o abanico». Cuando se dispone

en capas puede dar una imagen «flamígera». Cuando constituye la totalidad del cálculo puede dar una imagen «Fibrosorradiada o en sol radiante». Se observa en los cálculos como componente único, pero más frecuentemente forma capas entremezcladas con otros componentes (ácido úrico, uratos, oxalatos o estruvita). En el núcleo del cálculo sus cristales pueden formar masas irregularmente dispuestas, con estructura en abanico. Fotografía nº. 27.



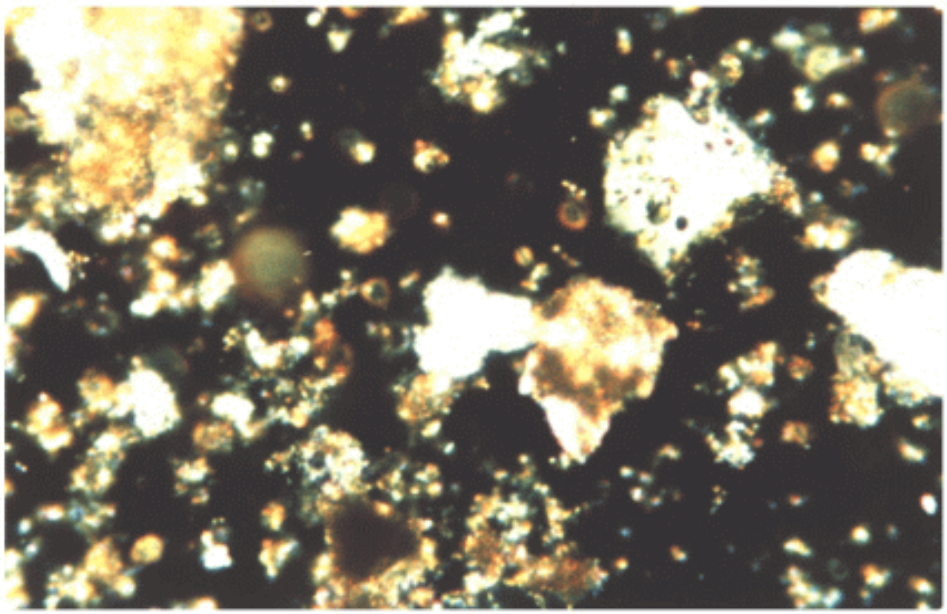
FOTOGRAFÍA Nº 27.

Lámina delgada de cristal de urato monosódico con estructura flamígera.

IV-2, 4. El urato amónico tiene una frecuencia de presentación como componente de los cálculos, variable según los diversos autores, así RODRÍGUEZ REBOLLO, T. et al. (1982) lo encuentra en el 50,55 % de cálculos vesicales

modernos de adultos, LAGERGREN, C. (1956) en el0,2 % de 460 cálculos analizados y SUTOR, D. J.; WOOLEY y S.E.; ILLINGWORTH, J. J. (1974) en el 12-68 % en su análisis de 156 y 139 cálculos respectivamente estudiados en países en vías de desarrollo.

En el Análisis Óptico Diferencial se aprecia coloración parduzca o amarillo parduzca e incluso amarilla con nicolés cruzado, índice de refracción medio del orden de 1,5 y hábito en aguja. Fotografía nº. 28.



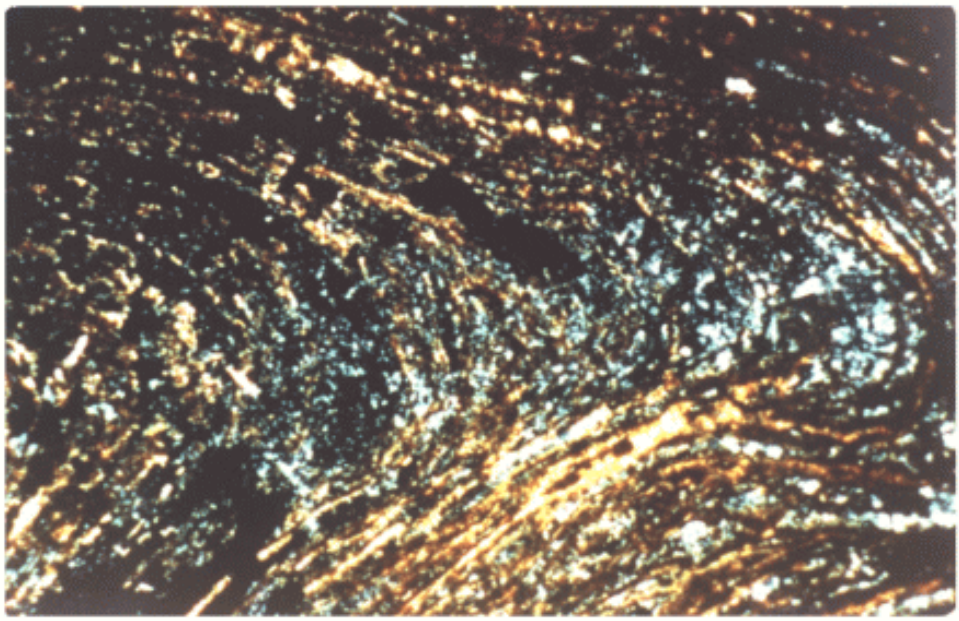
FOTOGRAFÍA Nº. 28.

Estudio microscópico diferencial en el cual se aprecian unos cristales parduzcos de Urato amónico entremezclados con otros blanquecinos correspondientes a Estruvita. Nicolés cruzados. 64 X.

Sus cristales son biáxico-negativos con ángulo de los ejes ópticos de 34 grados.

Con la utilización de la lámina delgada se presentan formando tres tipos de estructuras:

- En masas criptocristalinas, con formas irregulares o dispuestas en capas concéntricas. Fotografía nº. 29.

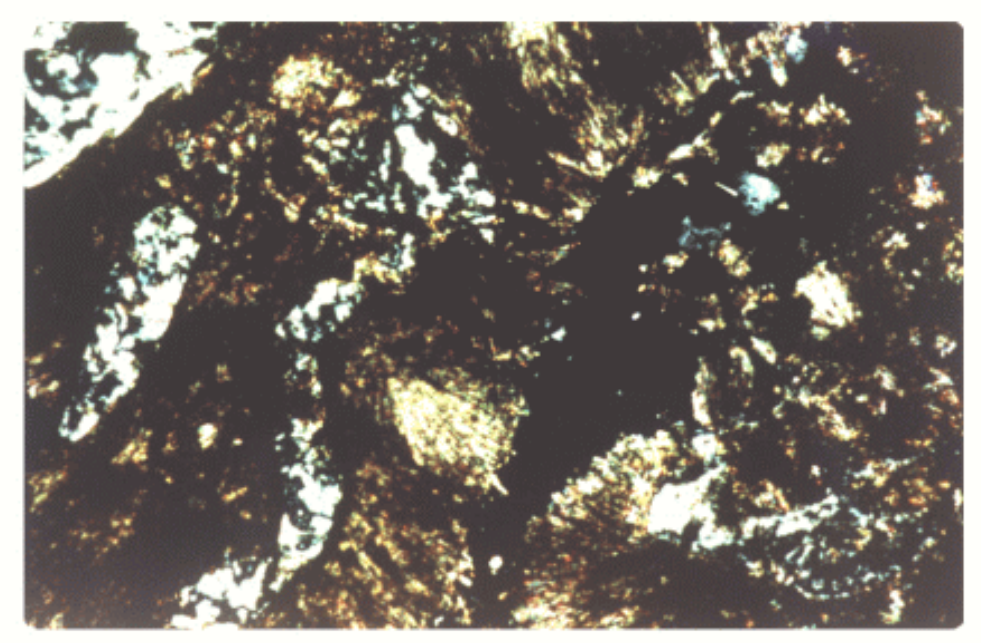


FOTOGRAFÍA Nº. 29.

Lámina delgada que muestra una visión parcial constituida fundamentalmente de finas bandas intercaladas de Estruvita (blanco-grisáceo) y Urato Amónico

con estructura «Criptocristalina». Nicolés cruzados. 10 X.

- Pequeños acumulos de cristales en «aguja o escobilla», entremezclados irregularmente con otros componentes. Fotografía nº. 30.

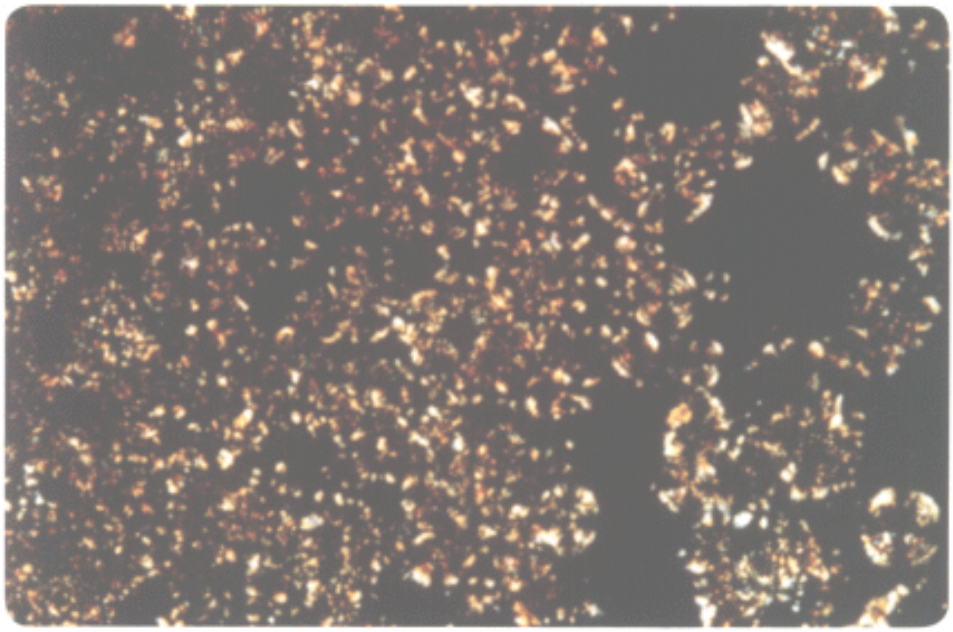


FOTOGRAFÍA Nº. 30.

Láminas delgadas en las que se aprecia un predominio de cristales de Urato Monosódico con estructura en «abanico o escobilla» y regularmente intercalados con cristales irregulares de Estruvita (de color blanco-grisáceo). Nicolés cruzados. 40 X.

- Múltiples «formaciones esferoidales o glomerulares» de diámetro pequeño. Todos los glomérulos

presentan entre los nicolés cruzados la llamada cruz axial, que indica que se ha originado «in situ» por neoformación a partir de los componentes solubles y la forma de agruparse unas con otras sugiera un crecimiento epitáxico. Fotografía nº. 31.



FOTOGRAFÍA Nº. 31.

Cristales de Urato Amónico adoptando diversos tipos de estructuras (aglomerado, en abanico y de masas criptocristalinas), en el extremo inferior

izquierdo se aprecian unos cristales de Weddellita. Nicolés cruzados. 100 X.

La primera estructura se encuentra entremezclada con cristales de estruvita, newberyta y carbonato apatito, así como con el ácido úrico o uratos y oxalatos.

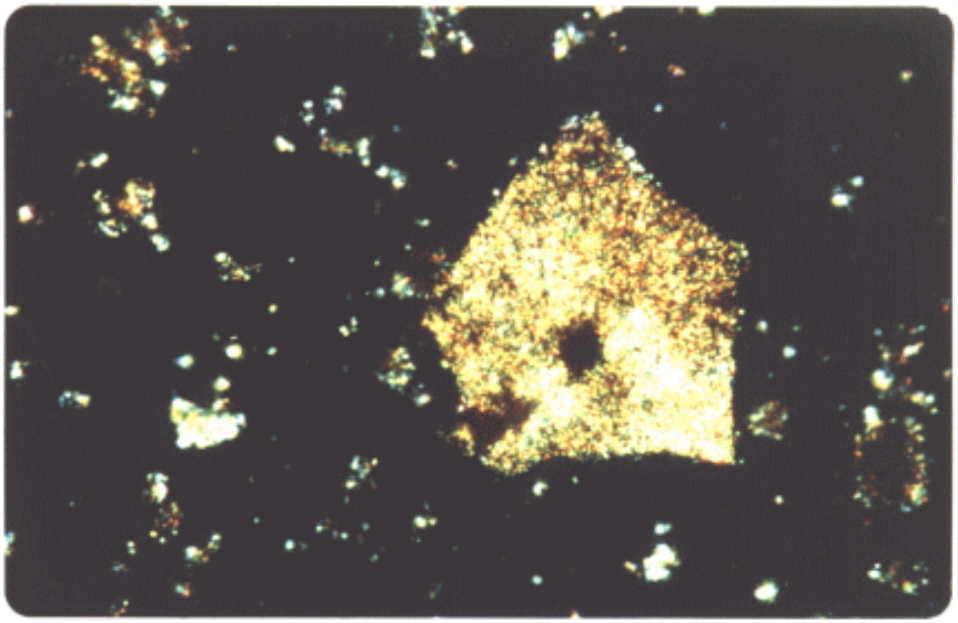
La tercera estructura usualmente se presenta bien sola o asociada al ácido úrico o uratos y oxalatos. Hay que hacer notar que esta estructura puede descomponerse en cuadrantes o cristales aislados, que podrían entonces tomar una morfología de «escobilla o aguja» y también que en un mismo cálculo pueden apreciarse las tres estructuras conjuntamente.

La segunda estructura se asocia indistintamente a cualquiera de las otras dos.

IV-2, 5. El urato monopotásico fue mencionado como constituyente litiásico por PRIEN, E. L.; FRONDEL, C. (1947) y HERRING, L. C. (1962), pero no dan las características cristalográficas de este componente, hasta que MEDINA, J. A.; CIFUENTES DELATTE, L. (1981) lo descubren mediante Microscopía Electrónica de Barrido y EDAX RODRÍGUEZ REBOLLO, T. et al. (1982) lo encuentra

una proporción del 4,35 %, de una serie de 597 cálculos que contenían ácido úrico y/o uratos, aunque usualmente en proporciones muy minoritarias, mezclado con otros componentes, de manera que su identificación puede escaparse con métodos no ópticos.

En el Análisis Óptico Diferencial adquieren una coloración amarillenta con nicolés cruzados y una gran birrefringencia. Fotografía nº. 32.



FOTOGRAFÍA Nº. 32.

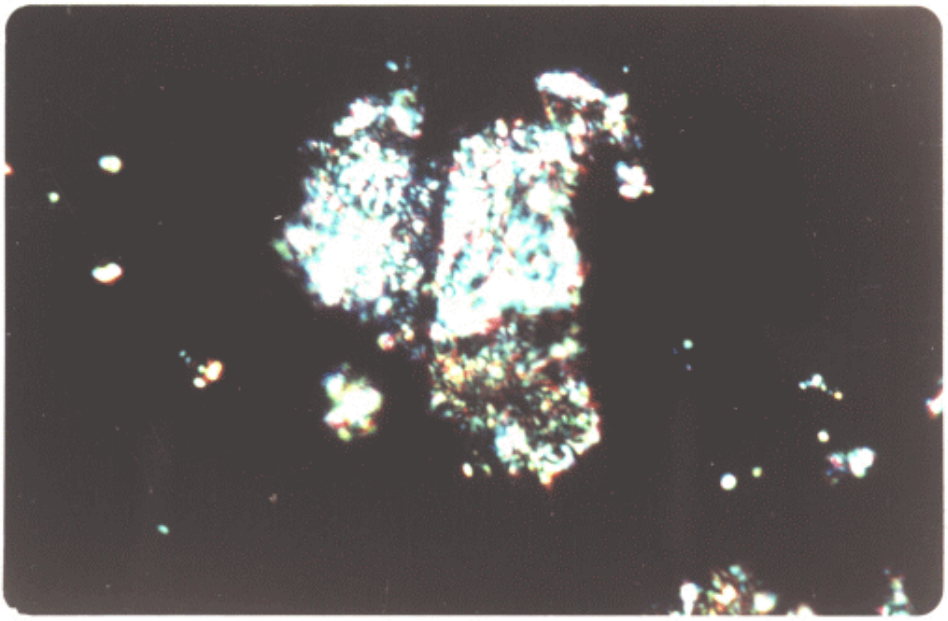
Estudio microscópico diferencial en el que se aprecia un cristal aislado de Urato Monopotásico en el centro. Nicolés cruzados. 64 X.

En su estudio con lámina delgada, los cristales se presentan de pequeño tamaño y forman masas entremezcladas regularmente con otros componentes (ácido úrico, uratos y oxalatos) o dispuestas en finas bandas concéntricas que separan capas más gruesas de las

sustancias antes mencionadas.

IV-2, 6. El urato cálcico, afirma HERRING, L. C. (1962) haberlo descubierto en su serie de 10.000 cálculos urinarios analizados. RODRÍGUEZ REBOLLO, T. et al. (1982) lo encuentra en el 4,35 % de una serie de 597 cálculos que contenían ácido úrico y/o uratos.

En el Análisis Óptico Diferencial presenta un aspecto y un color rojo fuerte en nicolés cruzadosen señal de su altísima birrefringencia que hace destacar mucho estos cristales de los de ácido úrico anhidro o de los otros uratos que frecuentemente le acompaña. Fotografía nº. 33.



FOTOGRAFÍA Nº. 33.

Estudio microscópico diferencial en el cual se aprecian unos cristales de Diurato Monocálcico con sus fuertes colores de interferencia. Nicolés cruzados. 64 X.

Con el análisis de lámina delgada se observa

cómo pequeños acúmulos que destacan por sus colores fuertes de interferencia, agrupados irregularmente, entremezclados con cristales de ácido úrico, uratos u oxalatos. Su proporción suele ser muy inferior al de los otros componentes, oscilando entre un 0 a un 5 % sobrepasando rara vez este último porcentaje.

IV-2, 7. Además de estos uratos, hay otros formados por otra variedad de cationes, pero no están todavía suficientemente estudiados.

IV-2, 8. MÉTODOS TÉRMICOS

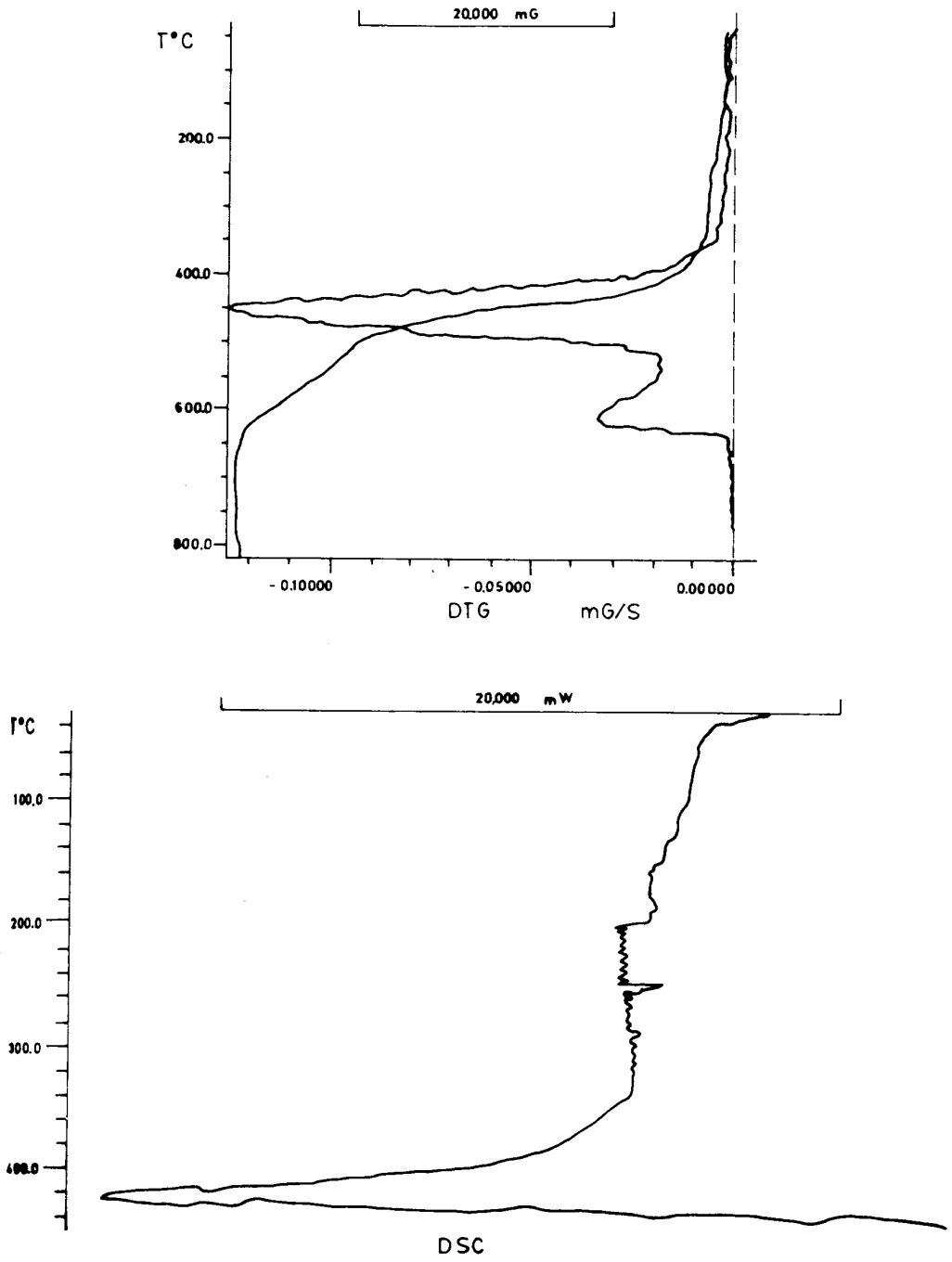
El ácido úrico (2, 4, 8 trioxo purina) en su forma anhidra, o sus sales sódicas, cálcicas o amónicas son componentes habituales en muchos cálculos renales. Los diagramas termogravimétricos de estos compuestos aparecen descritos en la bibliografía, BERENYI y LIPTAY (1971) y D'ASCENZO et al. (1983) y presenta uninmenso efecto de pérdida de peso en dos etapas solapa das en el intervalo de temperatura comprendido entre 380 y 590 ºC, en el que se produce la degradación piro lítica total del anillo purínico. Este comportamiento es típico de los derivados de la xantina, según se ha podido comprobar a partir de estudios termoanalíticos recientes llevados a cabo en esta universidad, SALAS PEREGRÍN, J. M. et al. (1983 y 1984).

En las sales del ácido úrico, además del efecto anteriormente citado se pueden presentar otros a temperaturas normalmente inferiores a 200º C, que se deben a procesos de deshidratación o de descomposición del ión amonio.

En las figuras n^{os}. 18 al 23, se recogen los diagramas termogravimétricos de seis cálculos renales correspondientes a JRC, LAC, RM, JRC (a y b) y MOA.

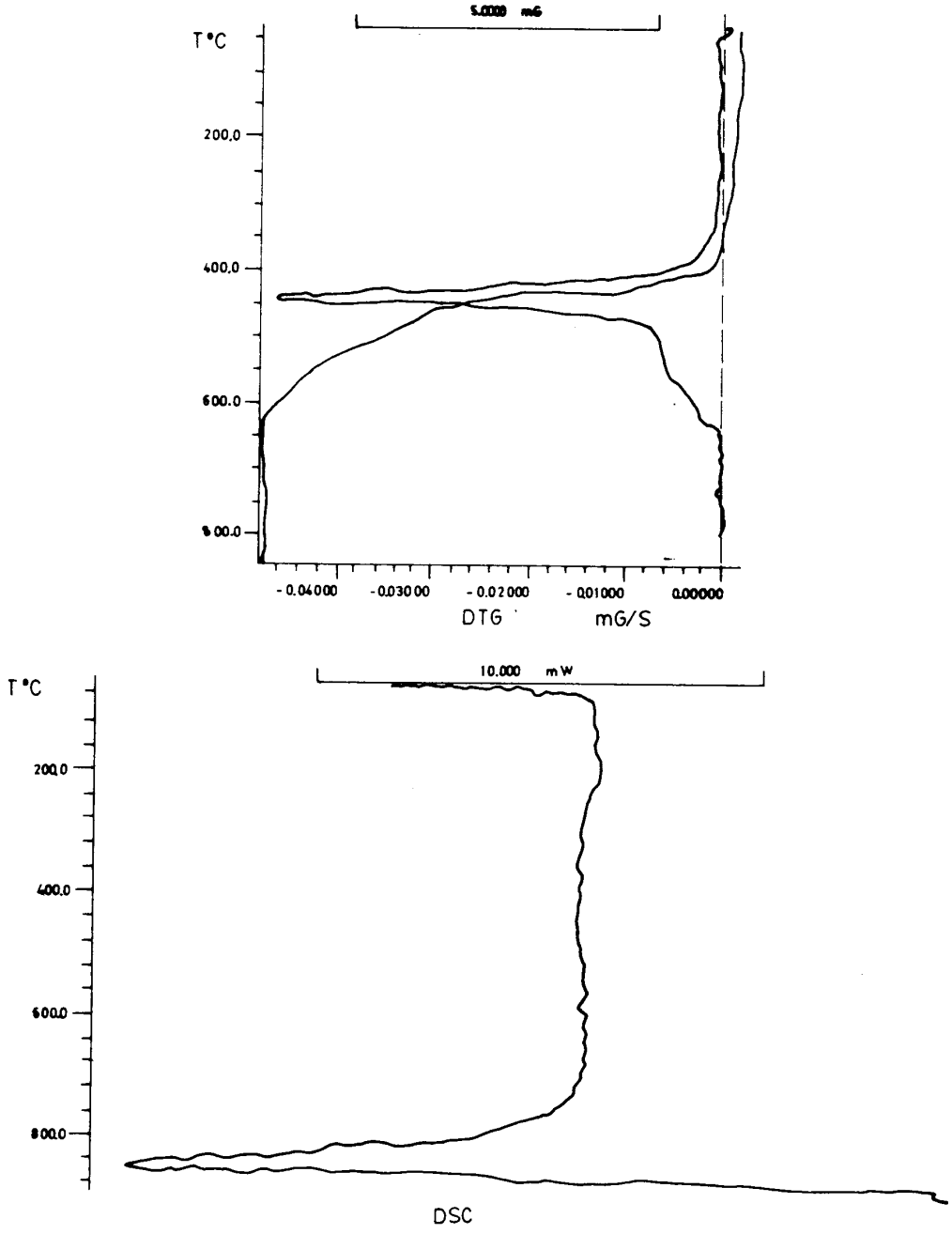
Los diagramas presentan en el intervalo de

Fig. nº. 18



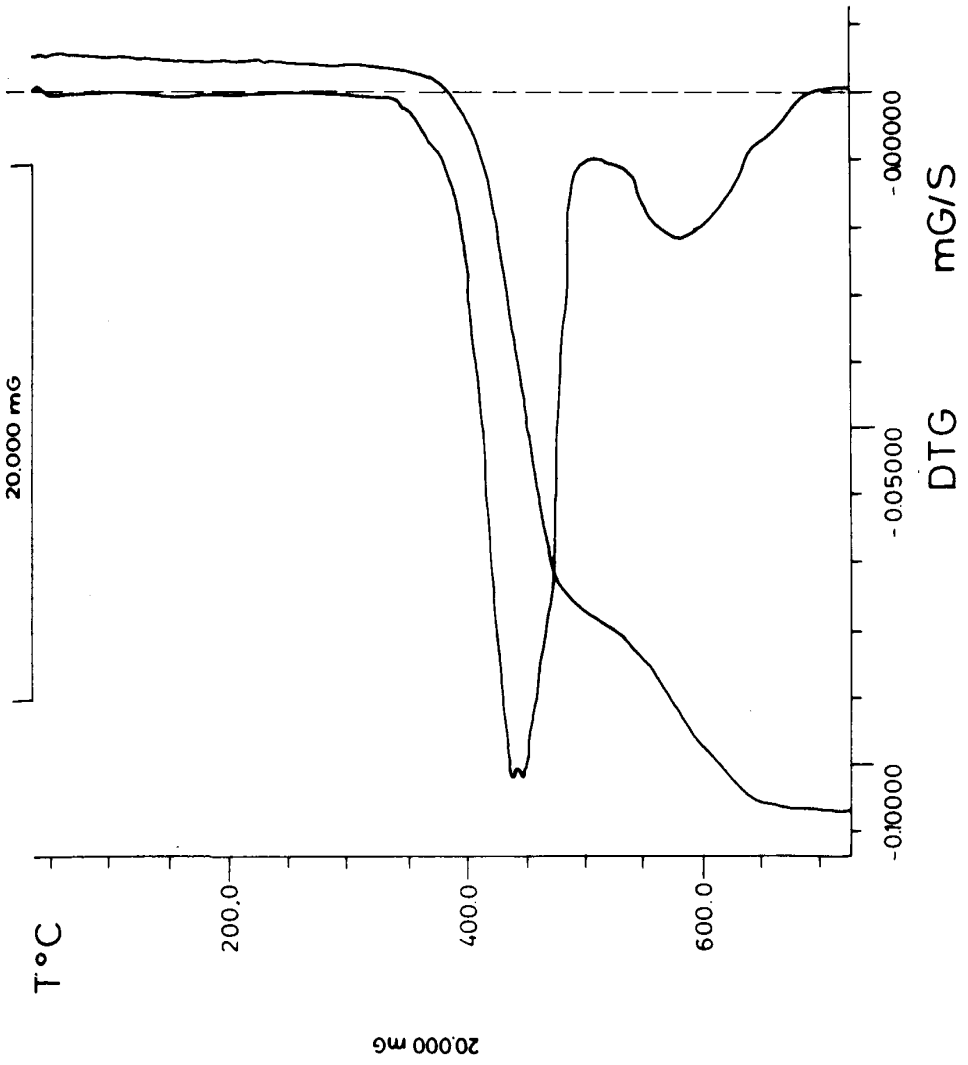
DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO JRC

Fig. nº. 19



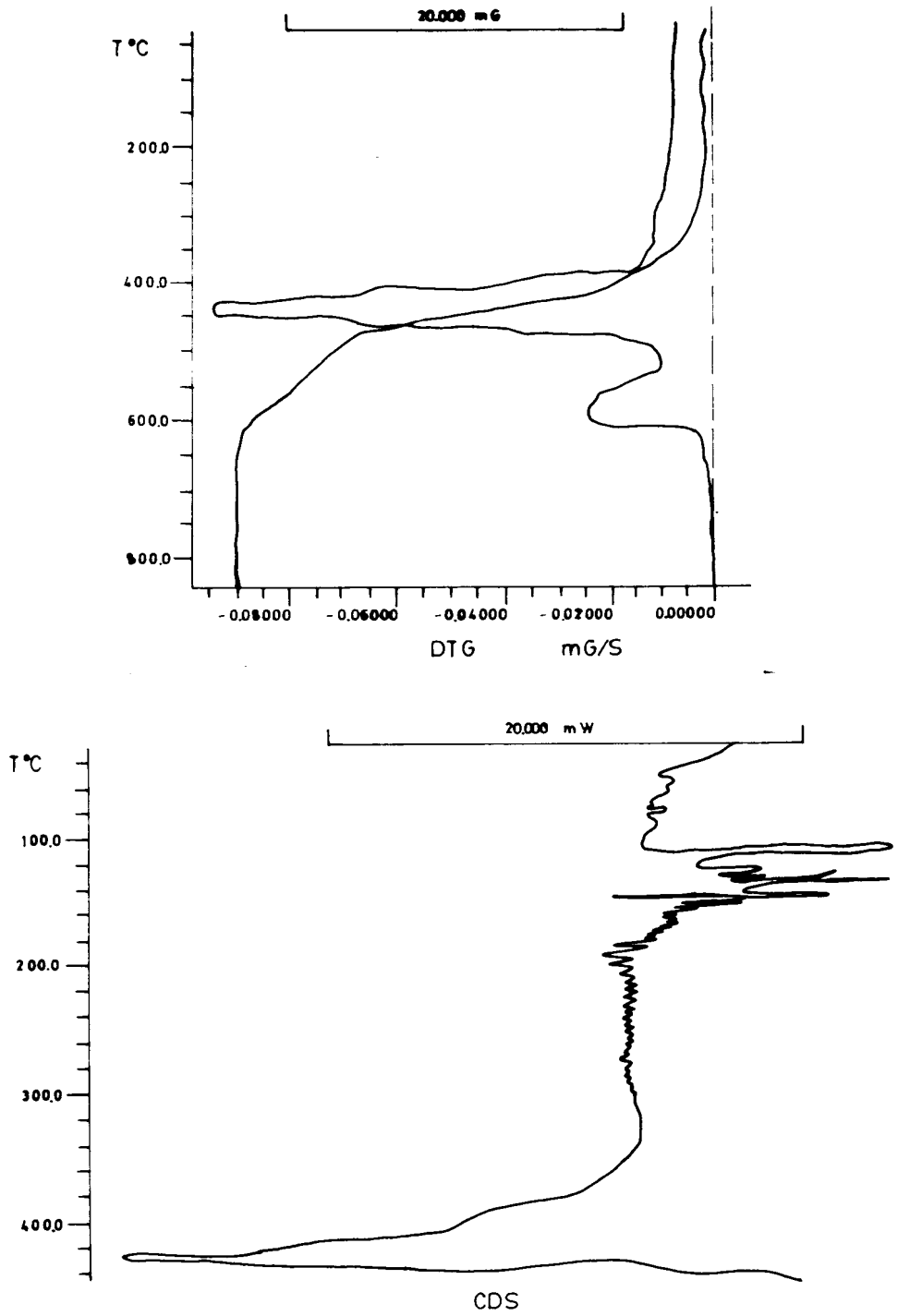
DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO LAC

Fig. nº. 20



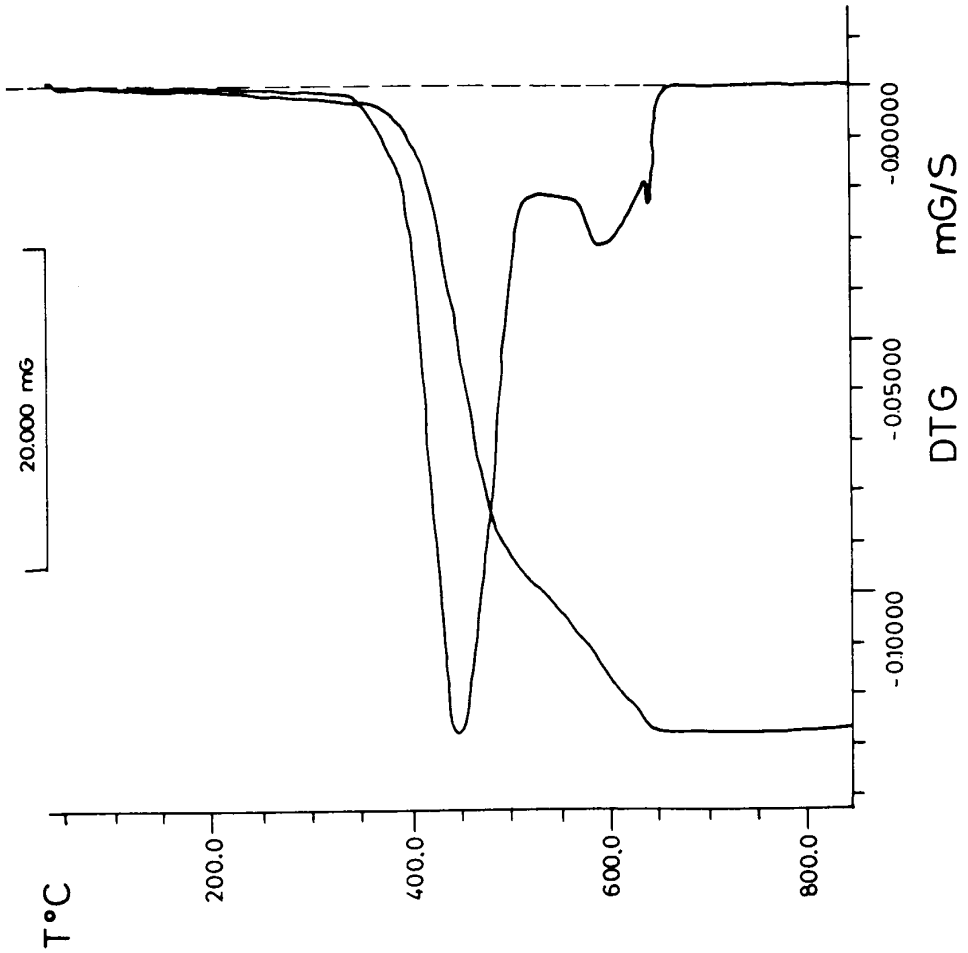
DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO RM

Fig. nº. 21



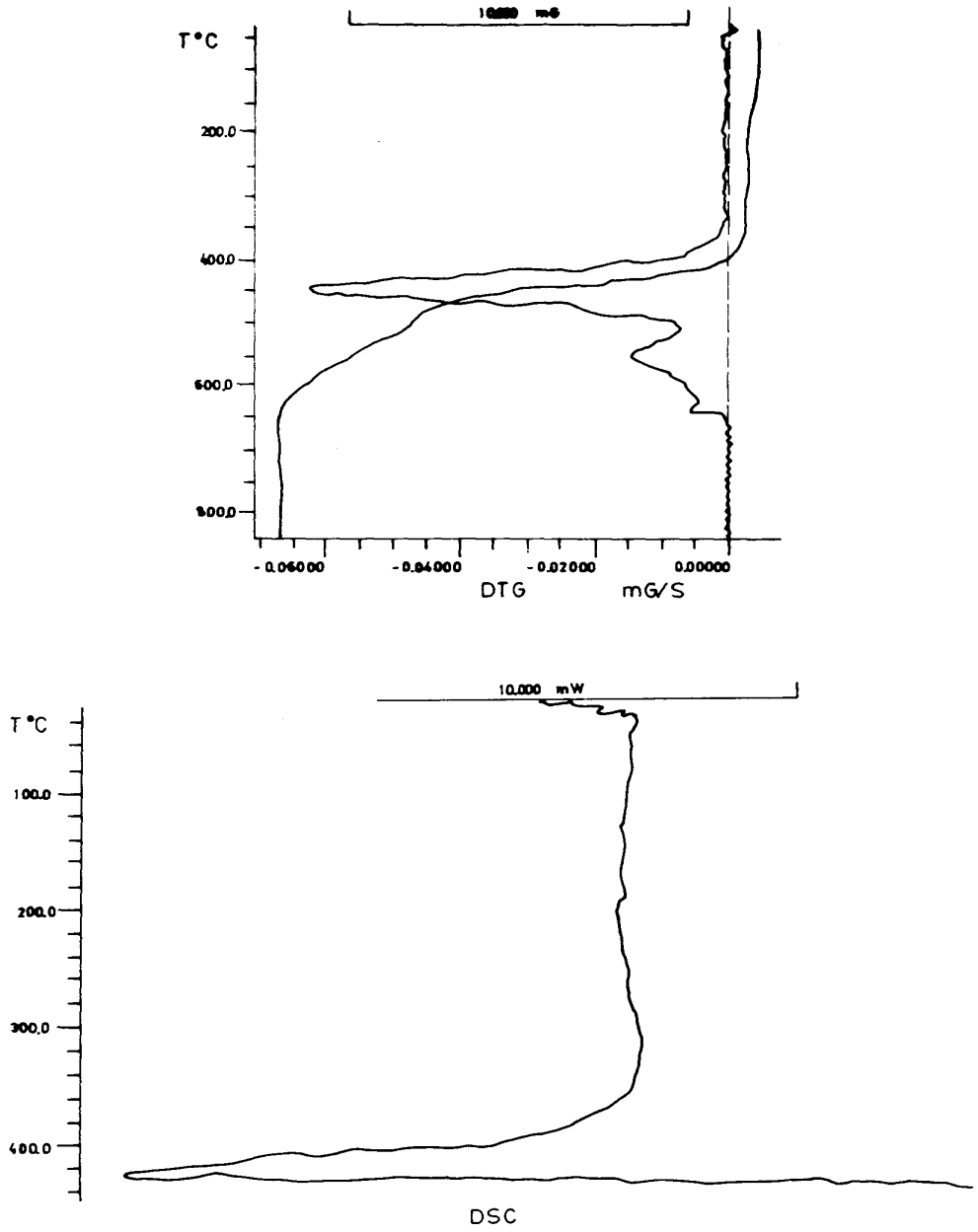
DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO JRC (a)

Fig. nº. 22



DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO JRC (b)

Fig. nº. 23



DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO MOA

temperaturas comprendidas entre 380 y 625 ºC, un proceso de degradación pirolítica, en el que se elimina la totalidad de la muestra puesta inicialmente en el crisol. Del estudio comparativo de estos diagramas con los que para el ácido úrico de la bibliografía, (D'ASCENZO, G. et al., 1983), se ha podido comprobar la total semejanza entre ellos, lo que permite afirmar que las seis muestras en cuestión están constituidas por ácido úrico en su totalidad (en ninguno de los cálculos citados el residuo final de la pirolisis constituye más de un 0,3 % de la muestra inicial).

Los diagramas de D. T. G. de estos seis cálculos indican que la velocidad de pérdida de peso es máxima para las temperaturas de 450 ºC (JRC), 445 ºC (LAC), 440 ºC (RM), 440 ºC (JRC-a), 445 ºC (JRC-b) y 450 ºC (MOA).

Dichos valores son concordantes con los queda la bibliografía para la descomposición térmica del ácido úrico, 445 ºC.

El estudio térmico de estos cálculos se ha completado realizando los diagramas de C. D. S. de los cálculos correspondientes a los pacientes LAC, JRC (a y b) y MOA, a título de ejemplo. Dichos diagramas presentan un fuerte efecto endotérmico a 424,4 ºC(LAC), 422, 5ºC (JRC-a), 422,7 ºC (JRC-b) y 424,3 ºC (MOA),

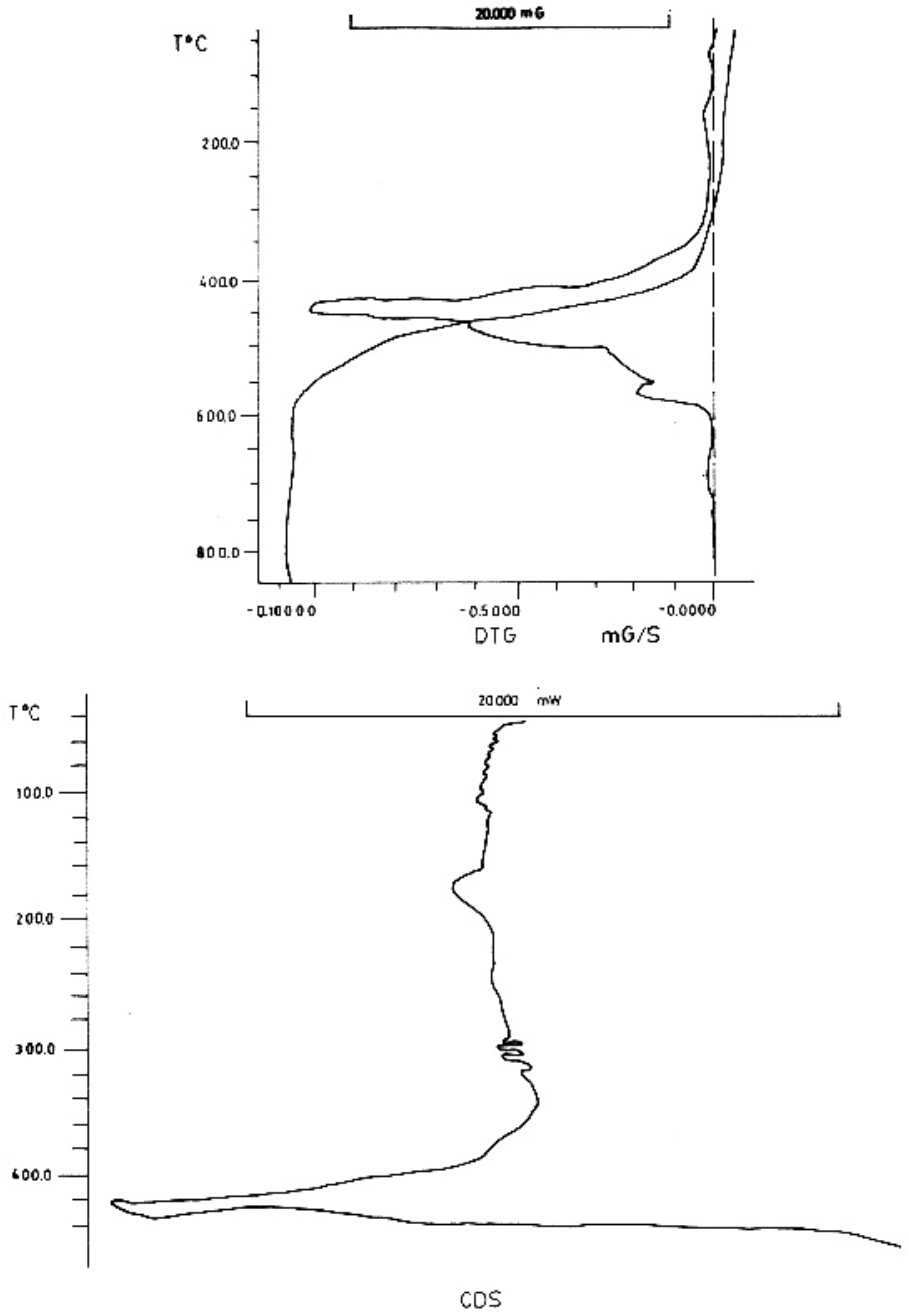
seguido de un fuerte efecto exotérmico (correspondiente a la pirolisis) que no ha podido completarse a causa de las limitaciones técnicas del equipo utilizado. El efecto endotérmico indicado ha sido asignado en la bibliografía al comienzo de la demolición de la estructura cristalina del ácido úrico (D'ASCENZO, G. et al., 1983).

En la figura nº. 24, se recogen los diagramas de T. G., D. T. G. y C. D. S. correspondientes al cálculo renal FGP.

El diagrama termogravimétrico es muy semejante al del ácido úrico, si bien presenta un nuevo efecto de pérdida de peso, centrado a 175 ºC en el que se elimina 2,3 % de la muestra, quedando como residuo al final de la pirolisis el 3,4 % de la muestra inicial. Ambos hechos estarían de acuerdo que la presencia en el cálculo de una mezcla de ácido úrico y urato sódico monohidratado en una proporción del 77,2 % y 22,8 %, respectivamente. La forma del diagrama termogravimétrico estaría de acuerdo con los que aparecen descritos en bibliografías para este tipo de mezclas.

En las figuras nºs. 25 al 29 aparecen recogidos los diagramas termogravimétricos de diferentes cálculos renales constituídos por ácido úrico y otros

Fig. nº 24



DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO FGP

componentes inorgánicos. Así en la figura nº. 25 se muestran los diagramas correspondientes al cálculo renal del paciente FGV. El diagrama T. G. muestra en el intervalo de temperaturas comprendido entre 350 y 550 ºC un efecto de pérdida de peso fácilmente atribuible a la descomposición térmica del ácido úrico. A partir de dicha pérdida de peso se ha encontrado que el porcentaje de ácido úrico en el cálculo es del 47,7 %. A partir de la pérdida de agua se determina el contenido de estruvita del cálculo, el cual corresponde al 33,7 %, quedando un 18,6% del peso inicial que debe corresponder a una sustancia estable térmicamente hasta temperaturas superiores a 850 ºC, probablemente apatito.

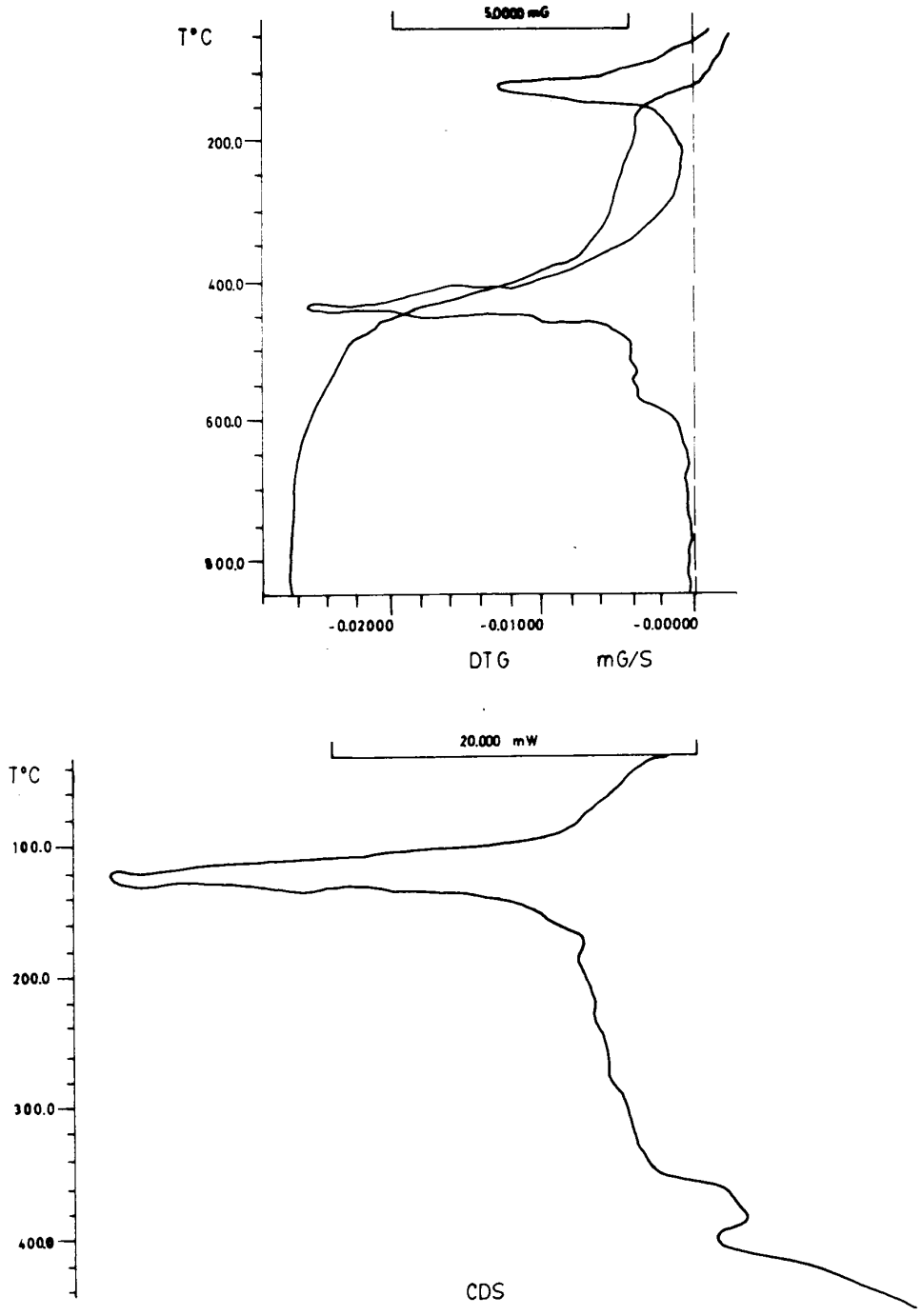
En el diagrama de C. D. S. de este cálculo apa rece un intenso efecto endotérmico centrado a 118 ºC, que corresponde al proceso de deshidratación de la estruvita. A partir del área del citado efecto y teniendo en cuenta la proporción de este componente en el cálculo, se ha determinado la energía necesaria para dicho proceso que ha resultado ser de 39,6 K J/mol. de agua eliminada.

En la figura nº. 26 se han recogido los diagramas de T. G. y D. T. G. correspondientes al cálculo CGR, dicho diagrama presenta efectos de pérdida de peso típicos del ácido úrico y oxalatos. El contenido total de oxalatos se ha determinado a partir del proceso

de transformación de carbonato cálcico a óxido cálcico, obteniéndose un valor de 62,3 %. Con este valor y con la pérdida de peso correspondiente al proceso de deshidratación se han determinado los porcentajes correspondientes de whewellita y weddellita, y han resultado ser del 39,5 % y 22,8 %, respectivamente. El 6,3% restante debe corresponder a material inerte térmicamente hasta 850 ºC.

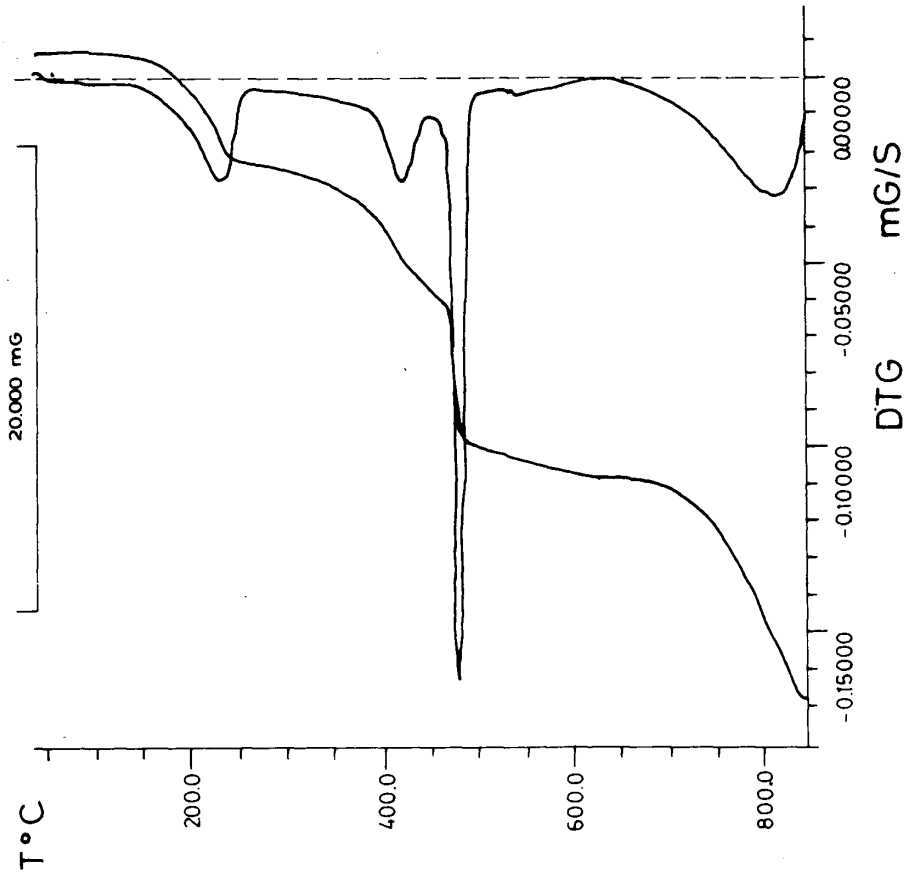
En la figura nº. 27, aparecen recogidos los diagramas de T. G., D. T. G. y C. D. S. correspondientes al cálculo del paciente MLAG, los diagramas de T. G. y D. T. G. muestran efectos de pérdida de peso que pueden asignarse a la presencia de fosfatos, oxalatos y ácido úrico, este último, probablemente, en muy pequeña proporción. Dada la naturaleza de estos compuestos, es muy difícil de determinar, en este caso, el contenido de cada uno de ellos, ya que solapan los distintos efectos de pérdida de peso. No obstante, se ha determinado el contenido en oxalatos a partir de la transformación del carbonato cálcico en óxido cálcico, obteniéndose un valor de 13,4 % de oxalato anhidro. Por otra parte, a partir del residuo que deja la muestra, se ha calculado el contenido en fosfatos inertes totales, obteniéndose un valor del 71,2 %. Estos fosfatos deben encontrarse en forma de estruvita y apatito, pre dominando este último, si bien no es posible determinar

Fig. nº. 25



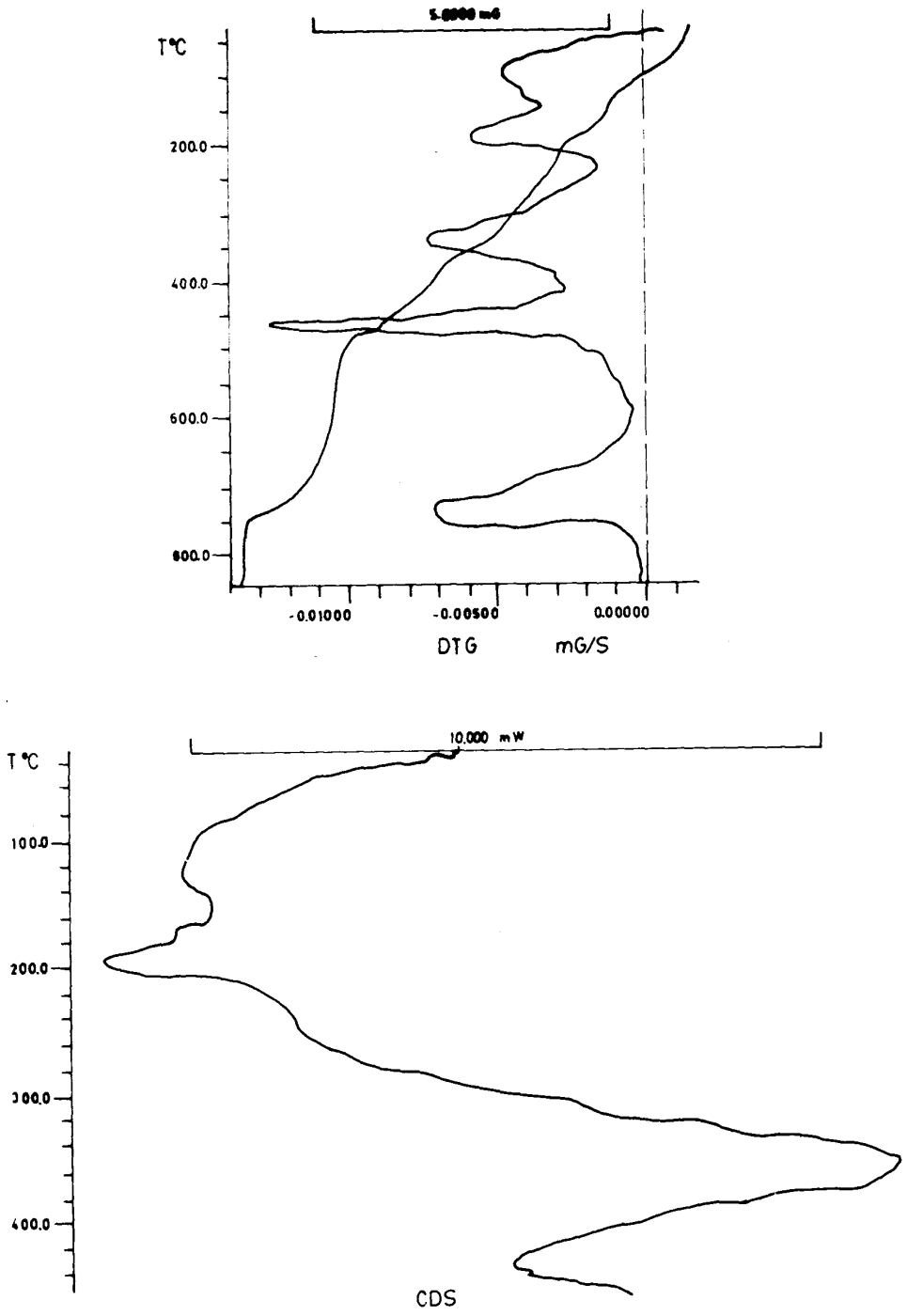
DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO FGV

Fig. nº. 26



DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO CGR

Fig. nº. 27



DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO MLAG

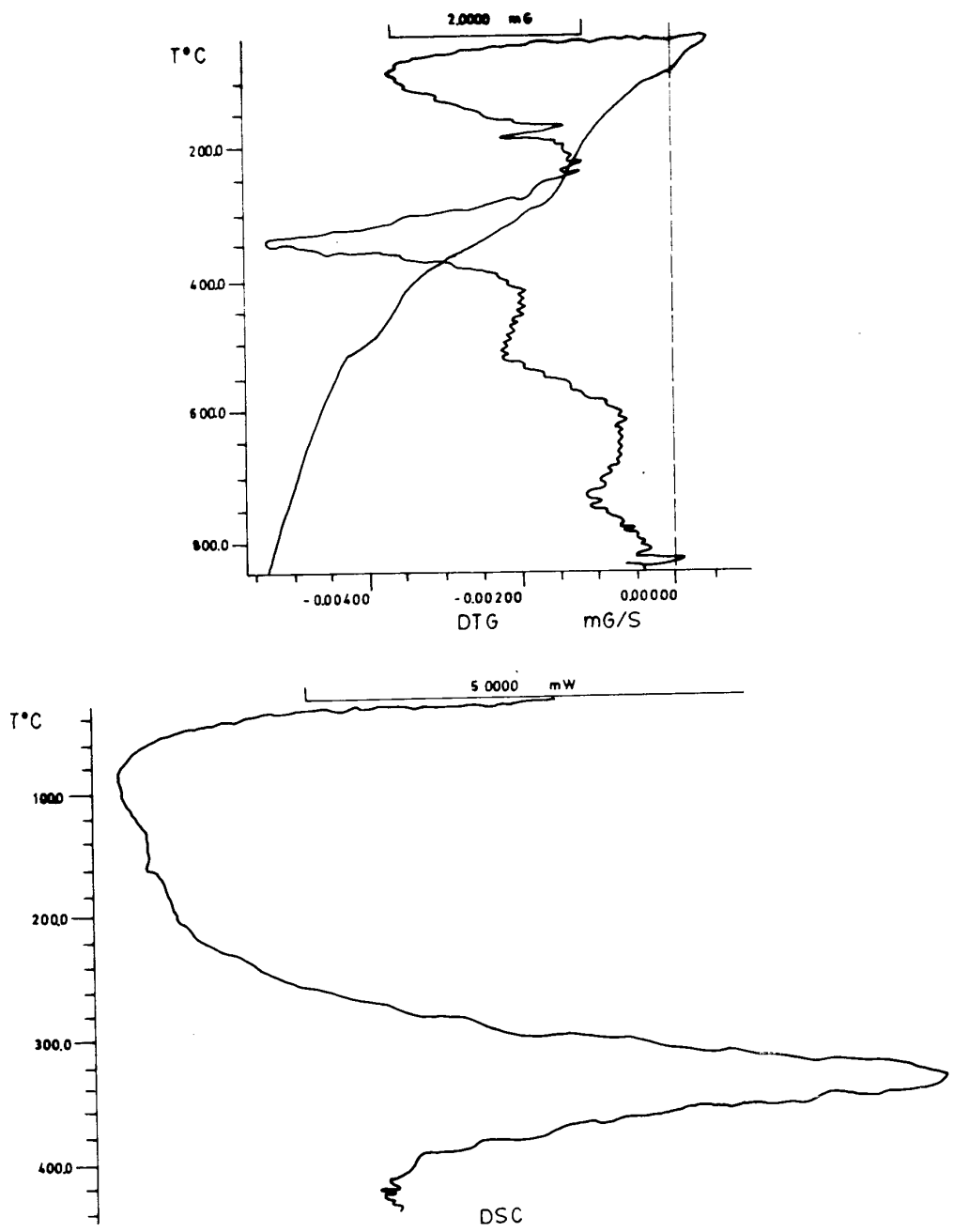
el porcentaje de cada uno de ellos, lo que sería fácil si no hubiera un solapamiento entre los procesos de deshidratación de la estruvita y los oxalatos. El contenido en ácido úrico tampoco ha sido posible determinarlo, ya que el efecto de descomposición del mismo solapa con el de transformación de oxalato cálcico en carbonato cálcico.

En la figura nº. 28 y 29 se recogen los diagramas de T. G., D. T. G. y C. D. S. correspondientes a los cálculos renales de los pacientes JMA y CVA, respectivamente. Los diagramas de T. G. y D. T. G. de ambos cálculos son muy parecidos y característicos de cálculos renales conteniendo fosfatos y ácido úrico o uratos, pero con predominio neto en ambos casos de los fosfatos. A partir de las correspondientes pérdidas de peso para cada uno de los efectos y del residuo, se han calculado la siguiente composición para cada uno de los cálculos renales:

Muestra	% Úrico	% Estruvita	% Apatito
- JMA	9,5	10,7	79,8
- CVA	9,2	27	63,8

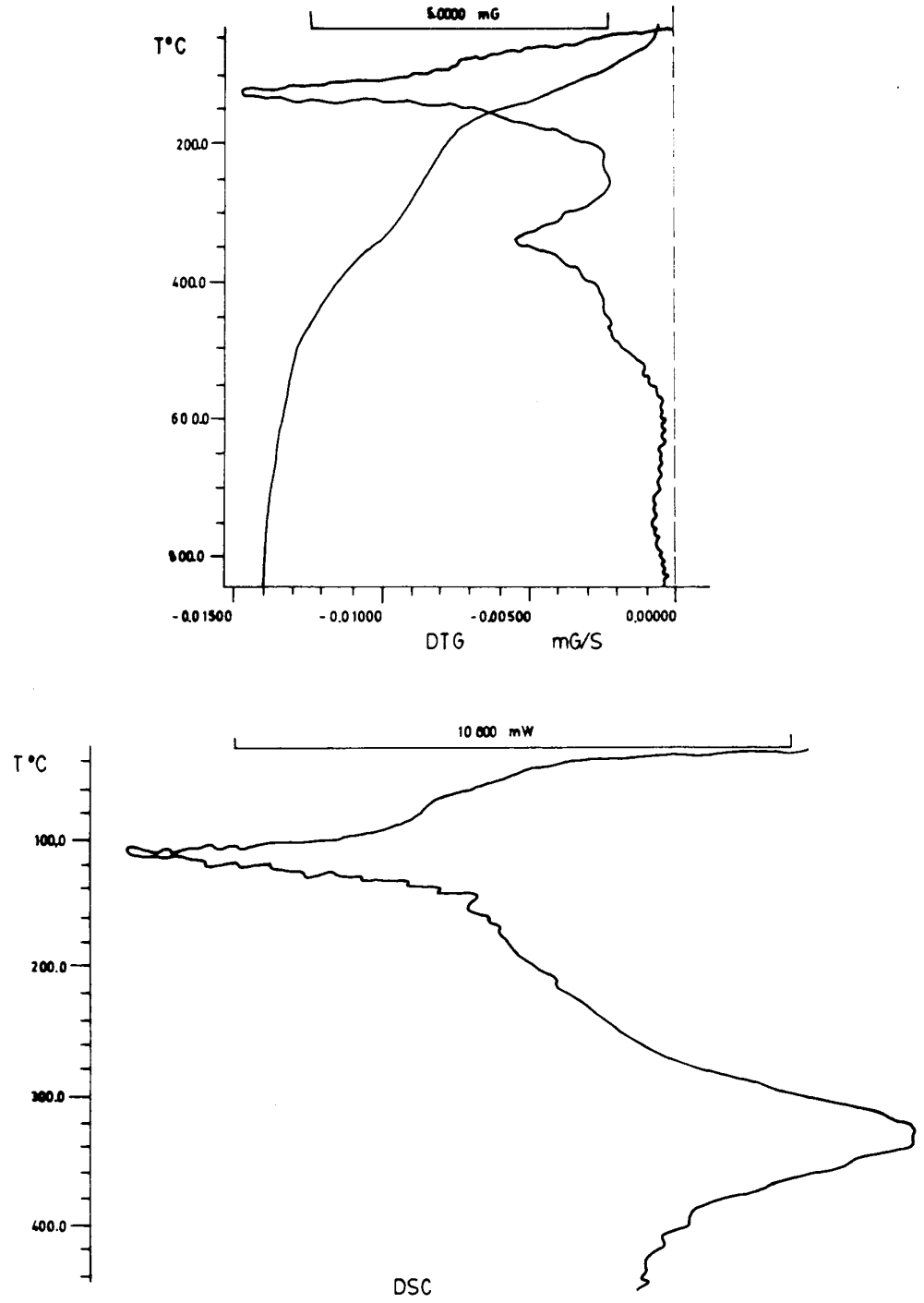
Asimismo hemos analizado los uratos sódico, potásico, amónico y diurato cálcico puros. Los resultados encontrados los tenemos en las figuras n^{os}. 30, 31,

Fig. nº. 28



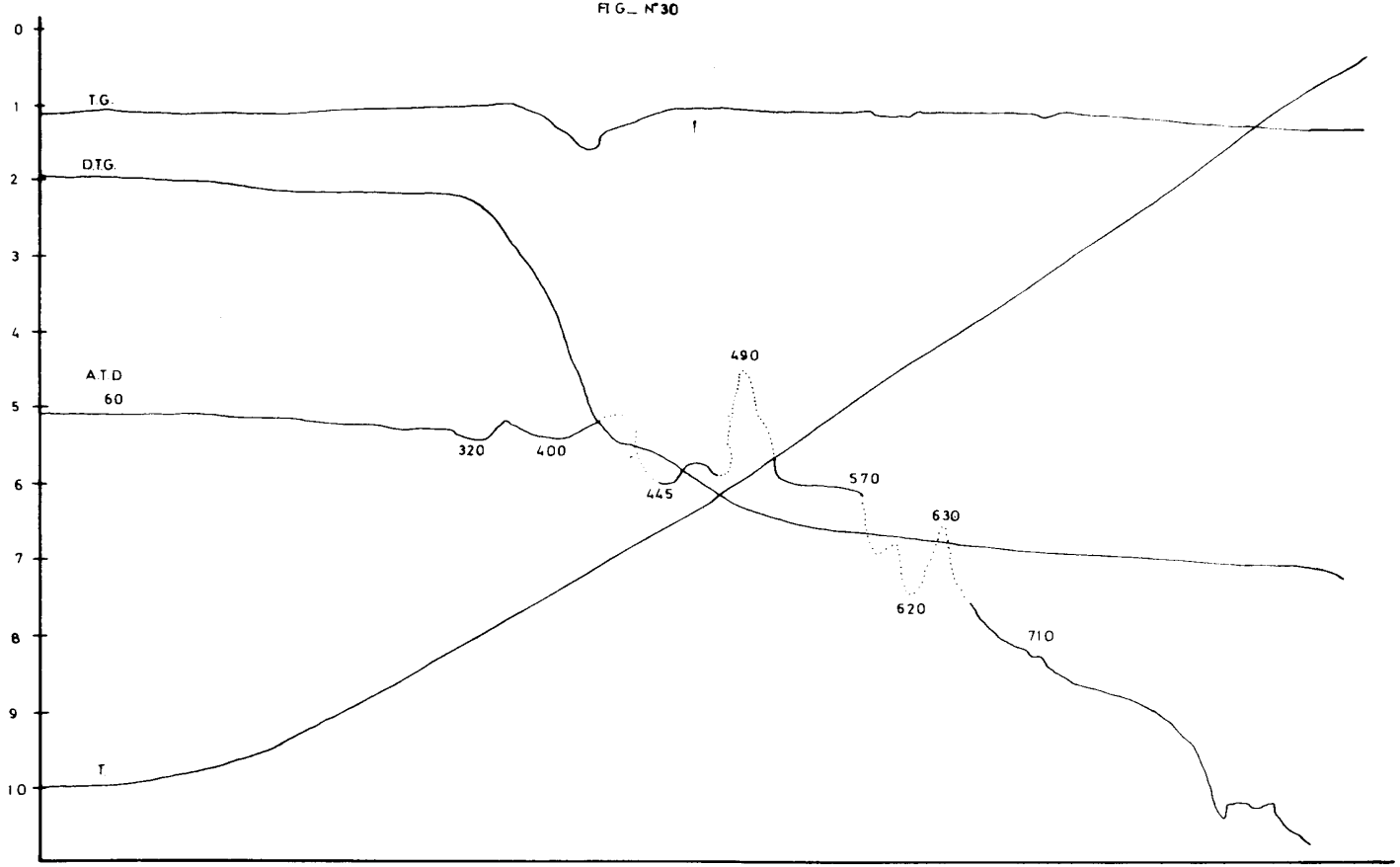
DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO JMA

Fig. nº. 29



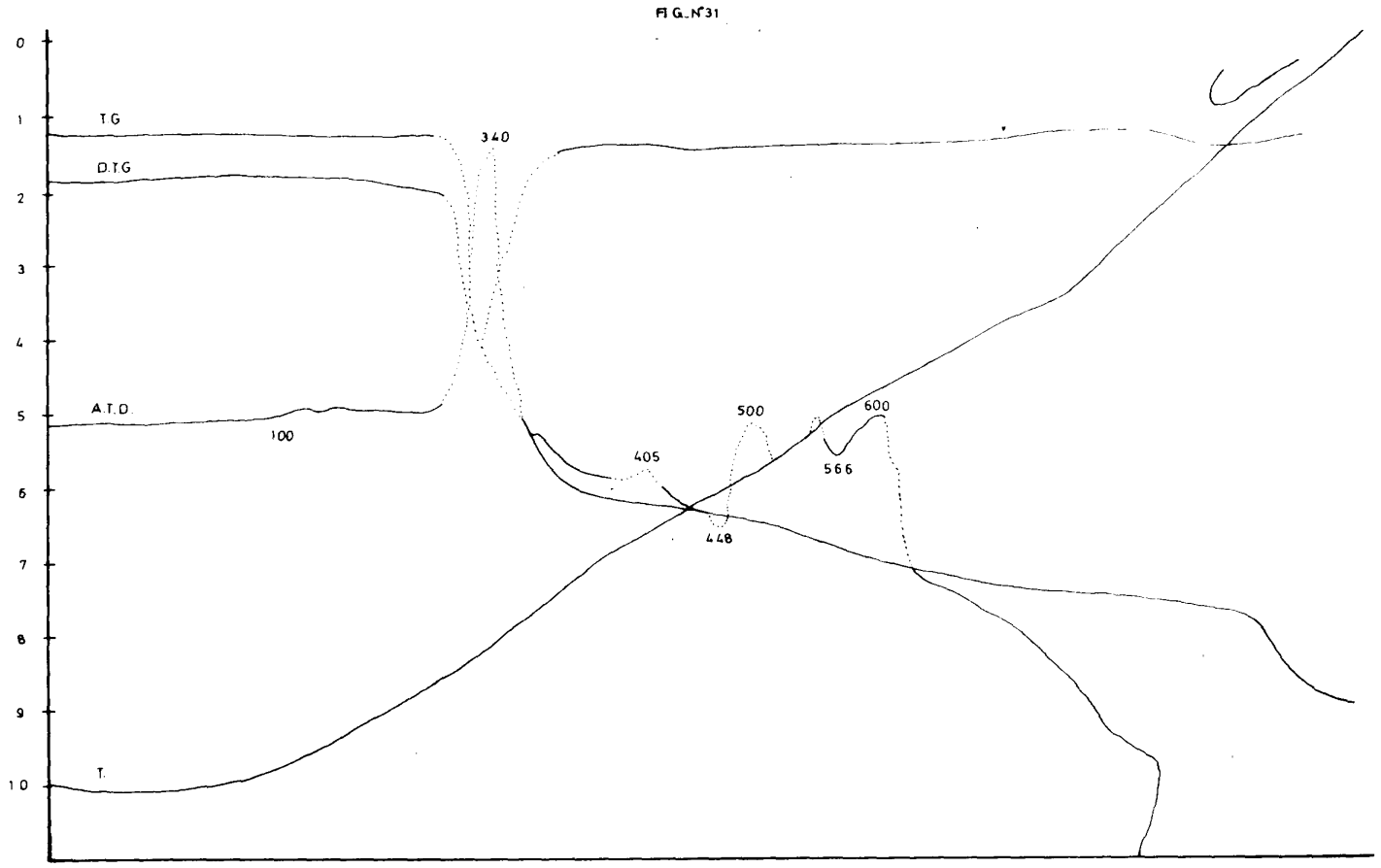
DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO CVA

FIG_ N°30

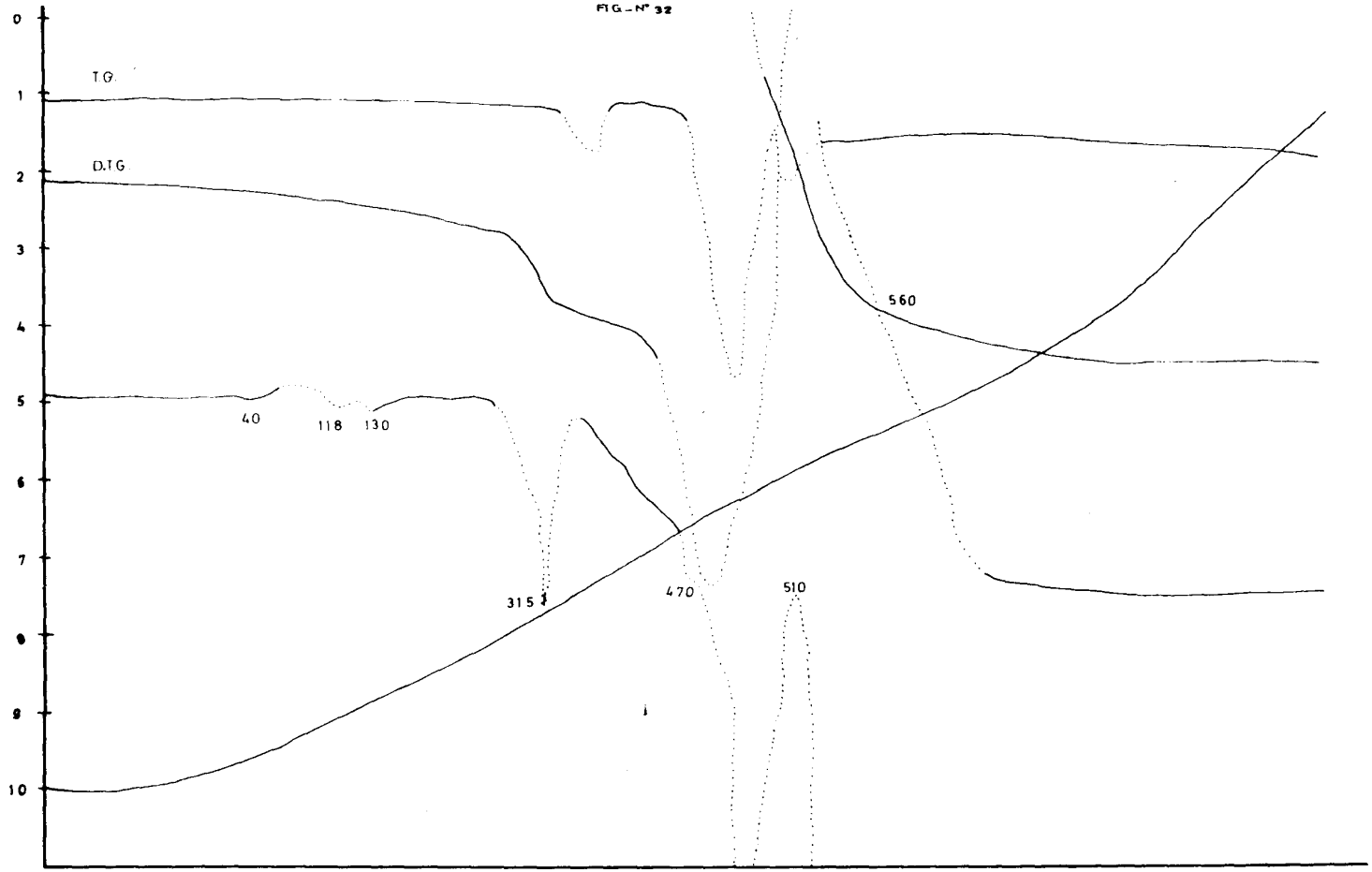


A.T.D Y T.G. DEL URATO MONOSODICO

FIG. N°31

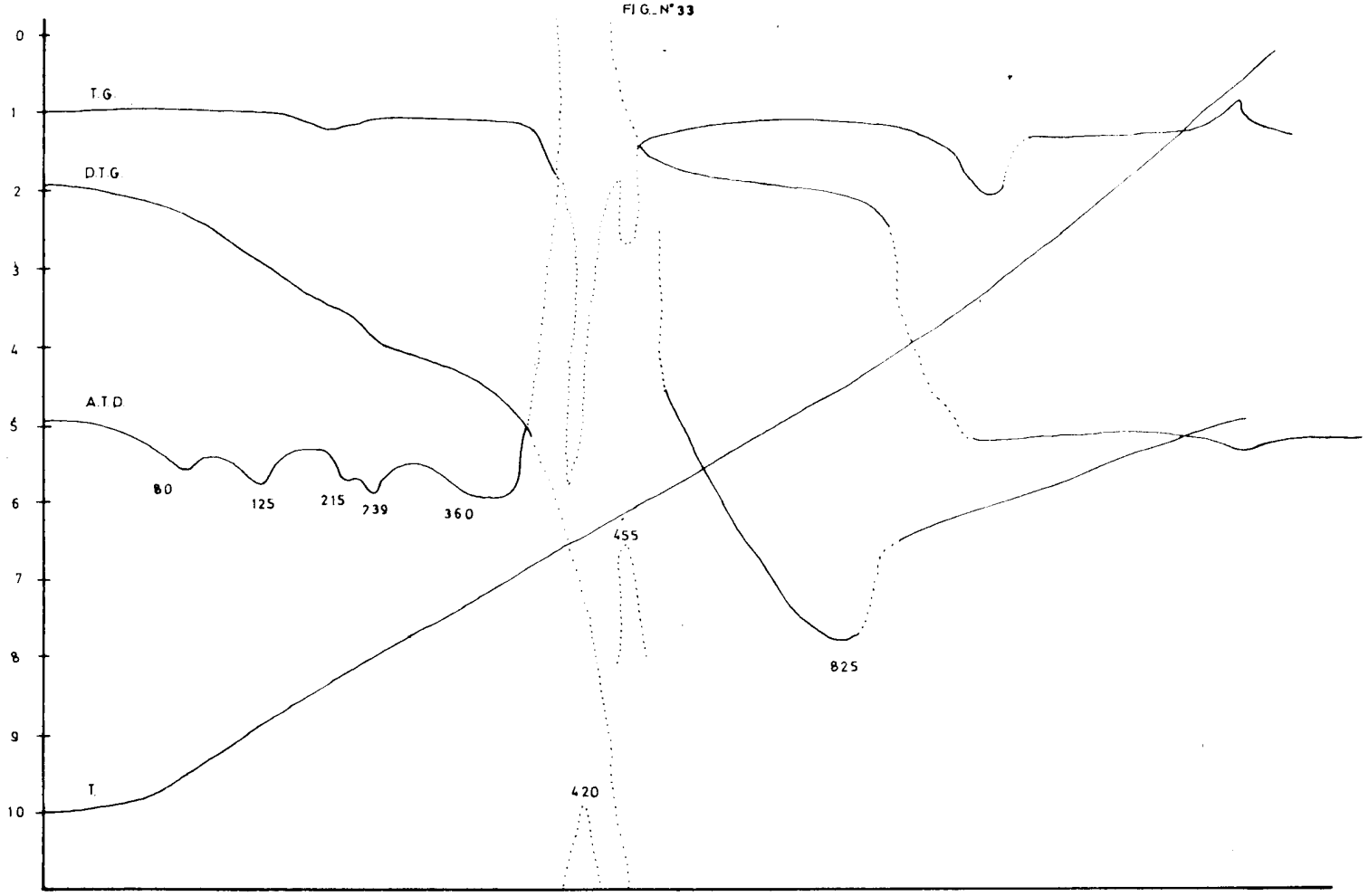


A.T.D Y T.G DEL URATO POTASICO



A.T.D. Y T.G. DEL URATO AMONICO

FIG. N° 33



A.T.D. Y T.G. DEL DURATO CALCICO

32, 33. Una evaluación conjunta de los mismos hemos representado en la tabla X, en donde apreciamos que esta técnica constituye el método de elección para la determinación de estos compuestos.

IV-3. COMPONENTES FOSFÁTICOS

IV-3. COMPONENTES FOSFÁTICOS EN LOS CÁLCULOS URINARIOS

Los fosfatos son los componentes litiásicos que se encuentran con mayor frecuencia después de los oxalatos. Aunque se han descubierto un total de 22 tipos de fosfatos en los cálculos, la mayoría son de presentación excepcional y sólo se presentan con relativa frecuencia, según TORRES et al. (1982).

Los fosfatos cálcicos que precipitan en la orina son sales del ácido ortofosfórico (H_3PO_4), y, por tanto, ortofosfatos.

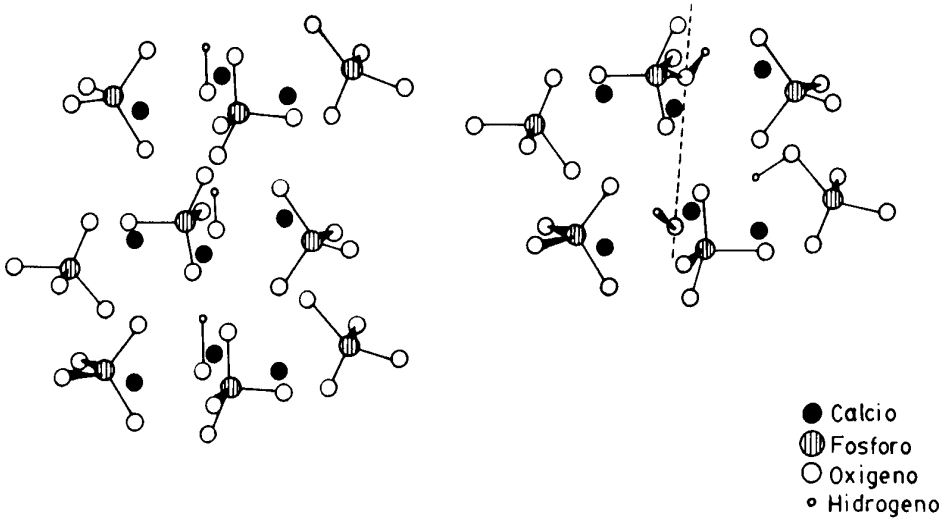
Estos compuestos se forman a pH ligeramente básico, y entre ellos cabe destacar, en primer lugar, la familia de las apatitas, que está formada por los compuestos no estequiométricos de fórmula general:

$$Ca_{10} - x\ (PO_4)_6 - x\ (HPO)_x\ (OH)_{2-x} \cdot xH_2O,$$

donde x puede variar entre 0 y 2 y cuyo valor define el «grado de deficiencia» de la hidroxilapatita este quiométrica (x = 0) y el fosfato octacálcico (x = 2). En el caso del fosfato octacálcico se admite la existencia de más de 2 moléculas de agua.

La hidroxil-apatita puede presentar dos tipos de estructura, según se observa en la figura nº. 34.

FIG. N° 34



HIDROXILAPATITA ESTEQUIOMETRICA. HIDROXILAPATITA NO ESTEQUIOMETRICA.

ESTRUCTURAS DE LA HIDROXIL-APATITA

En la primera se presenta la posición relativa de los grupos PO_4^{3-} y de los cationes a 2-P, que forman las paredes del canal, y de los OH situados en su interior.

En la segunda, observamos que los átomos de hidrógeno pueden fijarse, bien sobre los grupos OH para originar moléculas de agua, o sobre los grupos PO_4^{3-} que se transforman así en HPO_4^{2-}

Las carbonato-apatitas pueden considerarse formadas a partir de las hidroxil-apatita por la introducción de grupos CO_3^{2-}. Estos grupos se incluyen en la red cristalina de dos formas, dando origen a dos tipos de compuestos. En el primero de ellos, un grupo CO_3^{2-} sustituye a dos grupos OH, y en el segundo un ión CO_3^{2-} acompañado de un radical OH^-, sustituye a un grupo PO_4^{3-}.

Entre los fosfatos cálcicos obtenidos a pH básico cabe destacar además el fosfato tricálcico y el compuesto anhidro (Monetita) se forma a pH ácido.

Los fosfatos magnésicos, tienen como representante característico al fosfato amónico magnésico hexahidrato (Estruvita), que es el más abundante y frecuente en los cálculos. En su estructura destaca sus seis moléculas de agua de cristalización y el ión amonio.

El fosfato amónico magnésico monohidrato es poco frecuente en los cálculos urinarios y se forma por deshidratación de la estruvita.

La newberyta se origina por una lenta transformación, espontánea, del fosfato amónico magnésico con pérdida de amoníaco y parte del agua.

Los cálculos fosfáticos, según PINTO, B.; GUILLÉN, M. (1976), en general, pueden adoptar 4 formas:

- Cálculos pequeños lisos o rugosos, del tamaño aproximado de un piñón.

- Cálculos del tamaño aproximado de una almendra, con aspecto cerebroide.

- Concreciones grisáceas o amarillo pálidas que tienen un gran componente mucopétreo, que en el momento de la extirpación suelen ser blandos, amorfos, pero con el paso del tiempo se van endureciendo.

- Litiasis coraliformes que constituyen un molde de las cavidades renales, de color amarillo blanquecino. A los componentes fosfáticos corresponde la gran mayoría de los cálculos coraliformes y se distinguen de las litiasis coraliformes de ácido úrico en que éstas presentan un color pardo oscuro o marrón y

una consistencia muy dura, mientras que las fosfáticas son blanco-amarillentas y se parten fácilmente a la compresión manual o instrumental.

En las fotografías 34 a 37 presentamos los diversos aspectos macroscópicos de estos cálculos indicados anteriormente.

FOTOGRAFÍA Nº. 34.

Tres cálculos fosfáticos pequeños de color -blanco y lisos y un fragmento de un cálculo coraliforme.

FOTOGRAFÍA Nº. 35.

Cálculos fosfáticos lisos extraídos el siglo pasado y del tamaño aproximado de una nuez.

FOTOGRAFÍA Nº. 36.

Cálculos fosfáticos con aspecto cerebroide del tamaño de una nuez. Procedentes del Museo de la F. de Medicina de Granada y de extirpación del s. XIX.

FOTOGRAFÍA Nº. 37.

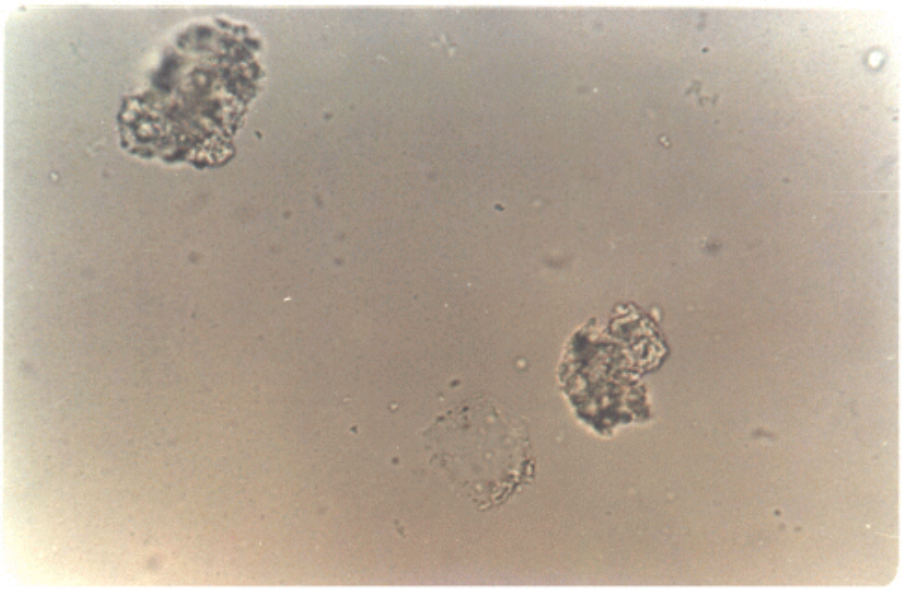
Cálculo fosfático vesical gigante.

IV-3, 1. Hidroxiapatito, es el fosfato de más frecuente presentación. Se presenta en pequeñas proporciones en gran parte de los cálculos oxalocálcicos.

Por Análisis Óptico Diferencial es imposible diferenciar el hidroxiapatito del carbonatoapatito.

Los cristales de apatito (hidroxia y carbona to-apatito) usualmente son incoloros o verdosos y más raramente amarillentos o verdes e incluso pardos. Su forma más común es la prismática, otras veces tubulares y en muchos casos adoptan forma globular, resultante de la agregación de cristalitos muy pequeños. Presentan un relieve elevado, muy superior al del bálsamo y una birrefringencia pequeña. Las figuras de interferencia son la de los cristales uniáxicos.

Su caracterización es fácil, ya que al contrario de la estruvita, con la que a menudo se mezcla destacan mucho con nicolés paralelos y prácticamente no se ve los nicolés cruzado. Fotografía nº. 38.



FOTOGRAFÍA Nº. 38.

Cristales de hidroxiapatito al Análisis Óptico Diferencial. Nicolés paralelos. 100 X.

Su estudio con lámina delgada se presenta con una estructura estratificada en láminas o capas concéntricas más o menos irregulares que se intercalan con la de los otros componentes. Adopta un color amarillo o pardo oscuro y su birrefringencia es muy pequeña, de manera que entre nicolés cruzados se presenta en

extinción, lo que facilita su identificación, ya que -junto con el carbonato-apatito son los únicos componentes que presentan este fenómeno.

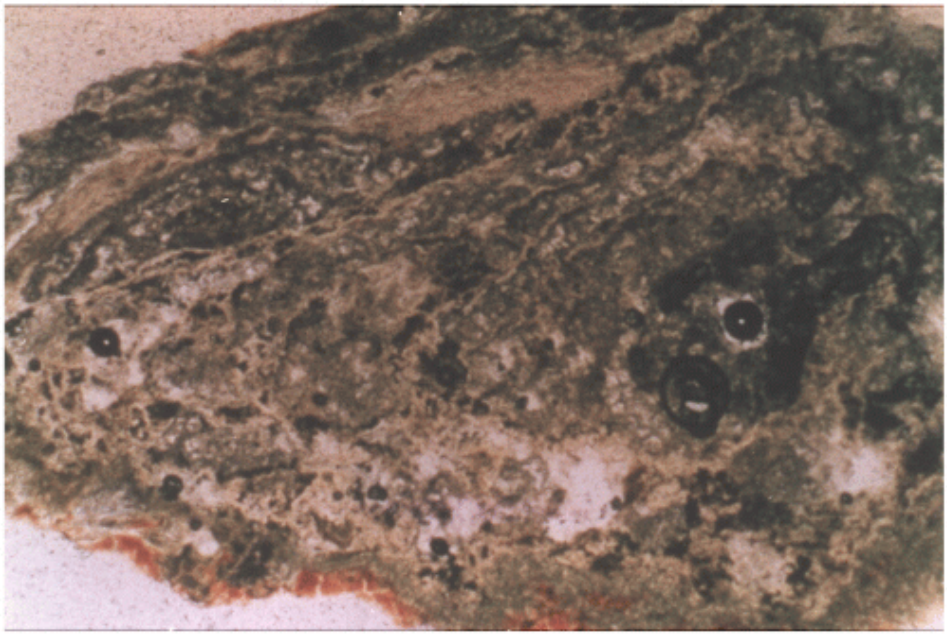
IV-3, 2. El Carbonato-apatito es otro integrante de los cálculos urinarios.

Su estudio con Análisis Óptico Diferencial es idéntico a lo dicho respecto al hidroxiapatito.

En la lámina delgada adopta una disposición granular, amorfa en el núcleo y estratificada en periferia, aunque formando capas irregulares con lobulaciones que se introducen en las capas contiguas. Esta estructura ha sido denominada por PRIEN., E. L.; PRIEN,,E. L., J. R. (1968) como «llaviforme o selenita», ya que recuerda a la de la lava o a la de la superficie lunar.

Con nicolés paralelos toma una coloración amarillenta y se extinguen con nicolés cruzados, a semejanza del hidroxiapatito. A diferencia de este último componente se asocia más con la estruvita y componentes afines formados en una orina infectada por bacterias ureolíticas (próteus...), mientras que el

hidroxiapatito se asocia más frecuentemente con los oxalatos. Fotografía nº. 39.



FOTOGRAFÍA Nº. 39.

Lámina delgada de cálculo de apatito y estruvita en capas alternantes.

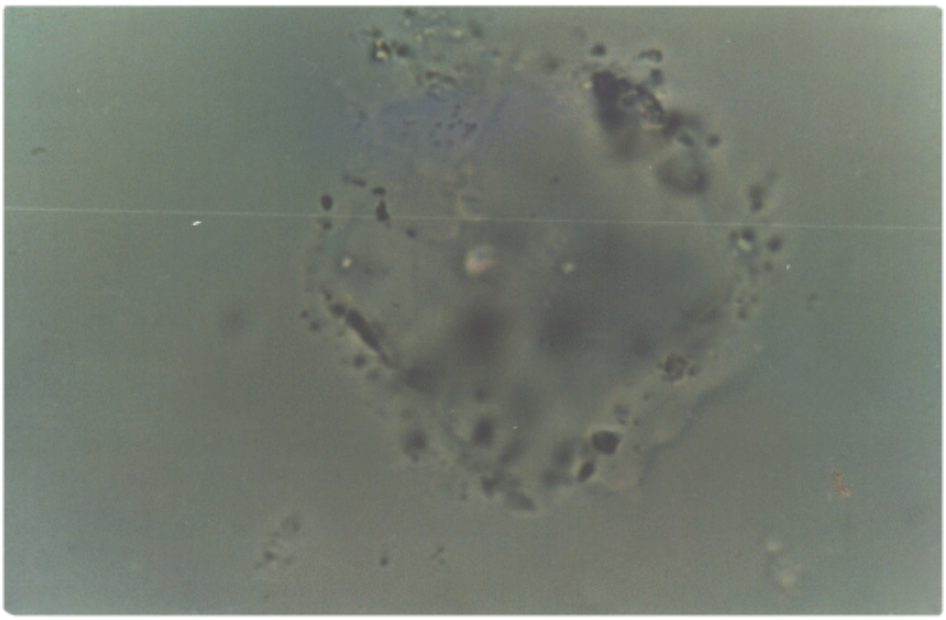
IV-3, 3. La Estruvita o Fosfato Amónico Magnésico se encuentra en el 11,76 % de los cálculos analizados por PINTO, B.; GUILLÉN, M. (1976) y en el 15,7 % de la

serie HERRING, L. C. (1962).

Son cálculos de crecimiento rápido y moldean la cavidad, pelvis o cáliz, en la que se inician, para rellenar después todo el complejo pielocalicial. Producen los típicos cálculos ramificados, denominados coraliformes. Su superficie de fractura es gris blanquecina poco característica.

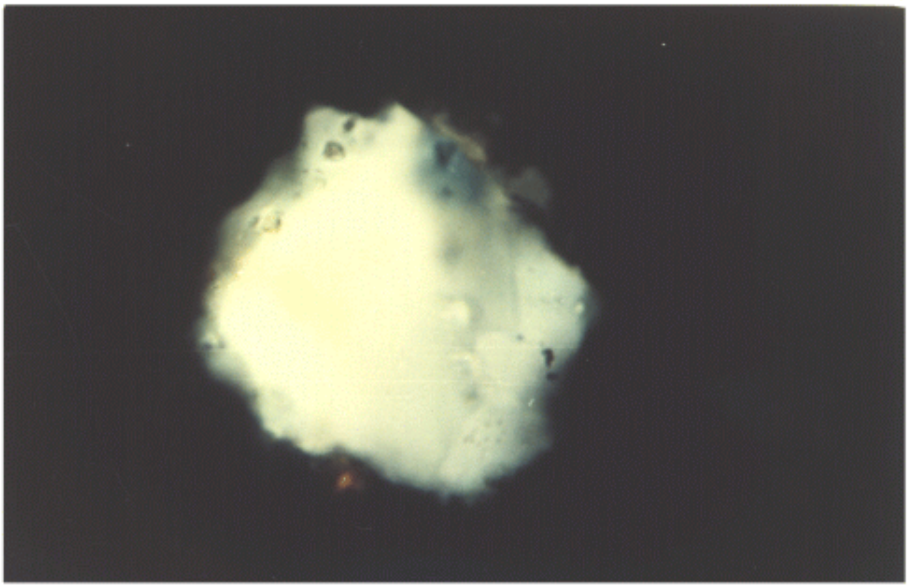
No suele haber cálculos de estruvita pura, sino que se hallan siempre mezclados con proporciones importantes de fosfato-cálcico apatito en su forma esferolítica y menos veces con urato amónico.

Al Análisis Óptico Diferencial los cristales de estruvita son incoloros, de relieve muy bajo, de manera que resulta difícil distinguirlos del líquido de inclusión. Su refringencia es pequeña y se observa, fundamentalmente, como cristales irregulares si bien no son raros los hábitos prismáticos y en algunos casos se presentan mezclados. Las figuras de interferencia que originan son la de los cristales biáxicos y su color de interferencia es blanco o amarillo de primer orden. Debido a estas características, su identificación resulta muy fácil, ya que con nicolés paralelos apenas se ven y al cruzar los nicolés resaltan por su color blanco o amarillo brillante. Fotografías n^{os}. 40y 41.



FOTOGRAFÍA Nº. 40.

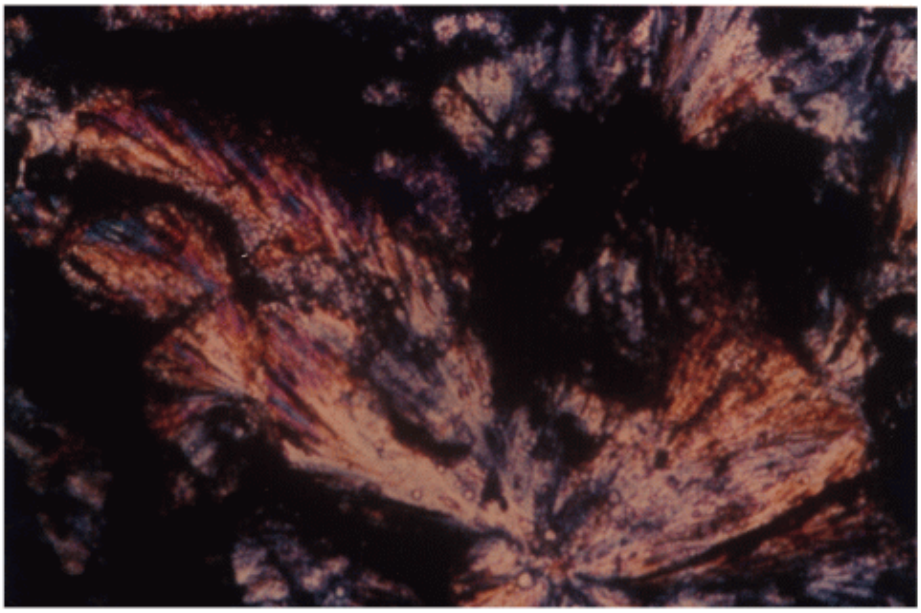
Cristal de estruvita que destaca muy débilmente en la fotografía debido a su índice de refracción muy semejante al del líquido de inclusión. Nicolés paralelos. 150 X.



FOTOGRAFÍA Nº. 41.

Mismo caso de la fotografía anterior pero con Nicolés cruzados. 160 X.

En lámina delgada se presentan como masas blanquecinas birrefringentes o estructura granular, siendo los cristales a veces de gran tamaño, dispuestos irregularmente en el núcleo y en capas concéntricas irregulares en la periferia con microporosidades, Fotografía nº. 42.

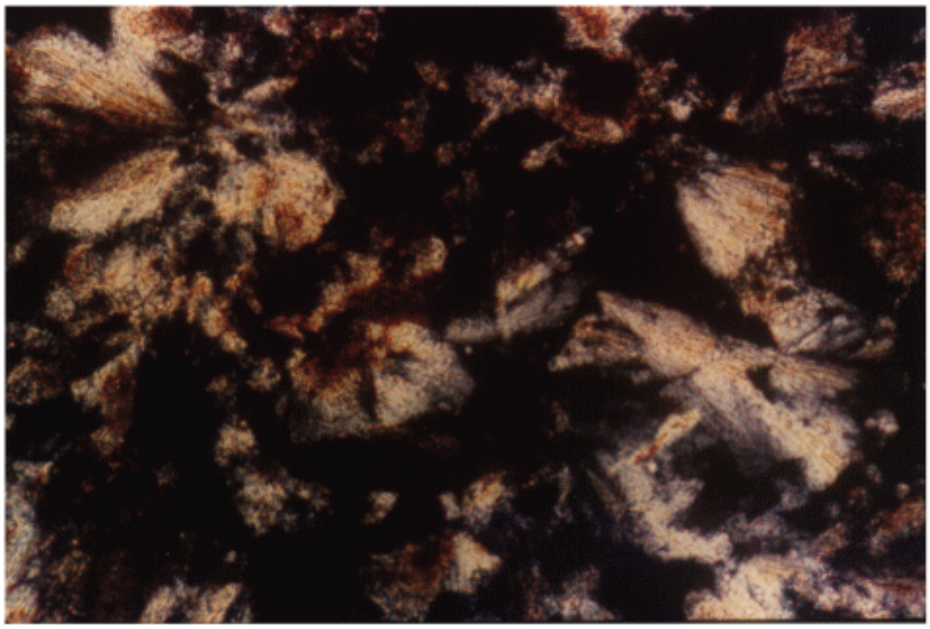


FOTOGRAFÍA Nº. 42.

Lámina delgada mostrando cristales de estruvita con disposición en escobilla.

Pueden presentarse constituyendo la totalidad del cálculo o sólo en periferia, alrededor de un núcleo constituido por otros componentes. Lo que es de presentación excepcional es encontrar un cálculo con

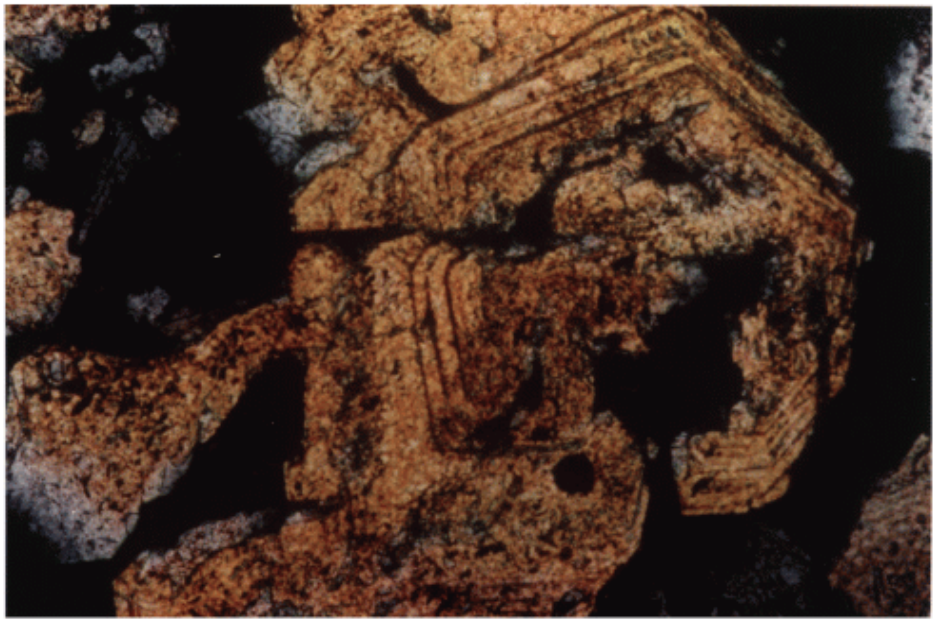
una zona central constituida por estruvita y que ésta sea sustituida por otros componentes en la periferia que no sean los componentes derivados de la estruvita como son la newberyta o el apatito y el urato amónico o sódico. Fotografía nº. 43.



FOTOGRAFÍA Nº. 43.

Lámina delgada con cristales de estruvita y urato amónico.

IV-3, 4. La newberyta se caracteriza por presentar con el Análisis Óptico Diferencial unos cristales en su mayoría incoloros, raramente parduzcos, usualmente de forma irregular o prismática y otros equidimensionales con bellos colores de interferencias, de relieve muy bajo, muy similar al del líquido de inclusión. Su birrefringencia es muy fuerte y su signo óptico es positivo. Fotografía nº. 44.

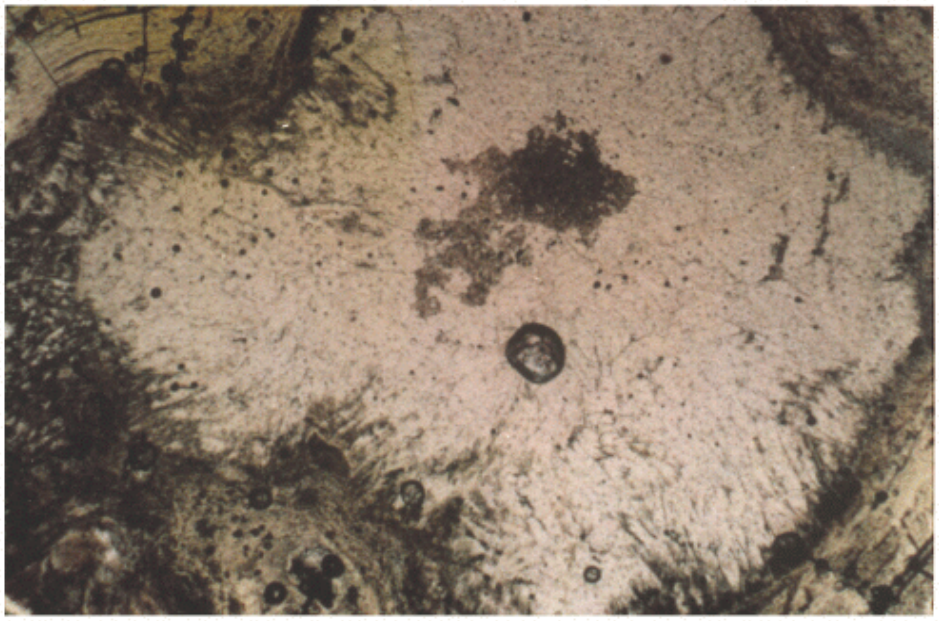


FOTOGRAFÍA Nº. 44.

Cristales pardos de newberyta en formas prismáticas equidimensionales. Nicolés cruzados. 40 X.

La newberyta, es un producto de transformación lenta de la estruvita por pérdida de una molécula de amoníaco y tres de agua y por consiguiente se presenta ocasionalmente y siempre en mínimas proporciones

asociado a la estruvita. Generalmente se encuentra en las capas más periféricas, aunque puede observarse también en el núcleo. Fotografía nº. 45.



FOTOGRAFÍA Nº. 45.

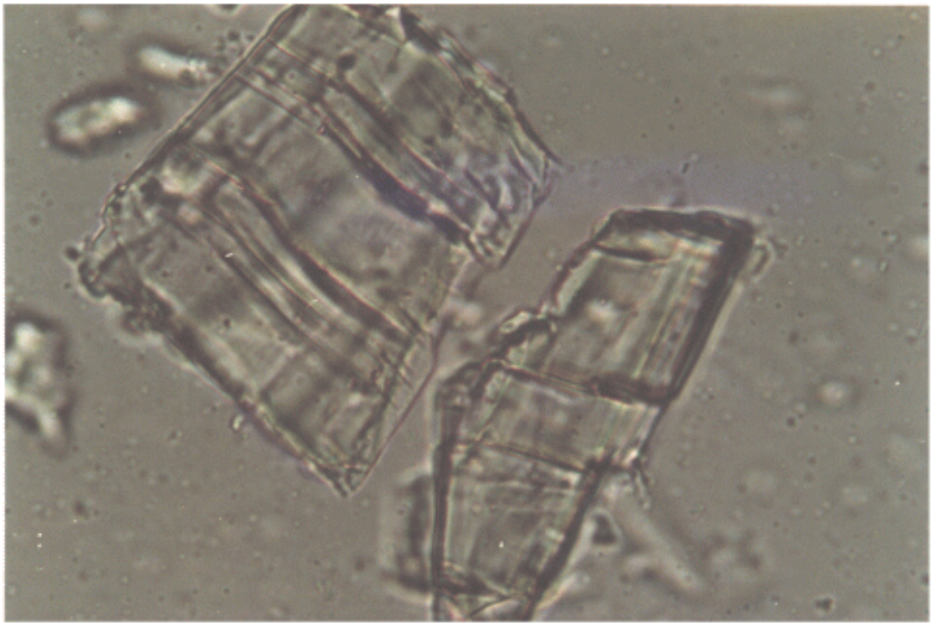
Lámina delgada en la que se muestra newberyta en el núcleo.

En lámina delgada se observa como el tamaño de los cristales es variable, desde diminutos hasta

cerca de 2 mm. de diámetro mayor y puede presentarse como cristales con tendencia redondeada u ortorrómbicos piramidales o prismáticos con colores verdes, blancos, plateados, etc. Puede verse como cristales de estruvita fragmentados según MIÑÓN-CIFUENTES, J.; SANTOS, M.; MEDINA, J. (1981), en los que se aprecian, a veces, claramente el proceso de transformación de este último compuesto en newberyta.

IV-3, 5. La Brushita se ha encontrado como constituyente de los cálculos urinarios en proporciones variables en diferentes estadísticas, en un 0,8 % de la serie de 3.000 cálculos analizados por CIFUENTES DELATTE, L. (1984).

En el Análisis Óptico Diferencial sus crista les son en la mayoría incoloros, otros pardo-amarillentos y en ocasiones amarillos. Su relieve es bajo, ligeramente superior al del líquido de inclusión de 1,54 a 1,55 y su birrefringencia pequeña (0,5-0,6) sobre todo la de los cristales incoloros y algo mayor, pero también pequeña, la de los cristales amarillos. Su forma de presentación es en agujas o prismas alargados, con hábito fibroso y más raramente hábito hojoso, como podemos apreciar en la fotografía nº. 46.

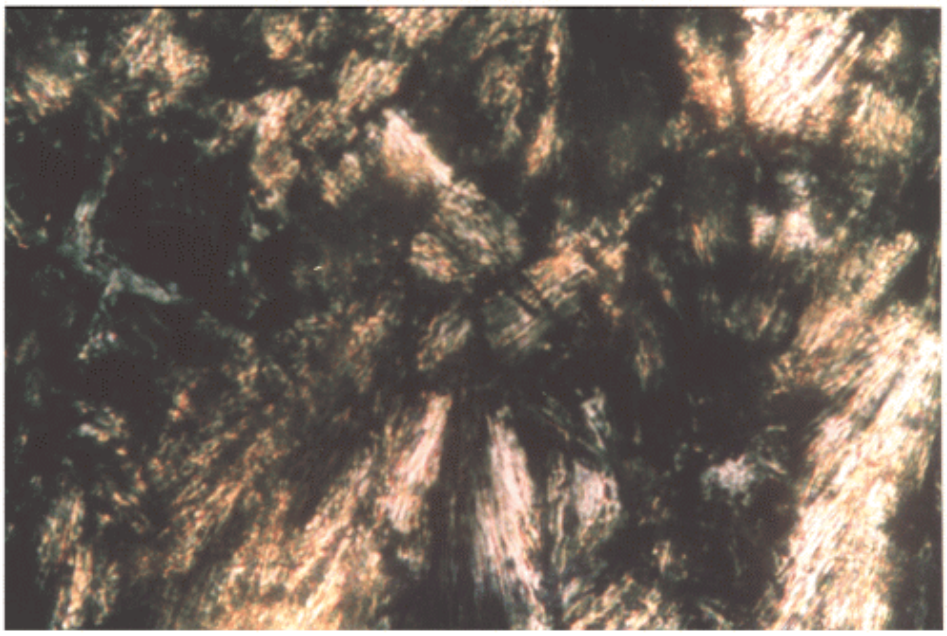


FOTOGRAFÍA Nº. 46.

Brushita al Análisis Óptico Diferencial mostrando un hábito hojoso. Nicolés paralelos. 40 X.

La figura de interferencia que origina son la de los cristales biáxicos, con un ángulo de los ejes ópticos de 85º y su signo óptico es positivo.

En lámina delgada, como la Brushita es un fosfato ácido, que se encuentra asociado generalmente al ácido úrico o urato, oxalatos y apatito. Se observa generalmente en la periferia del cálculo constituyendo una capa de cristales brillantes dispuestos radialmente en «abanico o escobilla» o mostrando claramente una disposición de largas fibras maclares, cuyo eje mayor suele ser perpendicular al de la capa subyacente. Fotografía nº. 47.



FOTOGRAFÍA Nº. 47.

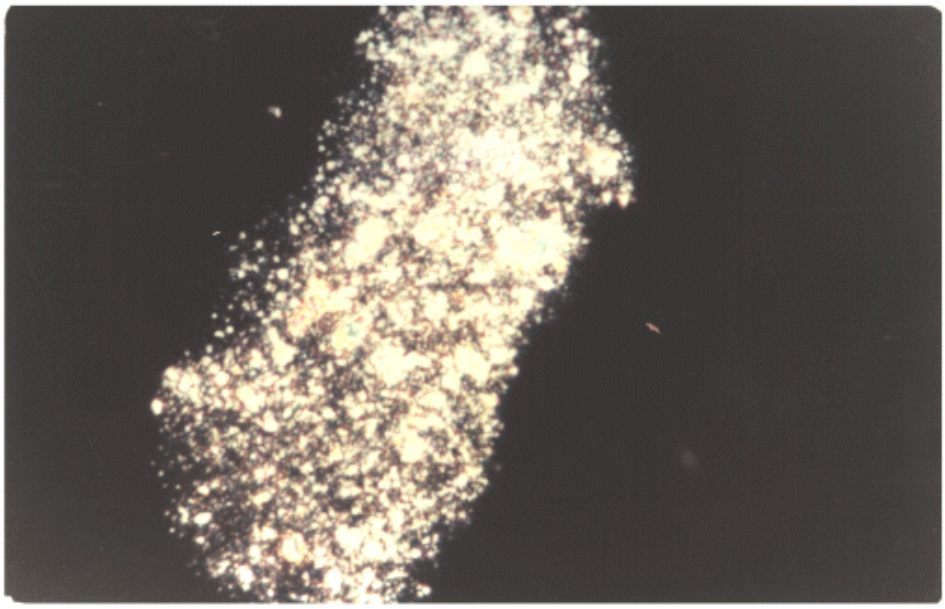
Lámina delgada mostrando cristales de brushita dispuestos radialmente en escobilla.

Pueden presentarse constituyendo la totalidad de una capa en toda su circunferencia y no acompañada en la misma por ningún otro componente, o también formando pequeños acumulos radiales o ramilletes

entremezclados con otros componentes.

IV-3, 6. La Whitlockita, al Análisis Óptico Diferencial, sus cristales son en su mayoría incoloros o grisáceos, muy raramente amarillentos.

La forma usual es la irregular, algunas laminares, pero resultante de la unión de pequeños granulitos. Su hábito es hexagonal. Su relieve es alto y su birrefringencia es baja, de manera que los colores deinterferencia que presentan son el negro, esto es, posición de extinción y más frecuentemente el gris: las figuras de interferencia que originan son las de los cristales uniáxicos y su signo óptico es negativo. La característica más destacada para su identificación mediante esta técnica es su color grisáceo con nicolés cruzados. Fotografía nº. 48.

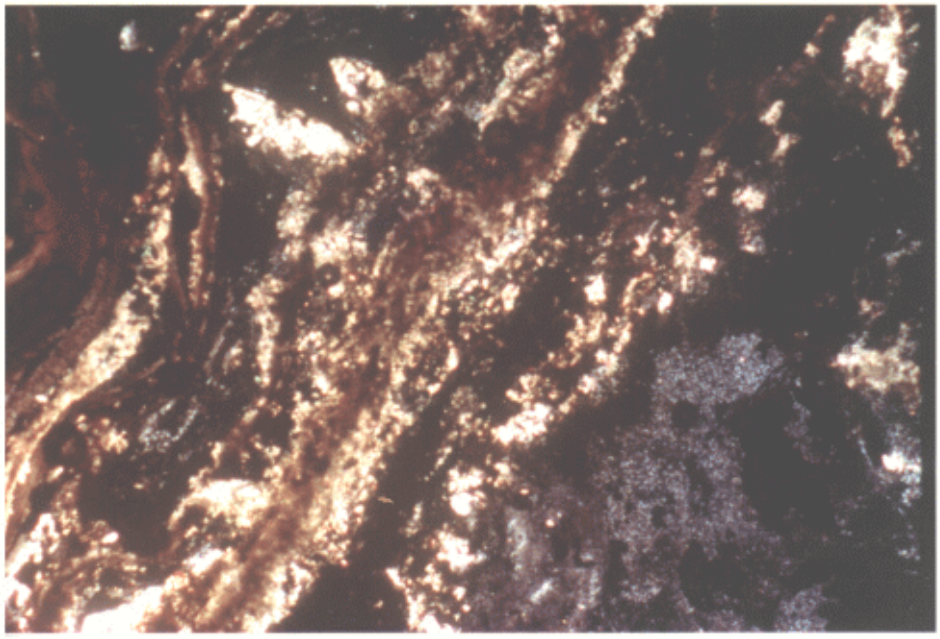


FOTOGRAFÍA Nº. 48.

Cristal de Whitlockita al Análisis Óptico Diferencial, apreciamos la puntuación grisácea que destaca con nicolés cruzados. 128 X.

En lámina delgada, sus cristales se presentan acompañando, generalmente, al apatito en menor

proporción que éste, aunque en ocasiones es mayoritario. Se sitúa usualmente en la periferia donde constituye capas concéntricas bien delimitadas, que rodean a un núcleo de apatito, oxalatos o ácido úrico y se intercalan con otras capas, generalmente de apatito. Se observa con un color gris azulado brillante y un tamaño muy pequeño de sus cristales que le dan un aspecto compacto, como podemos apreciar en la fotografía nº. 49.



FOTOGRAFÍA Nº. 49.

Lámina delgada donde se aprecia capas alternantes de Whitlockita y Apatito.

Las capas pueden ser circunferenciales y uniformes o presentar partes oblongas o lobulaciones. Menos frecuentemente, se sitúan en el núcleo, donde adoptan una estructura granular en la cual pueden verse

cristales con hábito hexagonal, e incluso romboédrico, entremezclándose con otros componentes.

IV-3, 7. MÉTODOS TÉRMICOS.

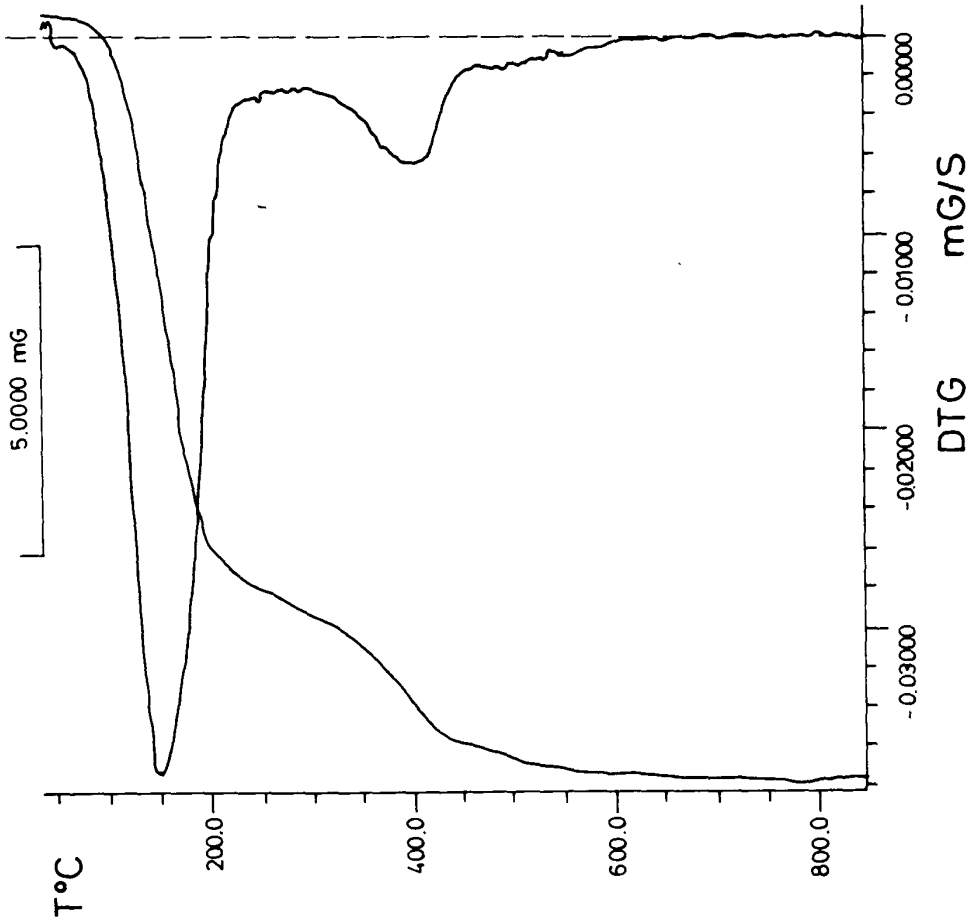
Para el estudio de los diagramas térmicos de los cálculos renales que contienen iones fosfatos, en los diversos tipos de compuestos en los que se puede presentar este ión en dichos cálculos, se ha efectuado una clasificación previa de los mismos, atendiendo a su composición.

En primer lugar se han agrupado todos aquellos cálculos constituidos exclusivamente por fosfatos minerales.

En las figuras n^{os}. 35 al 42, aparecen recogidos los diagramas termogravimétricos de los cálculos renales correspondientes a los pacientes AGR, SRDG, AAP, MMS, CPA, JLBS, JNS y MSV, respectivamente.

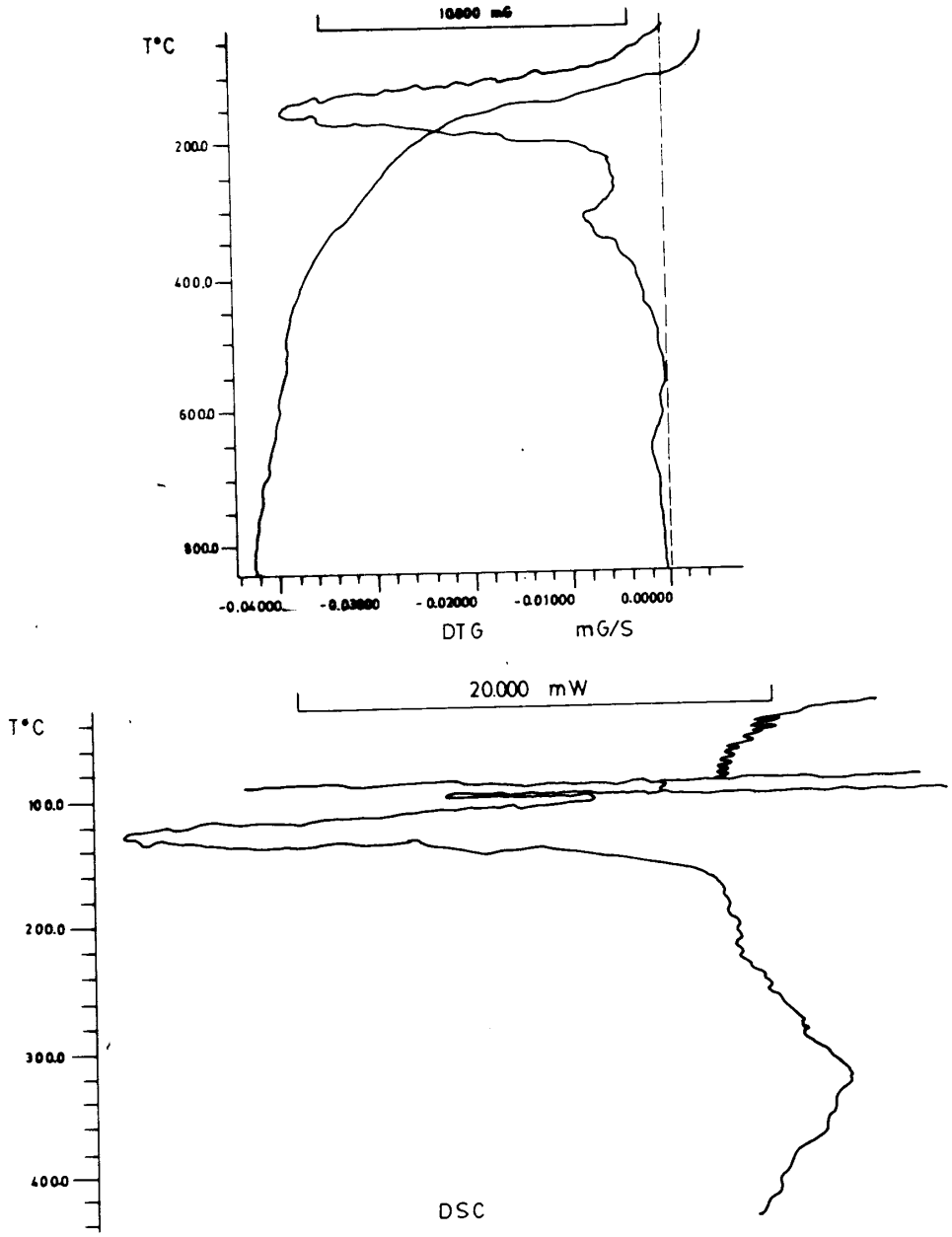
En la figura nº. 35 aparecen los diagramas de T. G. y D. T. G. del cálculo correspondiente al paciente AGR. El diagrama T. G. presenta dos efectos de pérdida de peso en el intervalo de temperaturas comprendido entre 352 ºC y 550 ºC; el primero de ellos presenta un máximo a 150 ºC que corresponde a un proceso de deshidratación, y al segundo centrado a 400 ºC, probablemente

Fig. nº. 35



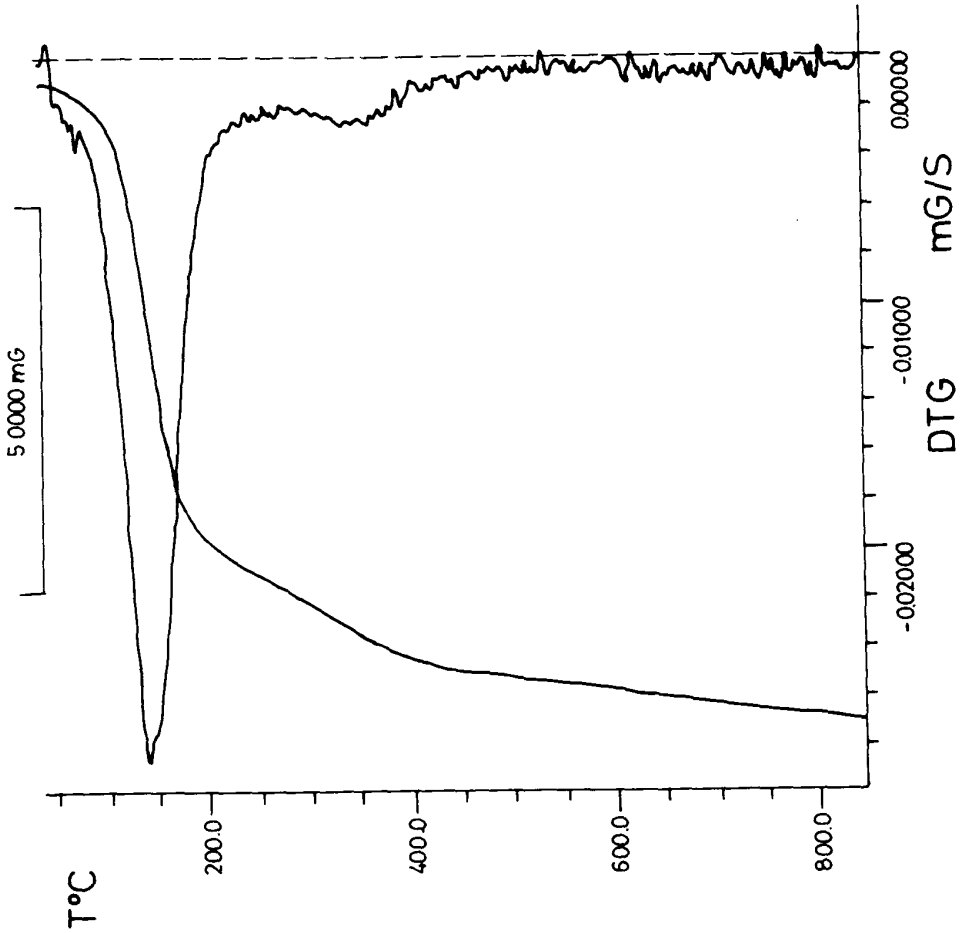
DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO AGR

Fig. nº. 36



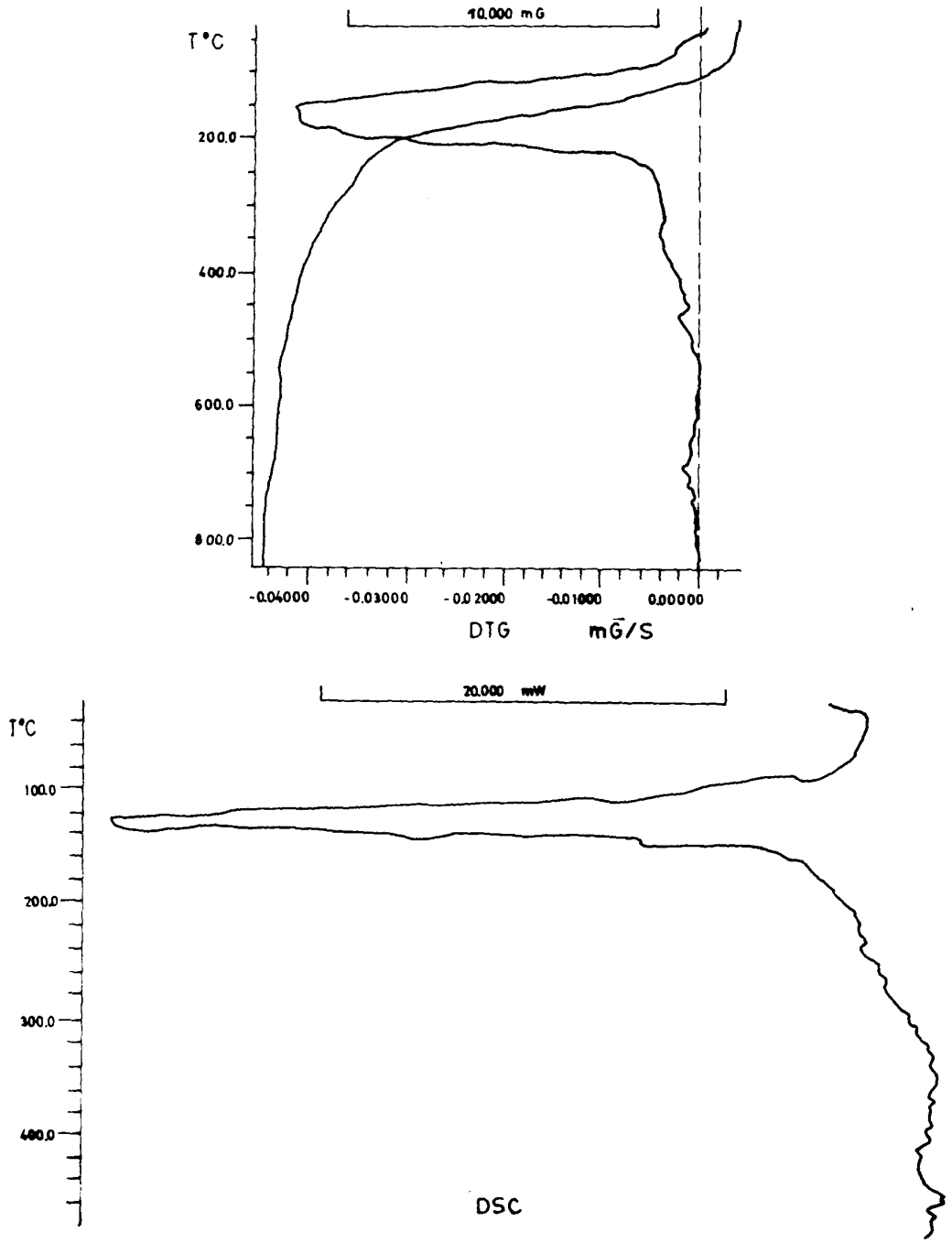
DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO SRDG

Fig. nº 37



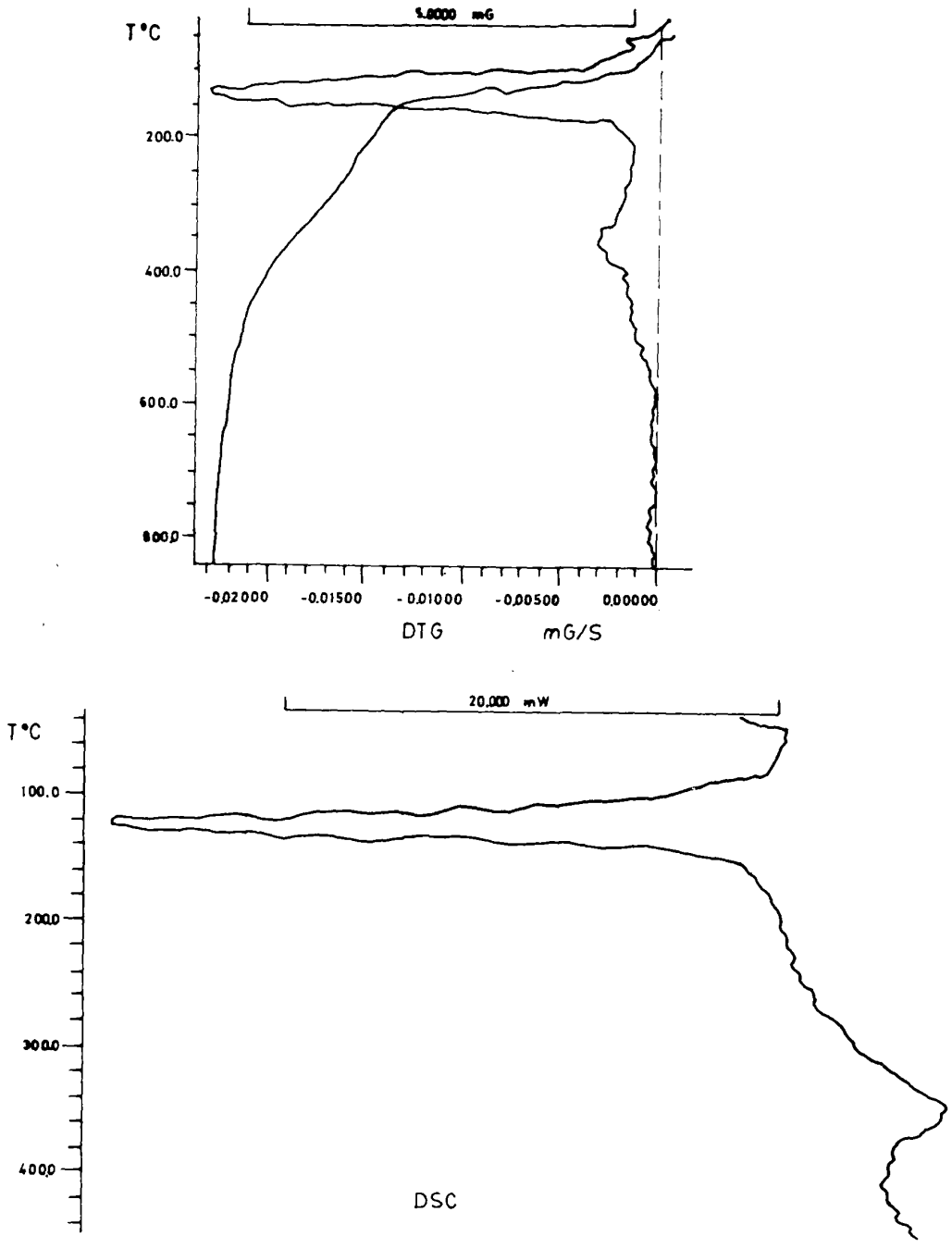
DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO AAP

Fig. nº. 38



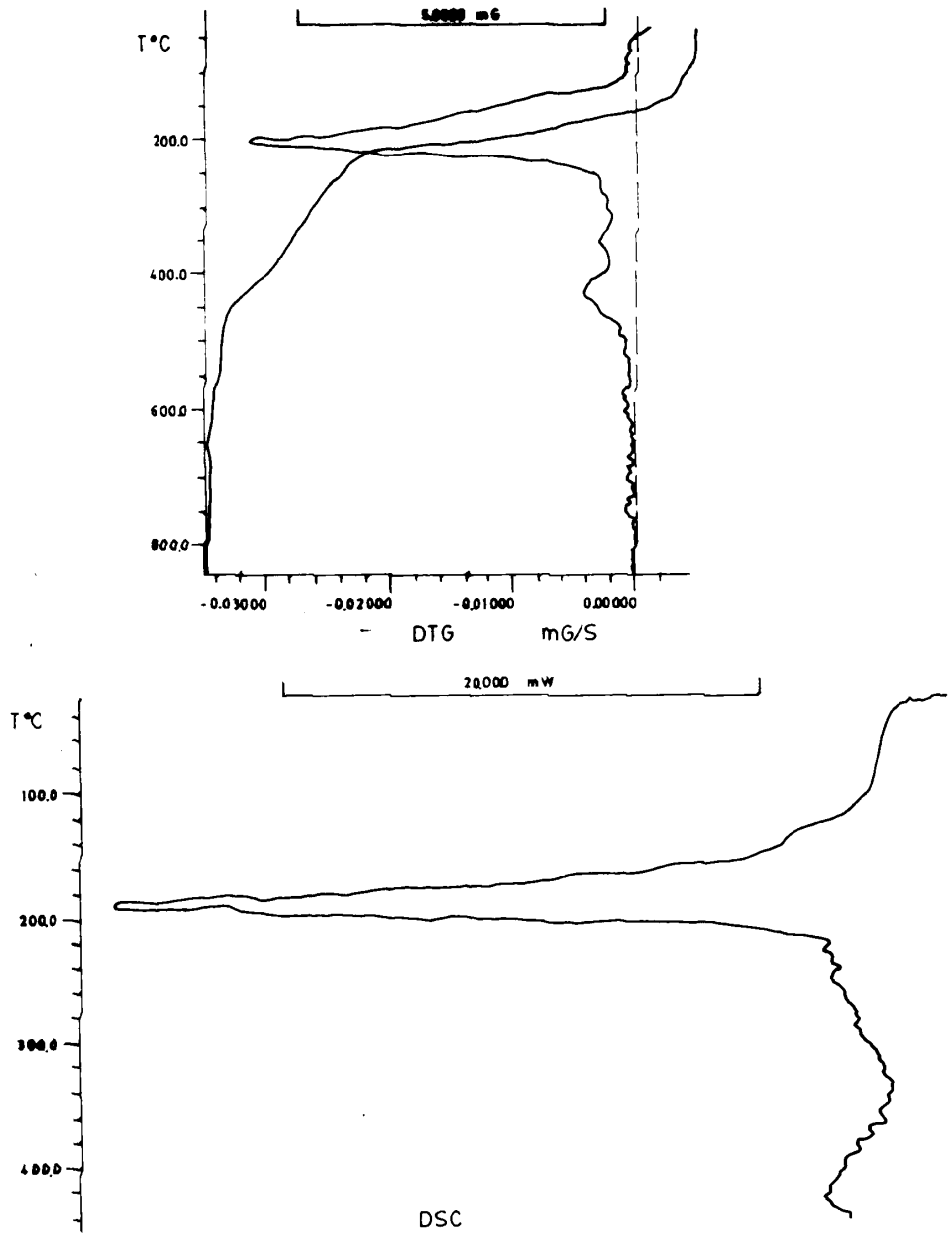
DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO MSS

Fig. nº. 39



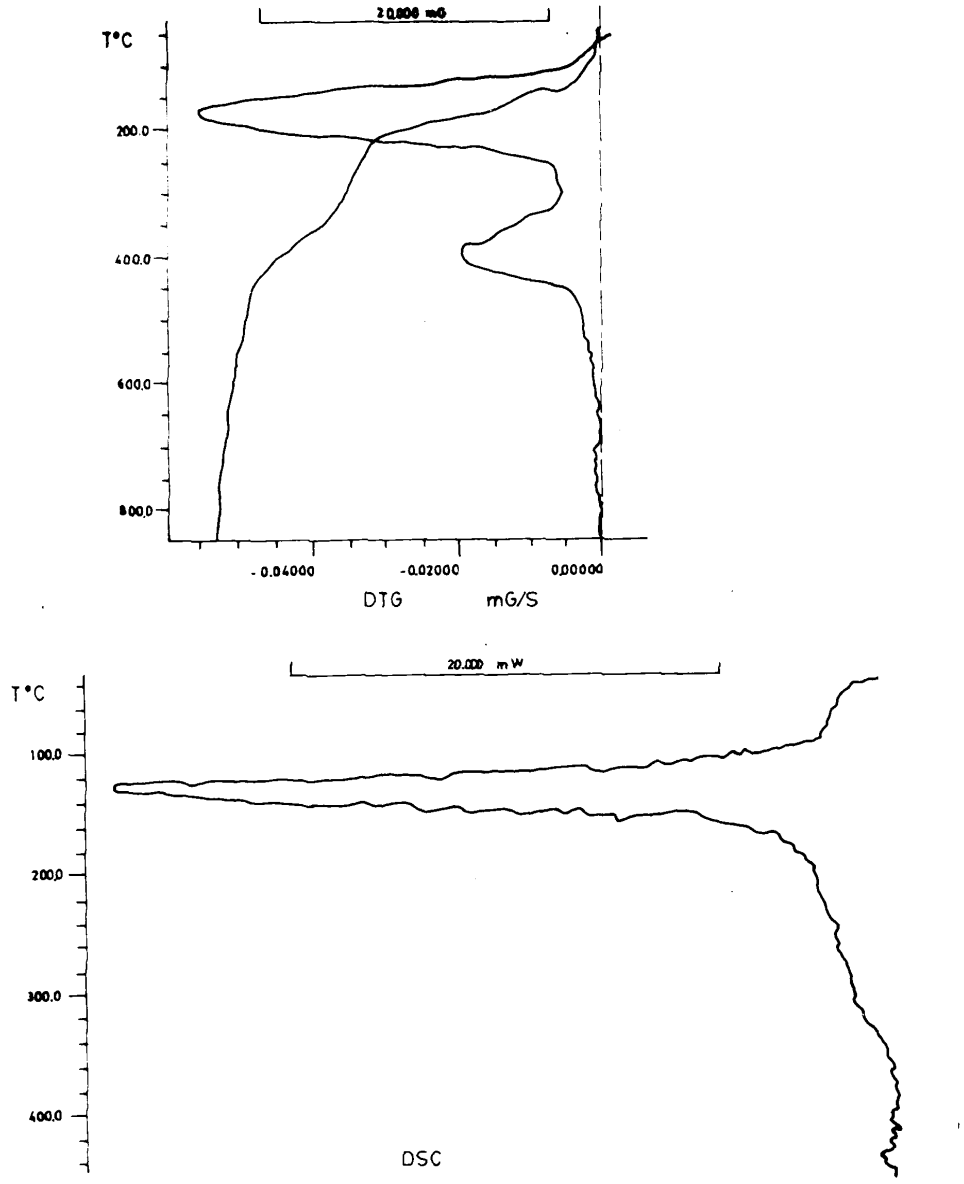
DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO CPA

Fig. nº. 40



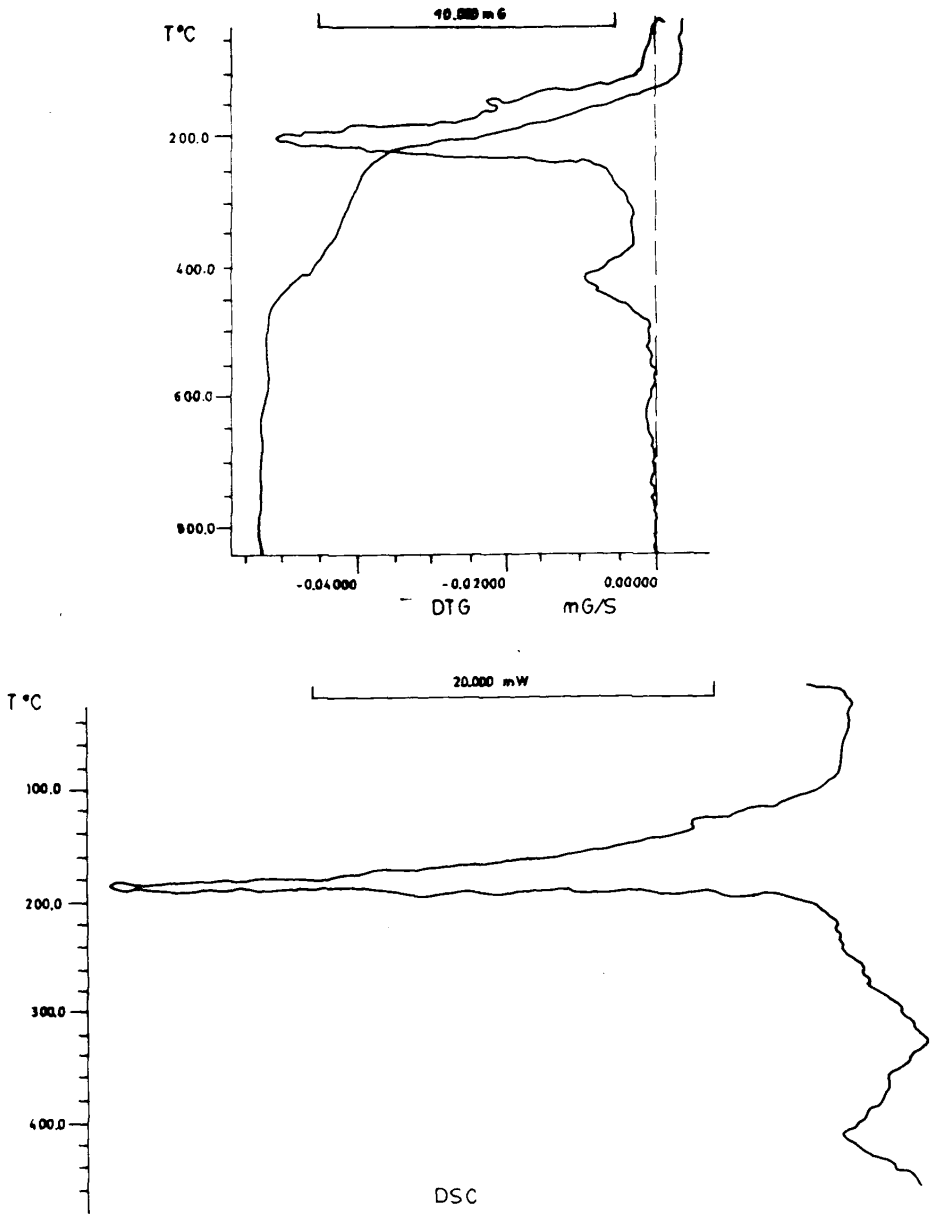
DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO JLBS

Fig. nº. 41



DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CALCULO JNS

Fig. nº. 42



DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO MSV

a un proceso de descomposición. La comparación de este diagrama con los que aparecen en la bibliografía para muestras de fosfatos, ha permitido establecer que dicho cálculo está constituido por estruvita en un 100 %. Apoyan esta afirmación el tanto por ciento de pérdida de peso encontrado para el proceso de deshidratación (45,8 %) que coincide con el teórico (42,02 %).

El resto de los cálculos están constituidos por mezclas de fosfatos en los que siempre aparece la estruvita. El porcentaje de esta sustancia en los cálculos se ha determinado a partir de las pérdidas de peso correspondientes al proceso de deshidratación.

En la tabla XI, aparecen recogidos los resultados obtenidos, en los que se ha calculado por diferencia el contenido en materia inerte o apatito.

Por otra parte, junto con los diagramas T. G.,en la mayor parte de los casos, aparecen los diagramas de C. D. S., en los que puede observarse un fuerte efecto endotérmico centrado sobre 130 ºC, que corresponde al proceso de deshidratación de la estruvita. A partir de las áreas de los citados efectos se ha calculado la entalpía de deshidratación que presenta un valor medio de 47 K $Jmol.^{-1}$, lo cual indica que las moléculas de agua de la estruvita se encuentran fuertemente retenidas en la estructura cristalina de ésta.

TABLA XI

CONTENIDO DE ESTRUVITA Y MATERIA INERTE O APATITO

Muestra	% Estruvita	% Materia inerte
- SRDG	51,8	48,2
- AAP	62,3	37,7
- MMS	84,7	15,3
- CPA	74,2	25,8
- JNS	78,3	21,7
- MSV	48,4	51,6

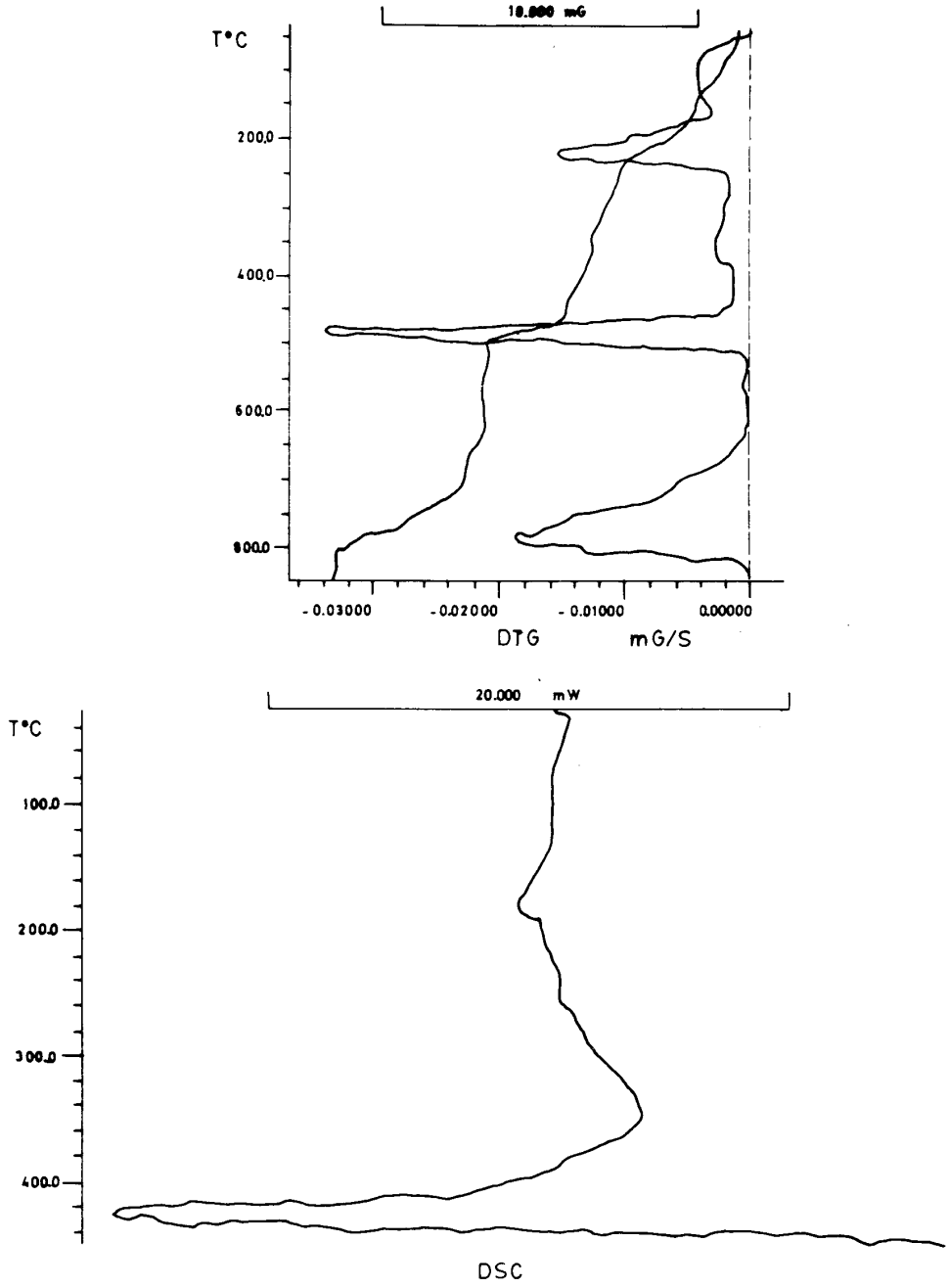
En las figuras n^{os}. 43 a 50 se recogen los diagramas termoanalíticos de los cálculos correspondientes a los pacientes FGP, MSJ, AML, RRR, MUC, JSV, IVR y MCC, respectivamente. Cada uno de estos diagramas muestra claramente la presencia de oxalatos, dado que aparecen todos los efectos descritos anteriormente para estas sustancias.

Debido a los altos valores del residuo encontrados, estos cálculos deben contener, además, materia inerte y probablemente fosfatos minerales, entre los que se debe encontrar la estruvita, detectable por laforma de los picos del D. T. G. de pérdida de agua, si bien el solapamiento de este proceso con el correspondiente a la deshidratación de los oxalatos, impide la determinación cuantitativa de aquélla y de los correspondientes porcentajes de whewellita y weddellita.

Por todo ello, sólo es posible, en estos cálculos, determinar el contenido en oxalato anhidro, el porcentaje total de agua (proveniente de oxalatos y fosfatos) y el resto se ha asignado a materia inerte (aquí se incluyen en forma anhidra aquellas especies no oxalatos, que puedan cristalizar hidratadas, por ejemplo: estruvita.

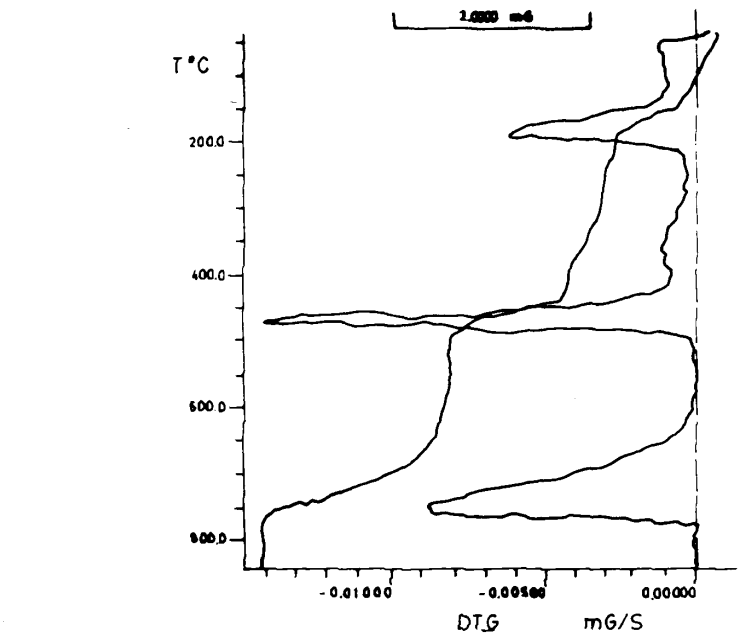
En la tabla XII, se recogen los datos correspondientes a estos cálculos.

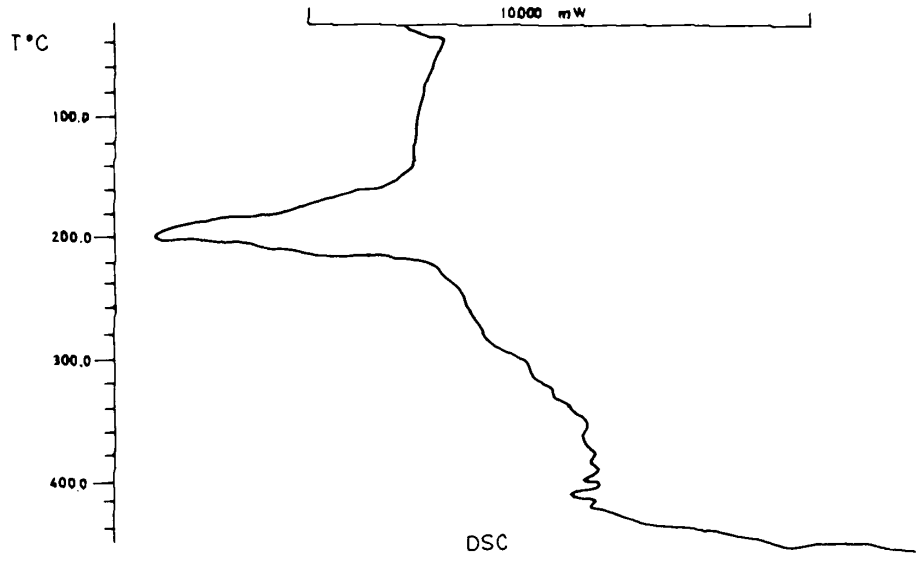
Fig. nº. 43



DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO FGP

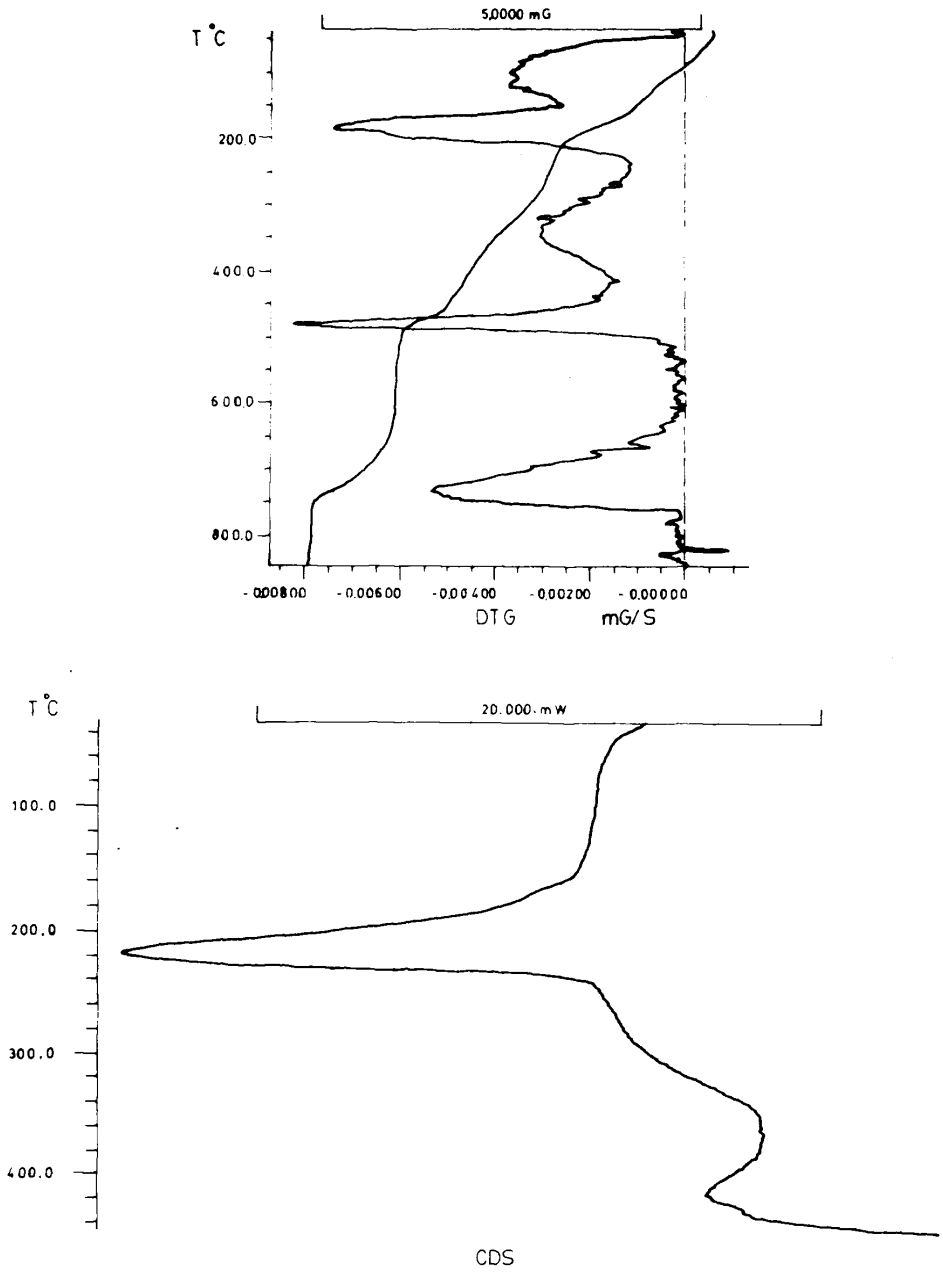
Fig. nº. 44





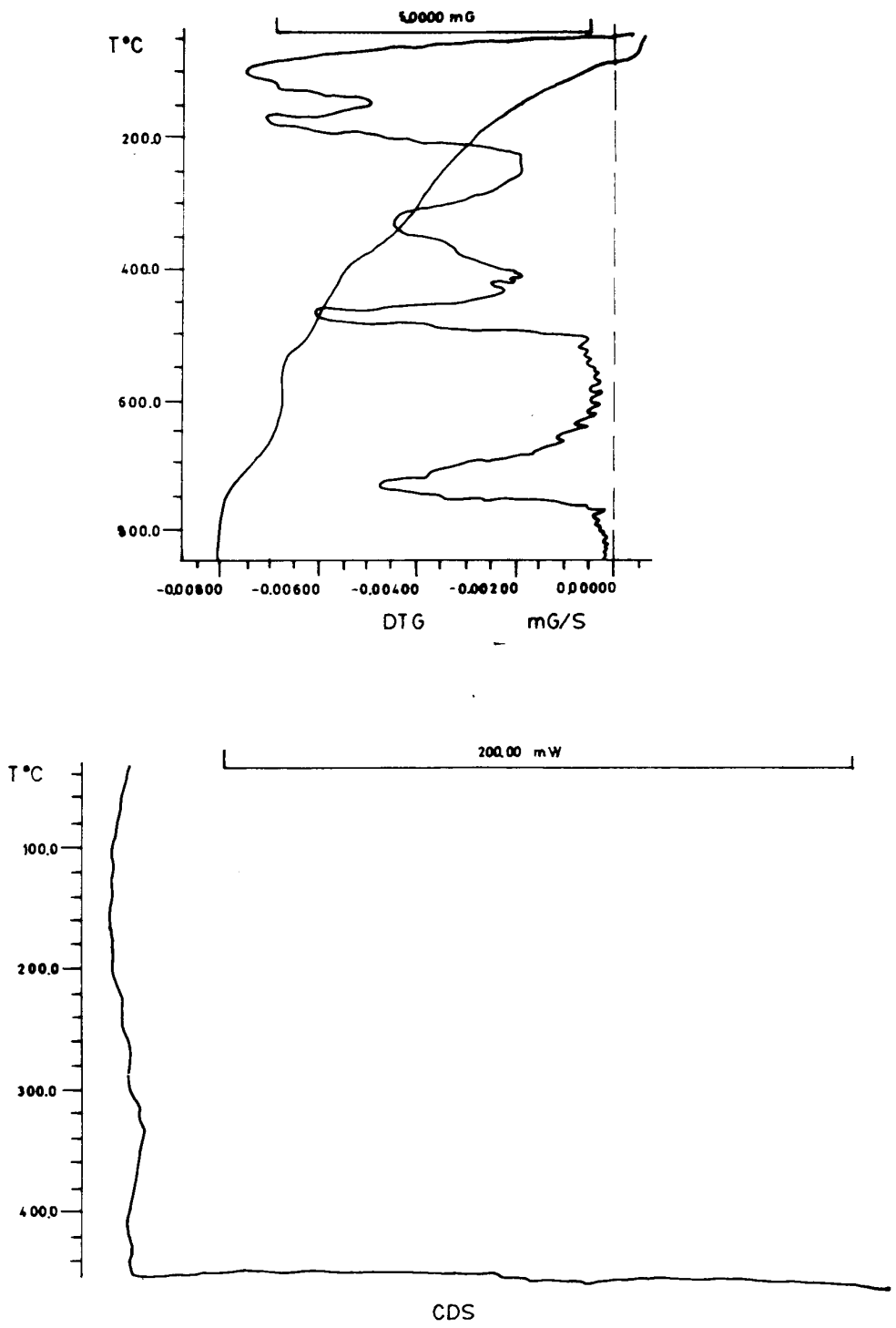
DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO MSJ

Fig. nº. 45



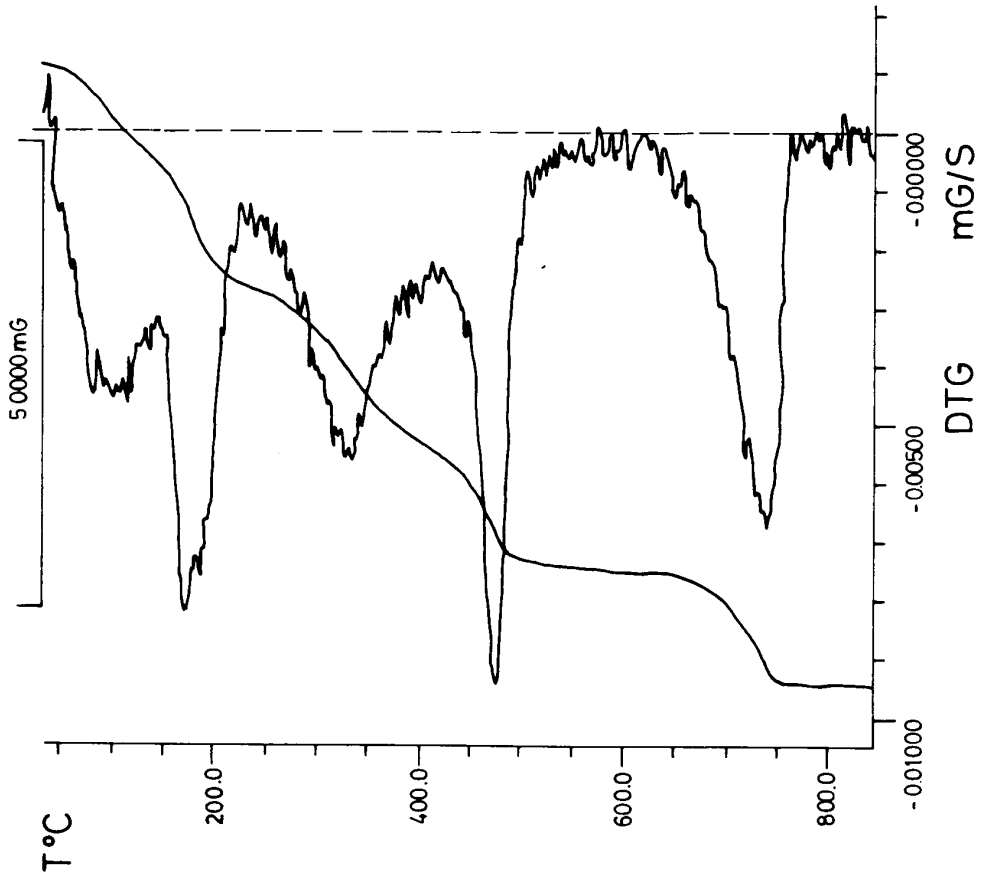
DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO AML

Fig. nº. 46



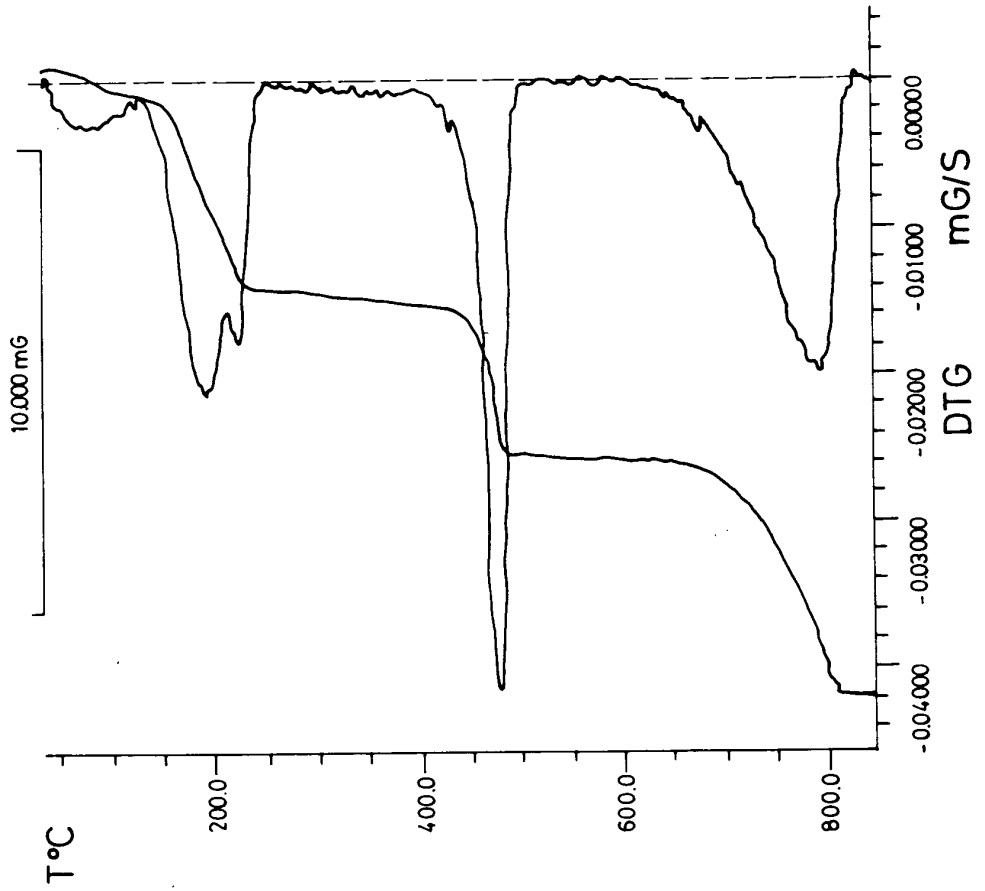
DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO RRR

Fig. nº. 47



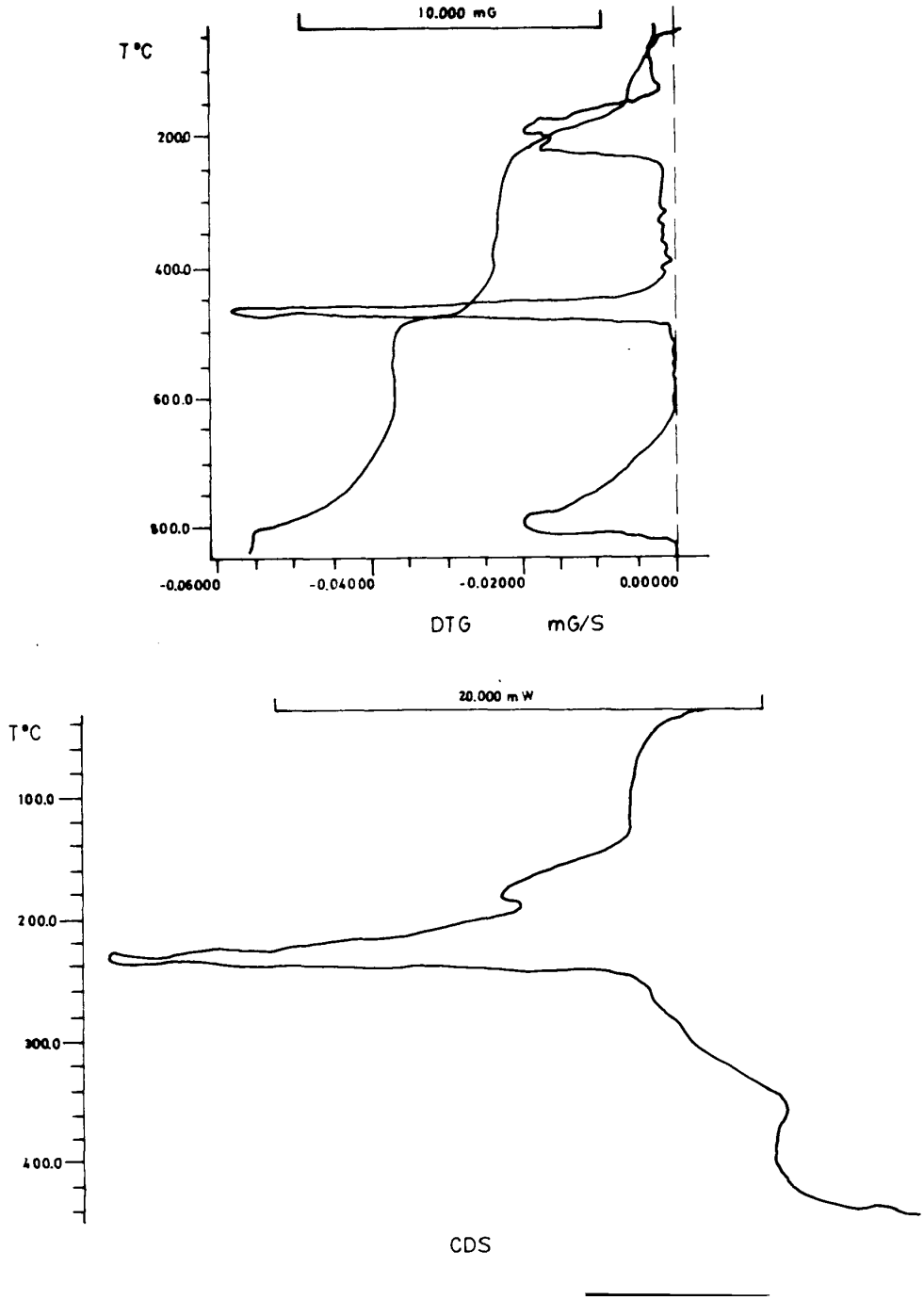
DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO MCFC

Fig. nº. 48



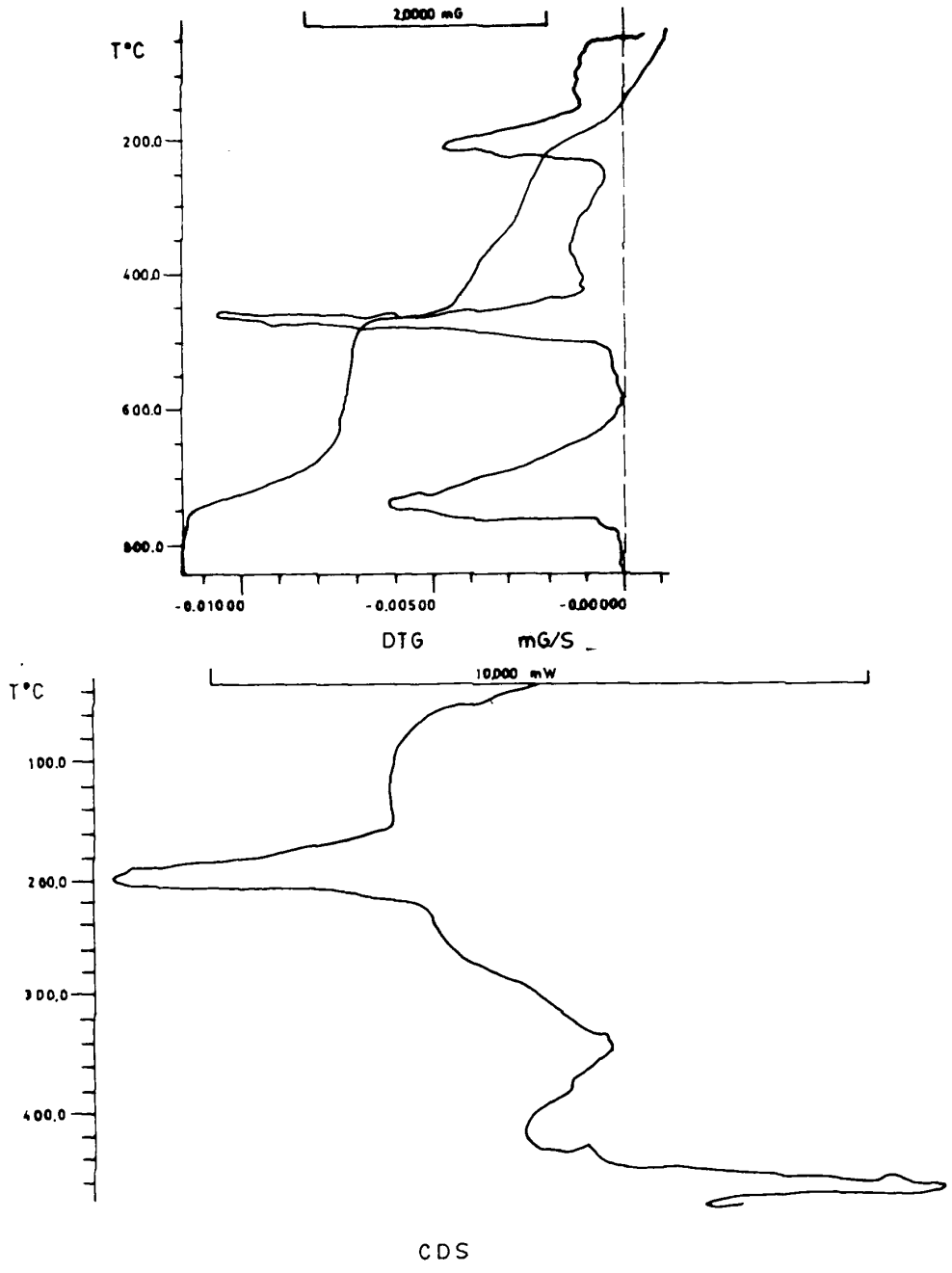
DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO JSV

Fig. nº. 49



DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO IVR

Fig. nº. 50



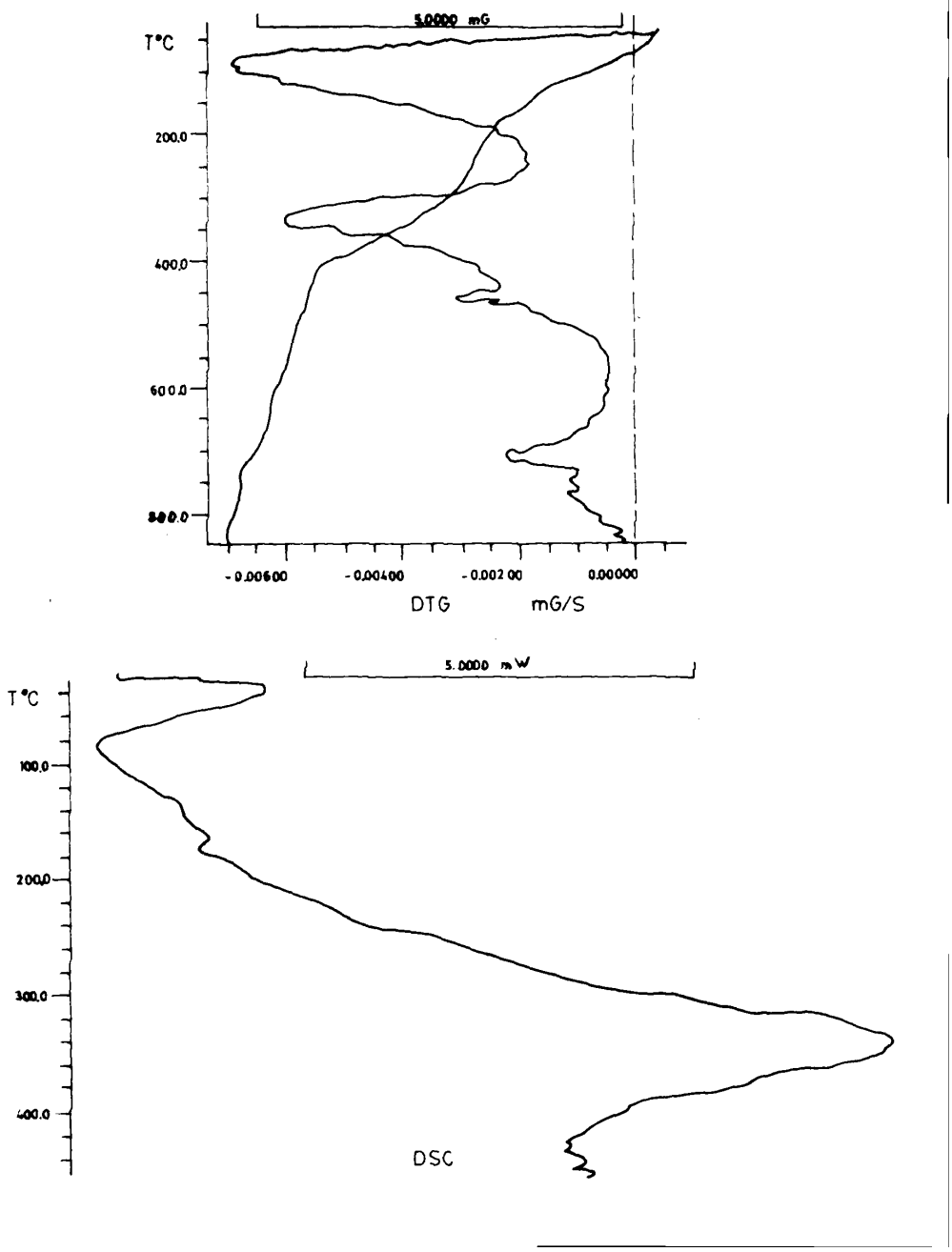
DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO MCC

En las figuras n^{os}. 51 a 53, se han recogido los diagramas de T. G., D. T. G. y C. D. S. de los cálculos renales correspondientes a los pacientes JLMM, LGG y JLF. Los tres cálculos destacan por su alto contenido en materia inerte, probablemente apatito, con valores del 80,3 %, 78,3 % y 81,8 % de residuo, respectivamente. Por otra parte, los diagramas de T. G. y D. T. G. son en los tres casos semejantes, de modo que presentan efectos de pérdidas de peso centrados en las curvas de D. T. G. sobre 100 ºC, 340 ºC y 700 ºC. El primero de citados efectos, por su forma y posición, puede asignarse al proceso de deshidratación de la estruvita; el segundo, puede asignarse a la descomposición de uratos sin que pueda descartarse una descomposición simultánea de oxalatos o carbonatos. Finalmente, el efecto de pérdida de peso centrado sobre 700 ºC se puede asignar al proceso de transformación de carbonato cálcico en óxido cálcico; este proceso implica una pequeña pérdida de peso (del orden del 1 %), que sugiere que la cantidad de oxalato presente en el cálculo es mínima.

La superposición de los citados efectos de pérdida de peso, hace que en estos tres casos no se puedan cuantificar las proporciones de los componentes que acompañan al apatito y que probablemente sean estruvita, uratos y oxalatos.

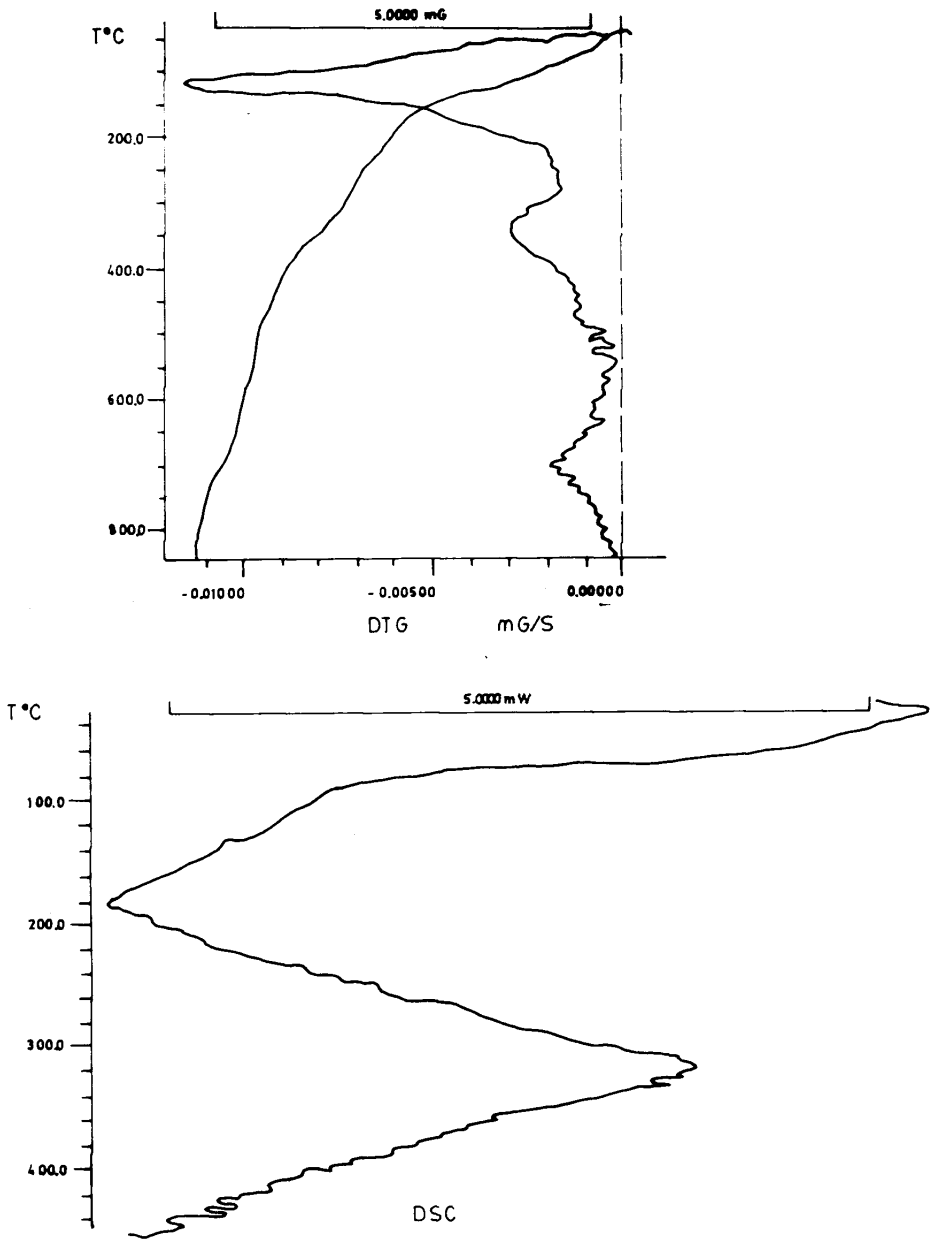
En la figura nº. 54 se han recogido los

Fig. nº. 51



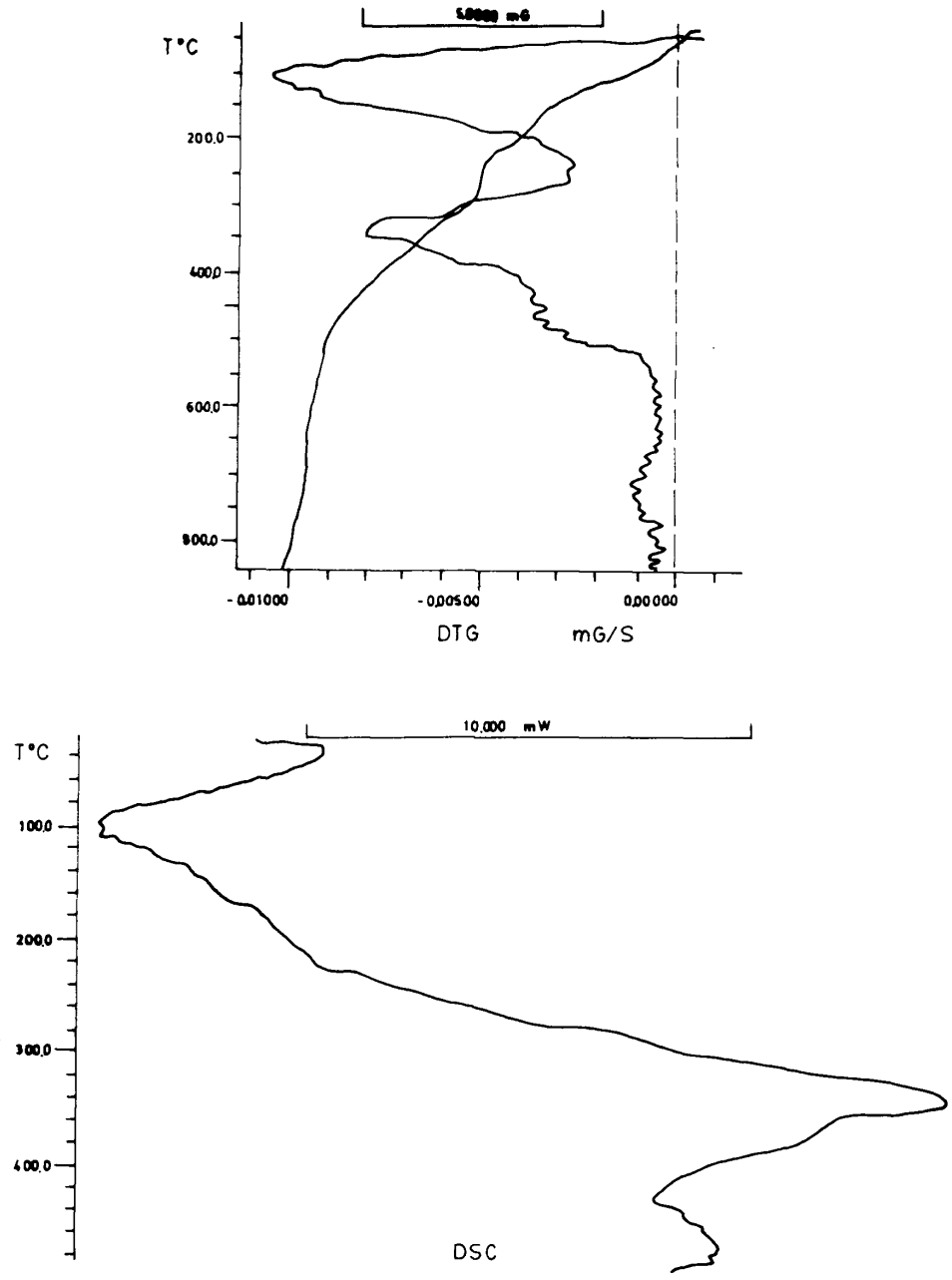
DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO JLMM

Fig. nº. 52



DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO LGG

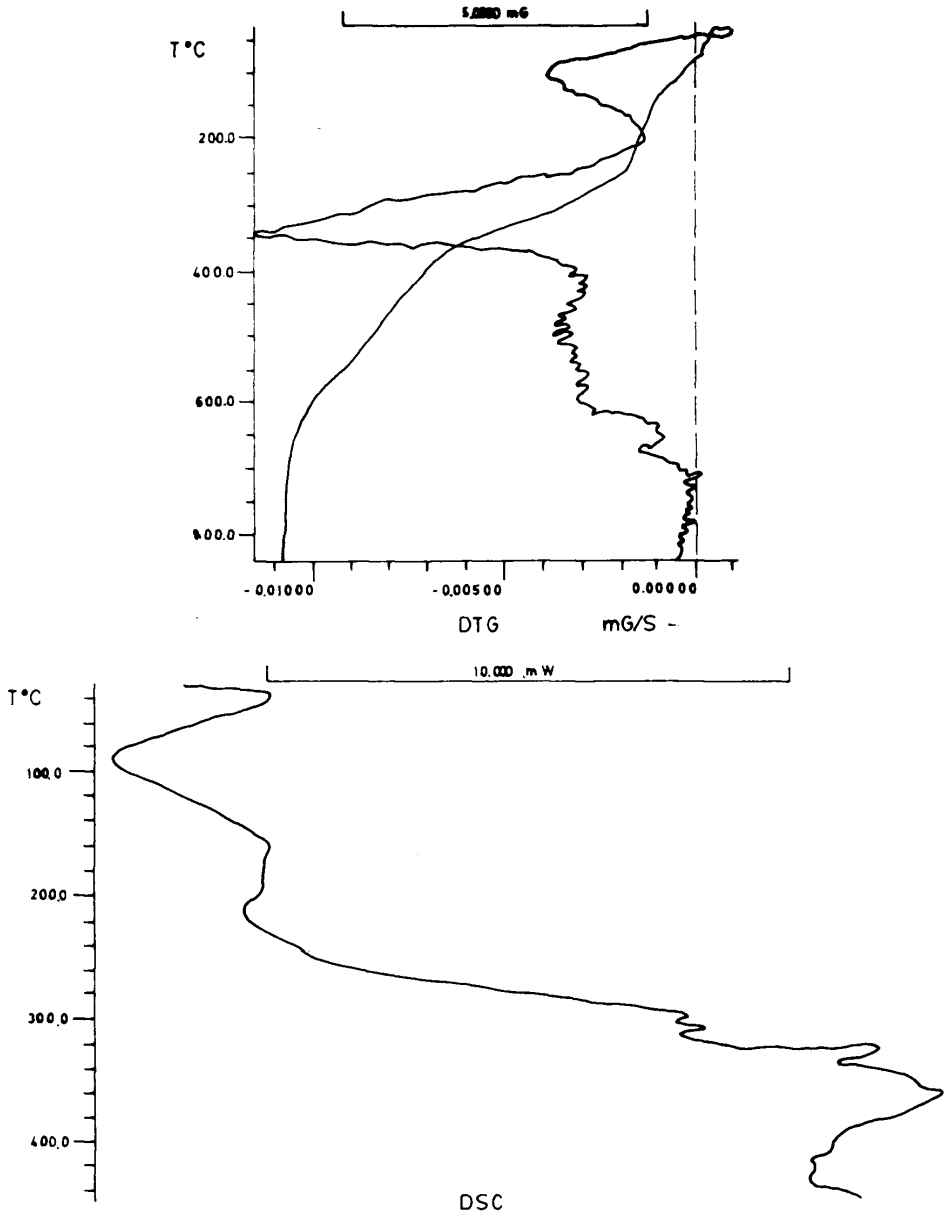
Fig. nº. 53



DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO JLF

diagramas de T. G., D. T. G. y C. D. S. correspondientes al cálculo del paciente DSS. Al igual que en los tres casos anteriores, los datos termoanalíticos indican la presencia de un elevado porcentaje de residuo (71,9 %), constituido probablemente por apatito. Sin embargo, se diferencia de los anteriores en la ausencia de oxalatos, predominando algún tipo de urato hidratado como componente no inerte, posiblemente ácido úrico dihidrato.

Fig. nº. 54



DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO DSS

IV-4. COMPONENTES CISTÍNICOS

IV-4. COMPONENTES DE CISTINA EN LOS CÁLCULOS GÉNITO-URINARIOS

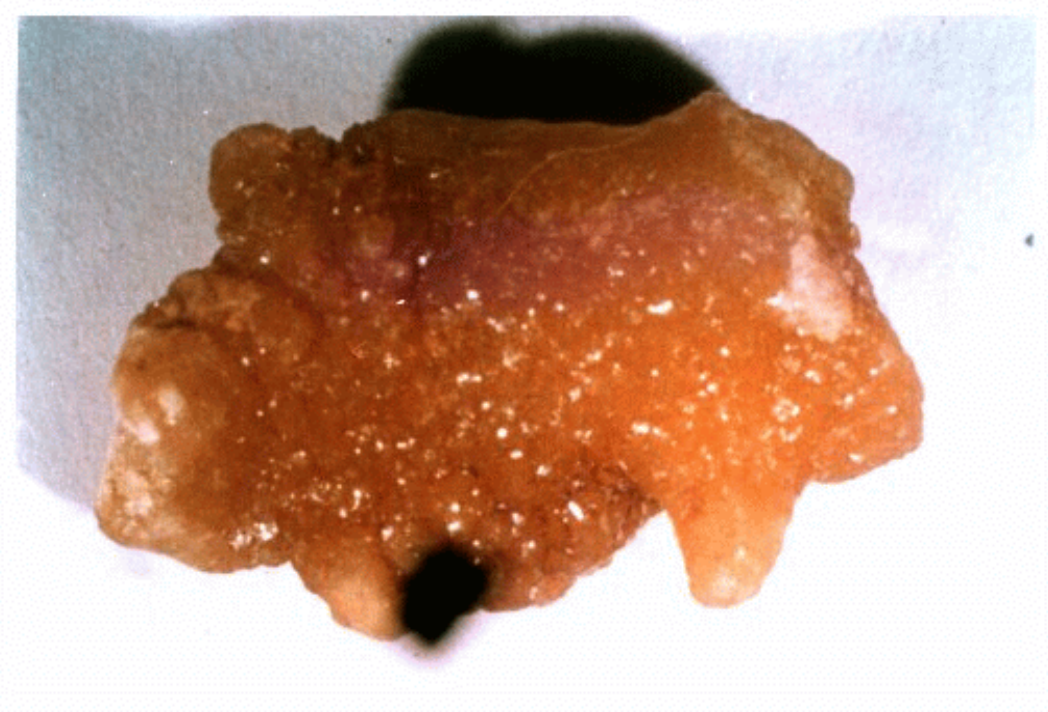
IV-4, 1.- A causa de que la cistina es un aminoácido relativamente insoluble, ésta puede precipitar en los túbulos renales de pacientes cistinúricos para formar cálculos de cistina.

Su frecuencia es pequeña en las colecciones de cálculos de todos los países y oscila entre un 0,43 a un 2 %, excepto en los niños, en quienes su incidencia es mayor y puede alcanzar un 10 % según MALEX, R. S.; KELAIS, P. P. (1975), alrededor de la cual también oscila la proporción de cálculos renales de cistina de nuestros pacientes litiásicos en la edad pediátrica. Ocasionalmente, su incidencia en niños puede ser mayor, según WESTBURY, E. J. (1974).

El estudio macroscópico de este tipo de cálculos puede ser muy orientativo: Su morfología es variable, desde cálculos coraliformes que forman un molde de las cavidades renales, fotografía nº. 50, y cálculos redondeados ovales o aplanados. Fotografía nº. 51.

FOTOGRAFÍA Nº. 50.

Aspecto macroscópico de cálculo de cistina coraliforme.



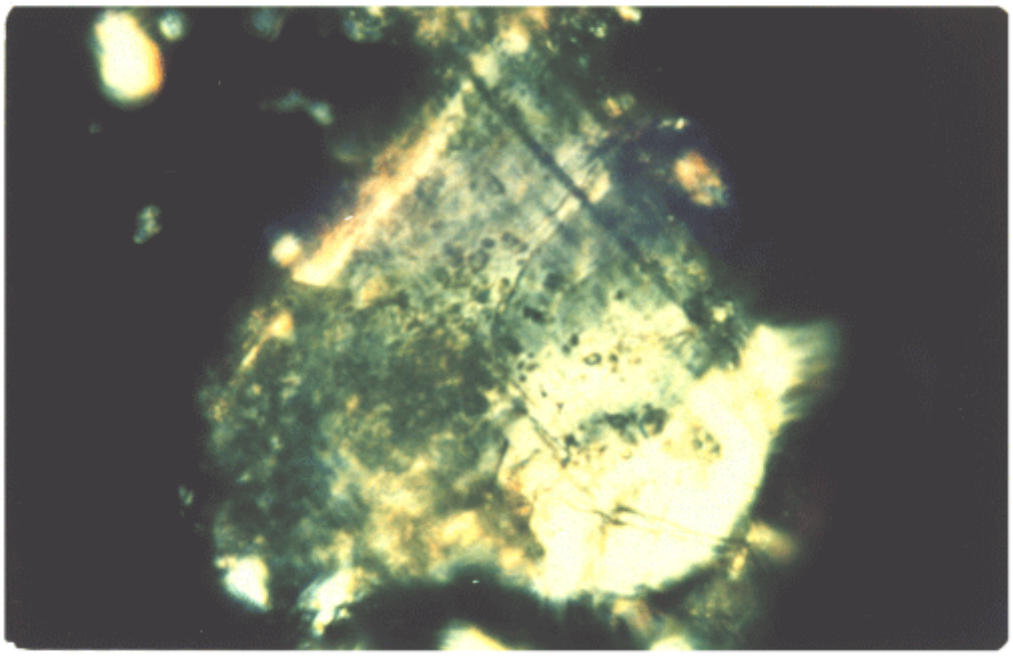
FOTOGRAFÍA Nº. 51.

Aspecto macroscópico del cálculo oval de cistina. Destaca su aspecto céreo y su color amarillo.

Su tamaño varía entre muy pequeño, para aquellos cálculos expulsados espontáneamente, hasta muy grandes, como aquellos cálculos renales coraliformes o

los cálculos vesicales de gran volumen. Su superficie lisa o con irregularidades escasamente prominentes. Su consistencia es dura (irrompibles manualmente) salvo los cálculos pequeños, y su radioopacidad es positiva, aunque discreta y homogénea. Su coloración oscila entre el blanquecino, amarillo pálido y el amarillo brillante «céreo», y al corte su interior es compacto con colores semejantes.

Al Análisis Óptico Diferencial, sus cristales son incoloros o blanco-grisáceos con forma de prismas hexagonales cortos, muchas veces distorsionados, o con forma de tablones. Raramente se observan como cristales irregulares que son consecutivos al empaquetamiento de unos cristales con otros. El relieve que presentan es alto y su birrefringencia pequeña, de manera que sólo se observan colores de interferencia bajos, (gris, blanco, amarillo de primer orden). Fotografía nº. 52.



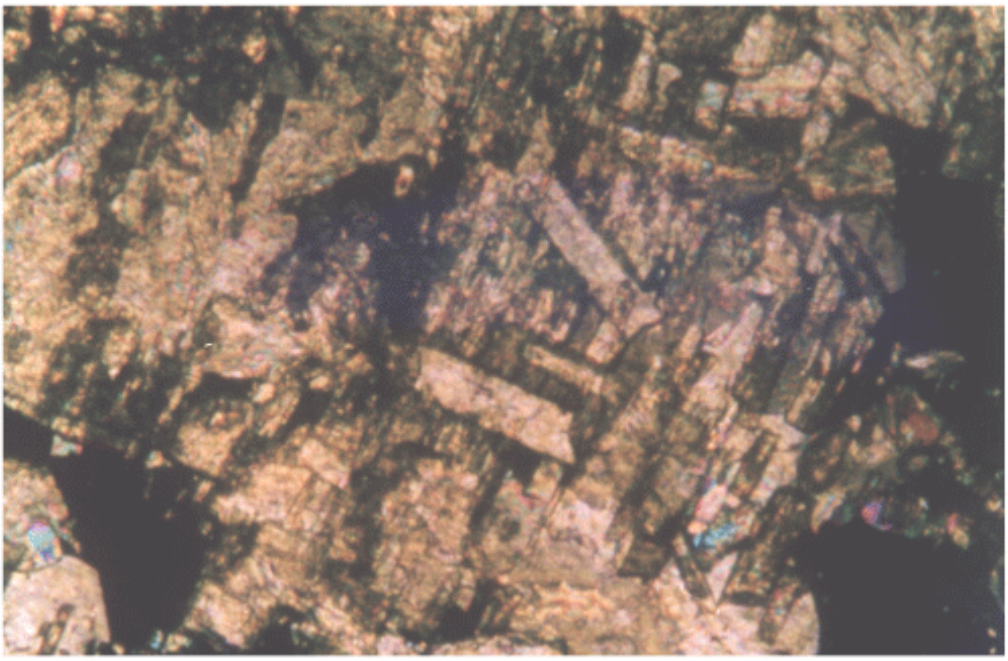
FOTOGRAFÍA Nº. 52.

Cristal de cistina. Nicolés cruzados. 120 X.

Su figura de interferencia es la de los cris tales uniáxicos y su signo óptico es positivo.

En lámina delgada, los cálculos de cistina se presentan puros o asociados al apatito y rara vez

al oxalato, estruvita o material orgánico mucilaginoso. Cuando hay otros componentes, éstos se sitúan generalmente en la periferia y la cistina en el centro. El núcleo se observa cristales más o menos alargados o de hábito hexagonal, de gran tamaño y mejor acoplados que en la periferia. La corteza, por el contrario, generalmente se aprecian como cristales mas pequenos, casi siempre de hábito prismático (tablones) y mal acoplados, de manera que dejan entre sí muchas oquedades. Fotografía nº. 53.



FOTOGRAFÍA Nº. 53.

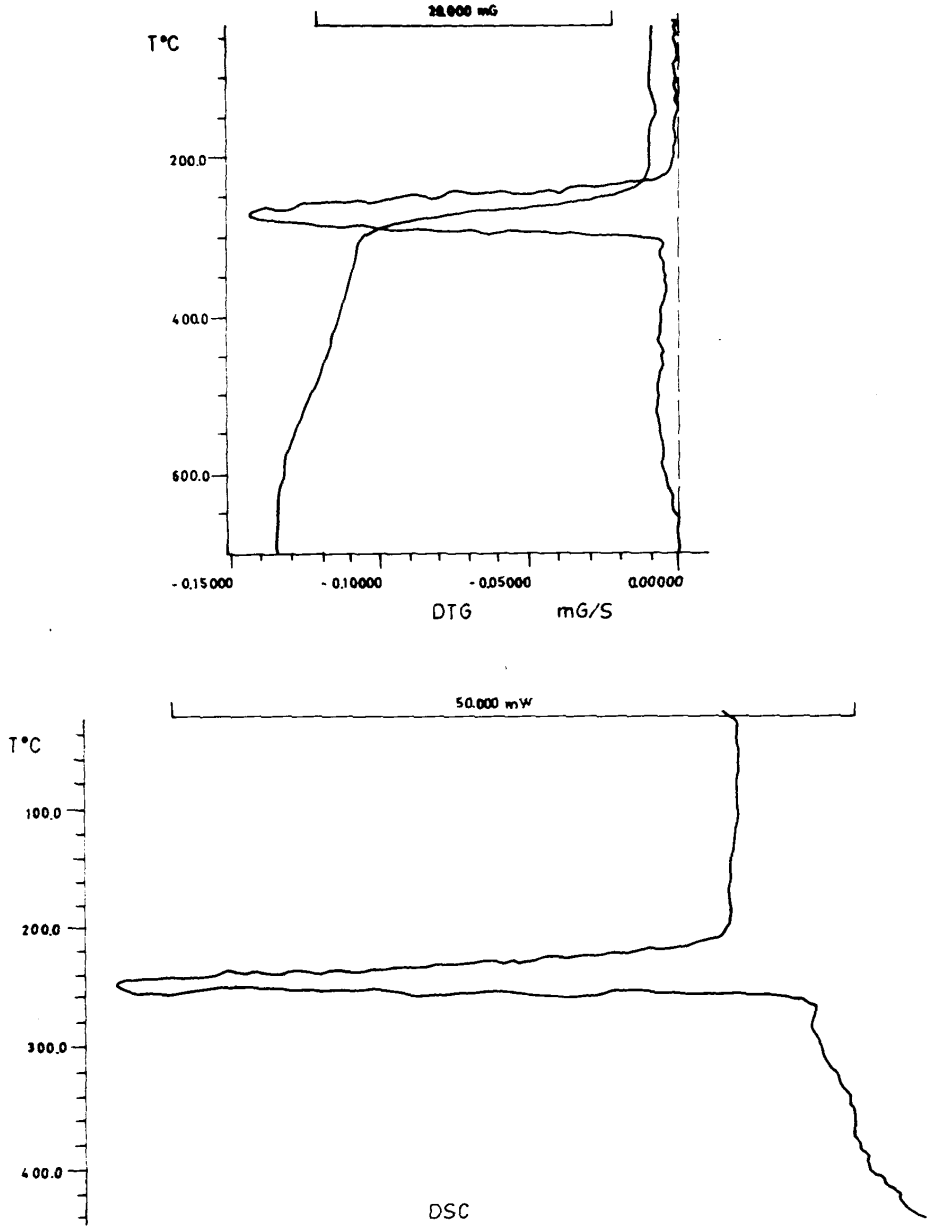
Lámina delgada correspondiente a un cálculo de cistina donde se aprecian cristales de hábito prismático mal acoplados.

IV-4, 2. MÉTODOS TÉRMICOS.

En la figura nº. 55, tenemos el diagrama de T. G., D. T. G. y C. D. S. del cálculo correspondiente al paciente JMM y son concordantes con los que aparecen descritos en la bibliografía por D'ASCENZO et al. (1983), para la cistina, y presenta un residuo nulo como era de esperar.

Por otra parte, el diagrama de C. D. S. correspondiente a este cálculo, presenta un fuerte efecto endotérmico centrado a 242 ºC, característica de esta sustancia.

Fig. nº. 55



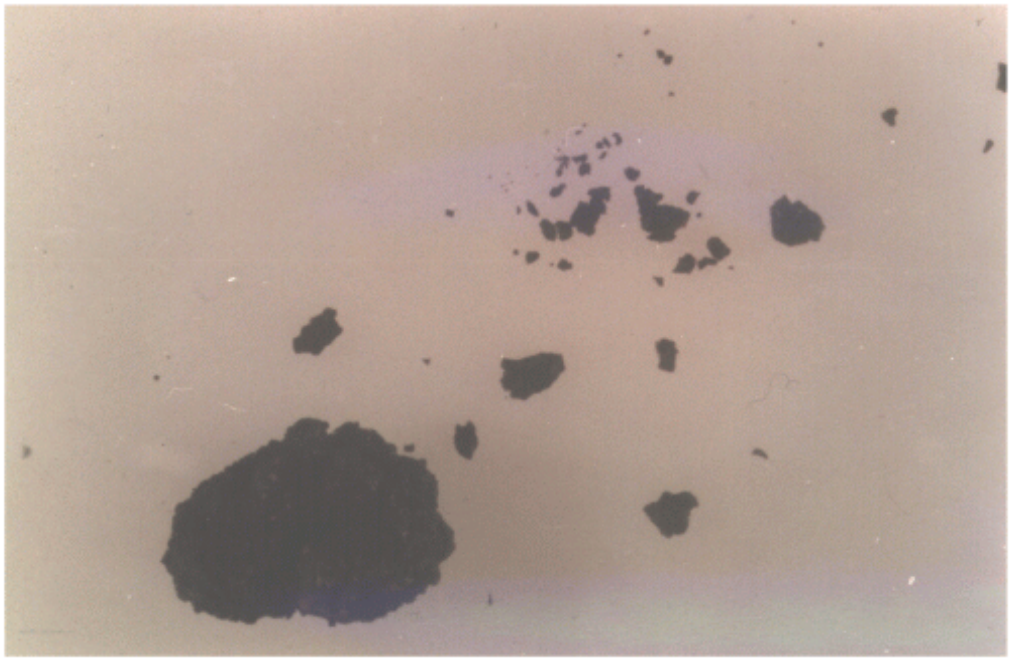
DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO JMM

IV-5. OTROS COMPONENTES

IV-5. OTROS COMPONENTES INTEGRANTES DE LOS CÁLCULOS GÉNITO-URINARIOS.

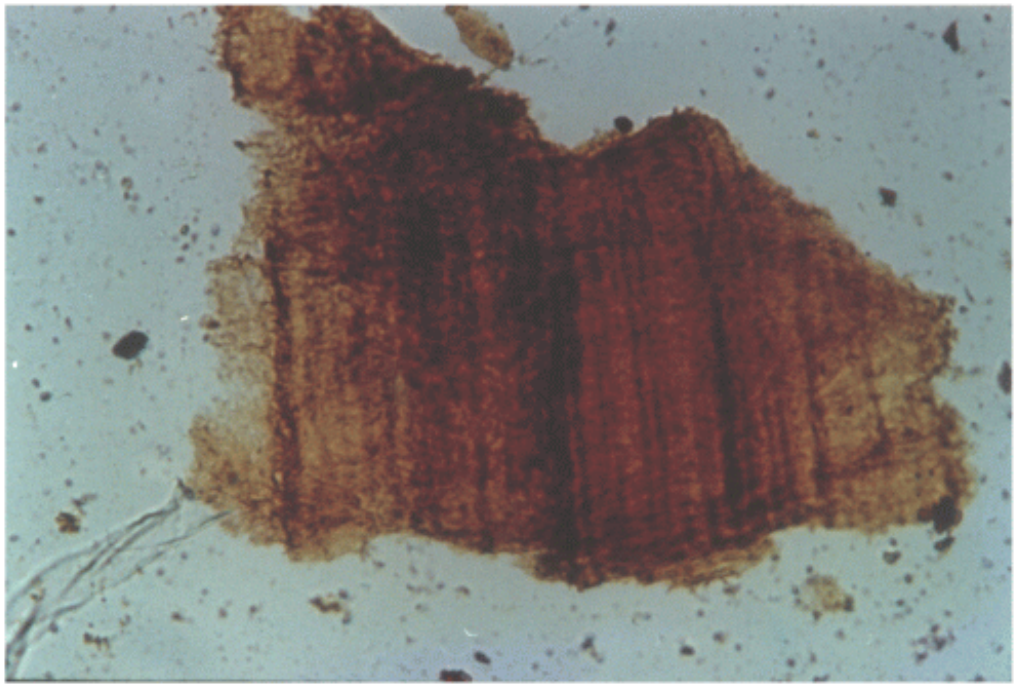
IV-5, 1. La existencia de bilirrubinato cálcico, constituyendo la periferia de un cálculo urinario, se considera un hallazgo excepcional, siendo la primera descripción la realizada por RODRÍGUEZ REBOLLO, T. et al. (1985). HERRING, L. C. (1962), en su serie de 10.000 cálculos sólo encontró seis cálculos que contenían pequeñas cantidades de sales biliares y describe típicos cristales de colesterol, que constituyen menos del 5 % de la masa total de un cálculo fosfático.

Macroscópicamente se presentan de pequeño tamaño, forma irregular, superficie rugosa no espiculada y consistencia dura. Fotografía nº. 54.



FOTOGRAFÍA Nº. 54.

En el Análisis Óptico Diferencial, en su capa externa se aprecian masas irregulares de color amarillo anaranjado, en algunos granos presenta materiales orgánicos, mientras que en otros, que no los presenta tienen un color más anaranjado. Fotografía nº. 55.



FOTOGRAFÍA Nº. 55.

Cristal de bilirrubina al Análisis Óptico Diferencial. Nicolés paralelos. 160 X.

Normalmente estos granos son opacos y algunos presentan manchas birrefringentes, lo que probablemente

es debido a la existencia de pequeñas cantidades de oxalato.

En su capa interna puede ir acompañado por cristales muy bien formados de Whewellita, con estructura granular (RODRÍGUEZ REBOLLO, T. et al., 1985) o bien presentarse como cristal único.

IV-5, 2. MÉTODOS TÉRMICOS.

Como otros componentes, se han recogido en este apartado los diagramas de T. G., D. T. G. y C. D. S. correspondientes a los pacientes DSS (a) y JAM representados en las figuras 56 y 57. En ambos casos destaca poderosamente la atención, los valores encontrados para los correspondientes residuos (12,6 % y 0 %, respectivamente). Por otra parte, los diagramas T. G. y D. T. G. de ambos compuestos son muy parecidos, presentando dos efectos claros de pérdida de peso en el intervalo de temperaturas comprendido entre 200 ºC y 600 ºC.

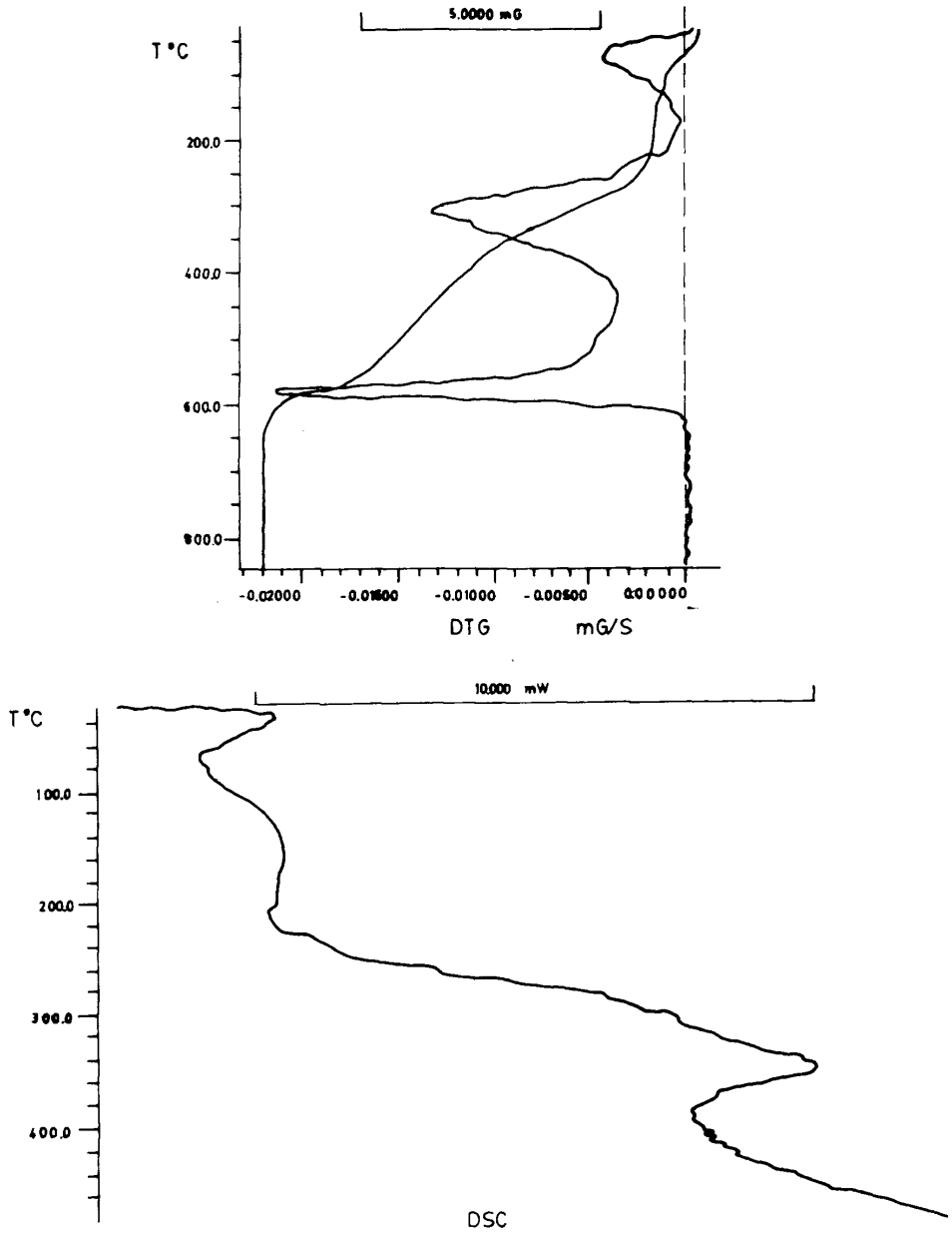
El bajo contenido en residuo del primero de los cálculos y la ausencia de aquel en el cálculo del paciente JAM, nos inducen a pensar en que dichos cálculos presentan en su composición algún componente orgánico. Entre éstos, además del ácido úrico, el colesterol y la bilirrubina son dos compuestos que pueden

presentarse formando parte de cálculos renales.

En la revisión bibliográfica efectuada, podemos encontrar el diagrama de T. G. del colesterol (CURINI et al., 1985), pero no el de bilirrubina, el cual se obtuvo a partir de una muestra pura y aparece recogido en la figura nº. 58.

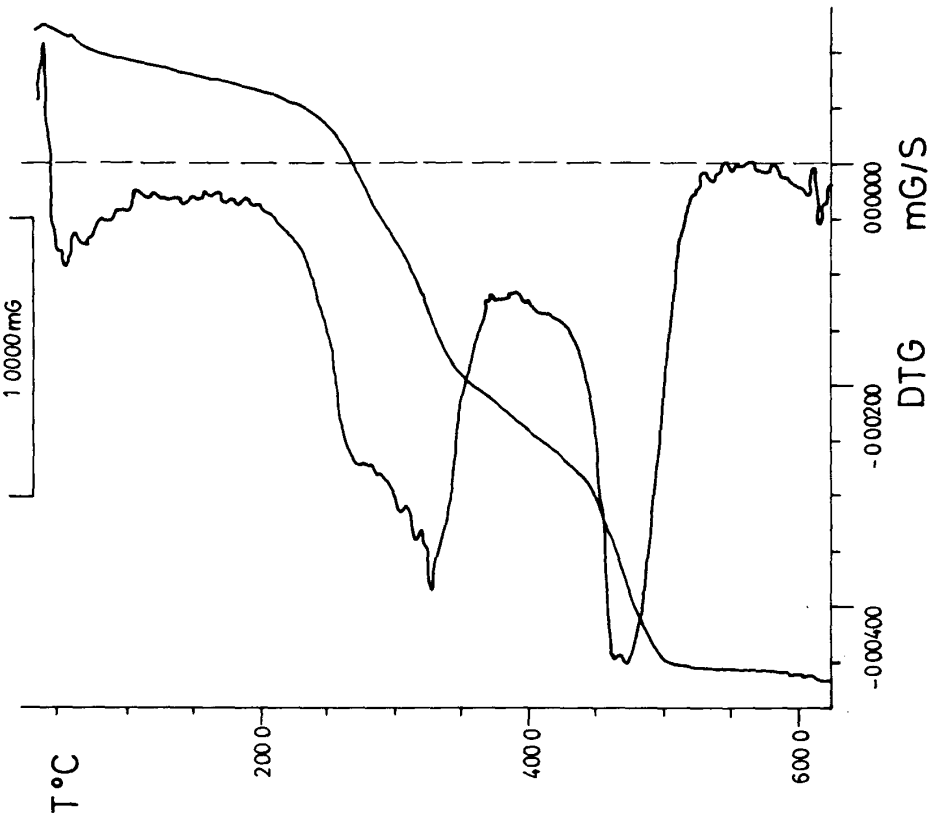
Al comparar ambos termogramas, con los correspondientes de los cálculos renales DSS (a) y JAM, puede observarse la gran similitud entre los mismos, pudiéndose afirmar que ambos cálculos están en su mayor parte constituidos por bilirrubina. No obstante en el cálculo renal del paciente DSS (a), la bilirrubina parece ir acompañada de un oxalato (probablemente whewellita, en una proporción del 12,6 %), mientras que en el cálculo renal del paciente JMA, debido a la forma del primer efecto de pérdida de peso, parece ser el colesterol el que acompaña a la bilirrubina, sin que sea posible determinar, debido a las características de los termogramas de ambas sustancias, la proporción en que cada una de ellas se encuentra en el citado cálculo.

Fig. nº. 56



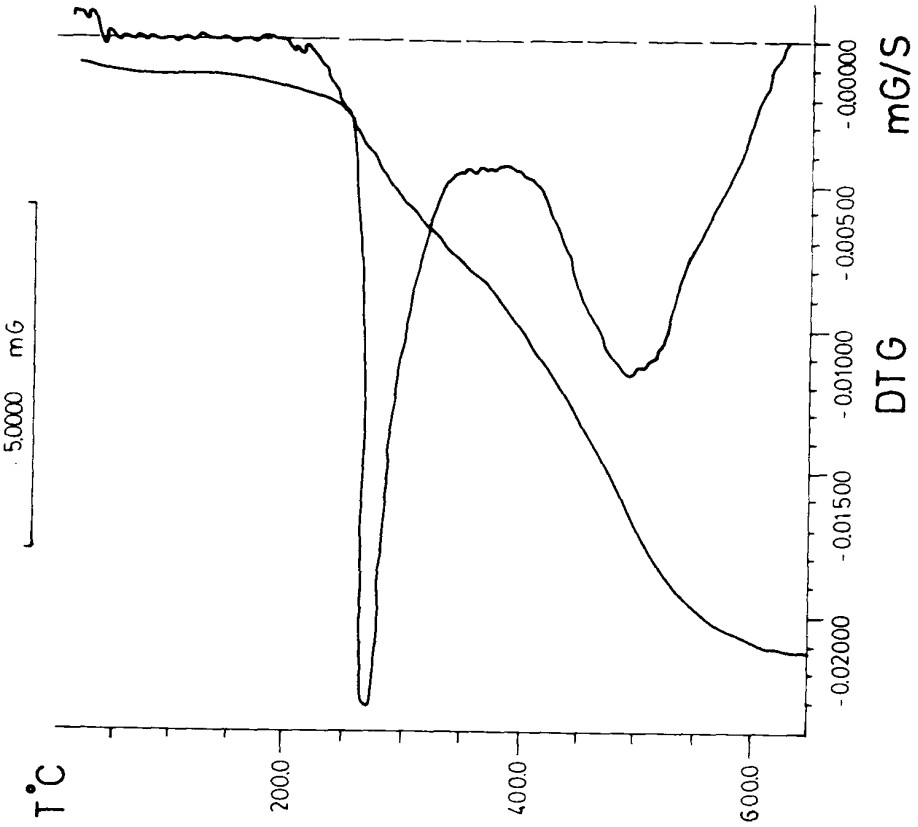
DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO DSS (a)

Fig. nº. 57



DIAGRAMAS TÉRMICOS DEL CÁLCULO JAM

Fig. nº. 58



DIAGRAMAS TÉRMICOS DE LA BILIRRUBINA

IV-6. ESTUDIO DE LOS RESIDUOS

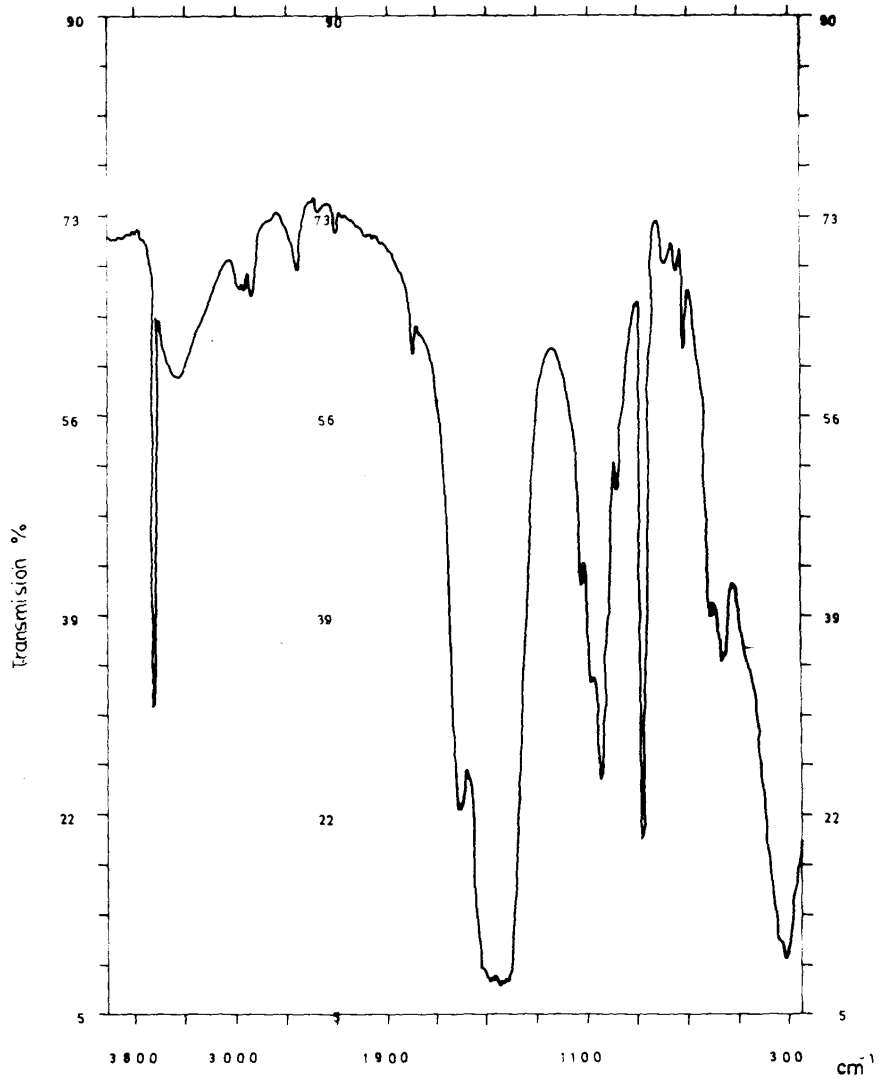
Hemos visto como en la inmensa mayoría de los casos, salvo en aquellos cálculos constituidos por componentes íntegramente orgánicos, queda un residuo térmico, que o bien no se ha afectado por dicho tratamiento o es el producto de la acción del calentamiento por descomposición de un compuesto primitivo. Pues bien, para poder conocer mejor la dinámica de este pro ceso de calentamiento hemos efectuado una determina ción por espectroscopía de adsorción de rayos infrarrojos de dichos residuos.

Los resultados obtenidos los hemos recogido en las figuras n^{os}. 59 al 69.

En las figuras n^{os}. 59, 60 y 61, tenemos el IR correspondientes a los residuos de los cálculos FVA, CIM y CGM, en todos ellos sólo ha permanecido los bucles correspondientes al enlace CaO, que es el único componente existente, lo que confirma la composición dada de cálculo formado exclusivamente por oxalatos.

En la figura nº. 62 tenemos el diagrama de IR correspondiente al residuo del cálculo CGR. En dicho espectrograma se observa, al igual que en los casos anteriores, sólo los bucles correspondientes al CaO, lo cual también es lógico ya que, si bien, la composición es algo distinta pues presentan asimismo ácido

Fig. nº. 59



DIAGRAMAS DE IR DEL RESIDUO DEL CÁLCULO FVA

Fig. nº. 60

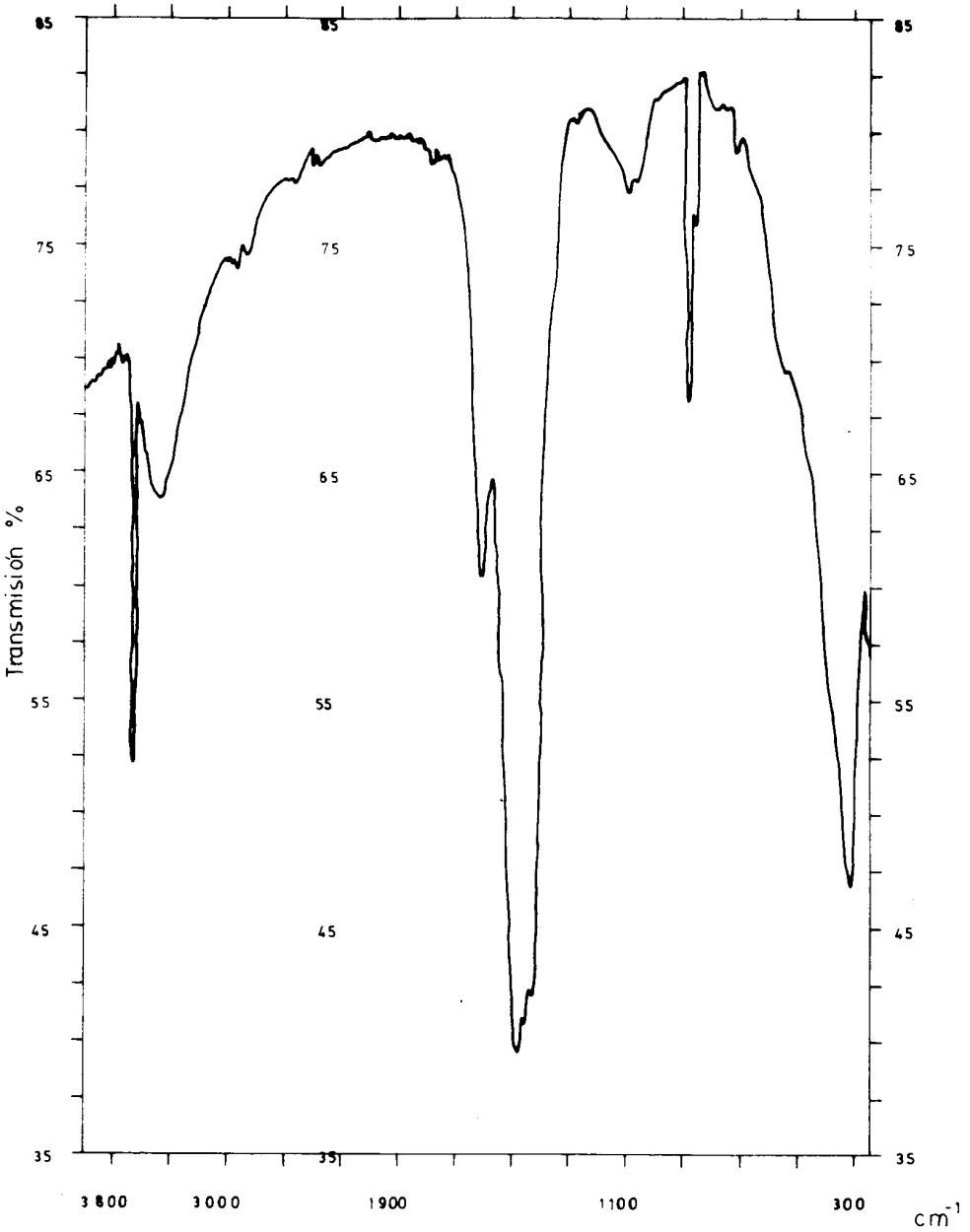


DIAGRAMA DE IR DEL RESIDUO DEL CÁLCULO CLM

Fig. nº. 61

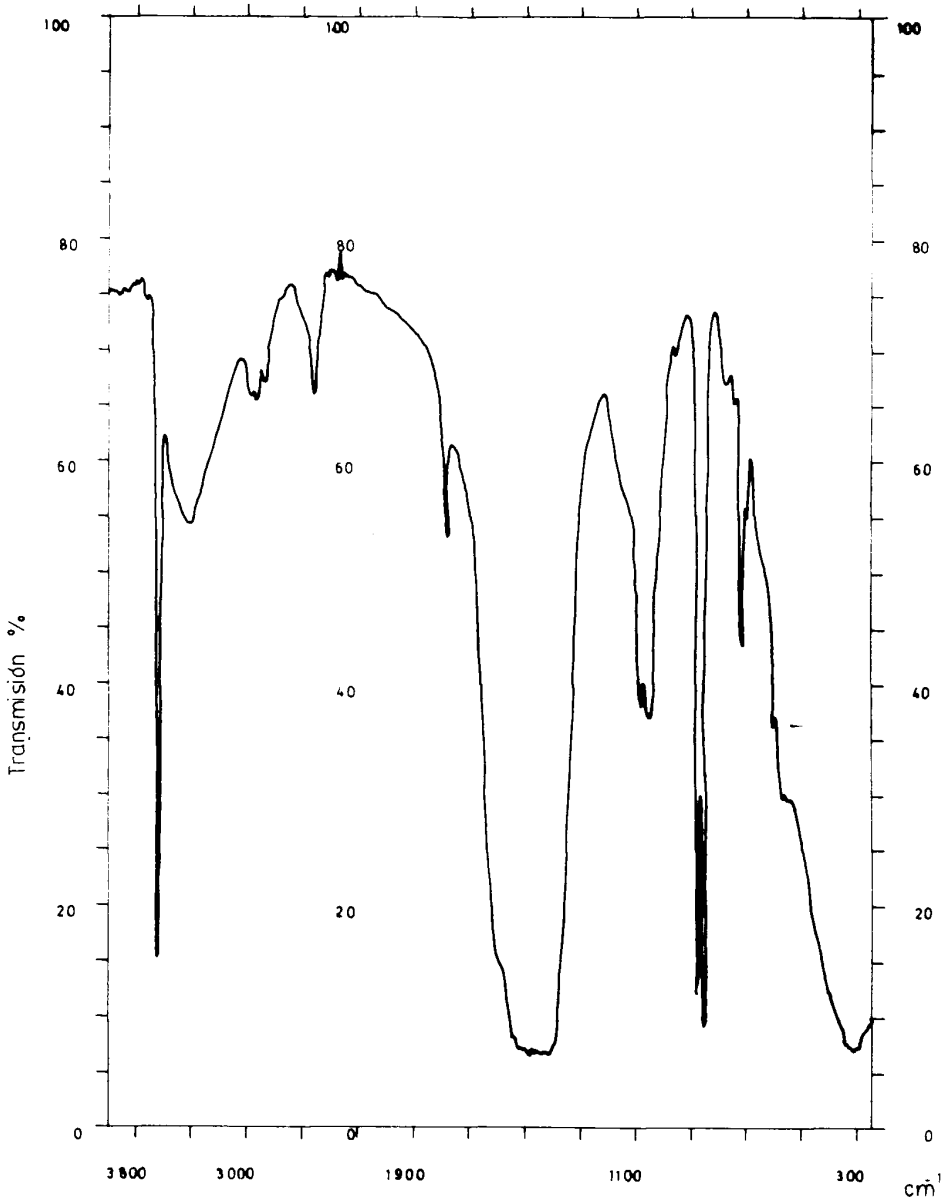


DIAGRAMA DE IR DEL RESIDUO DEL CÁLCULO CGM

Fig. nº. 62

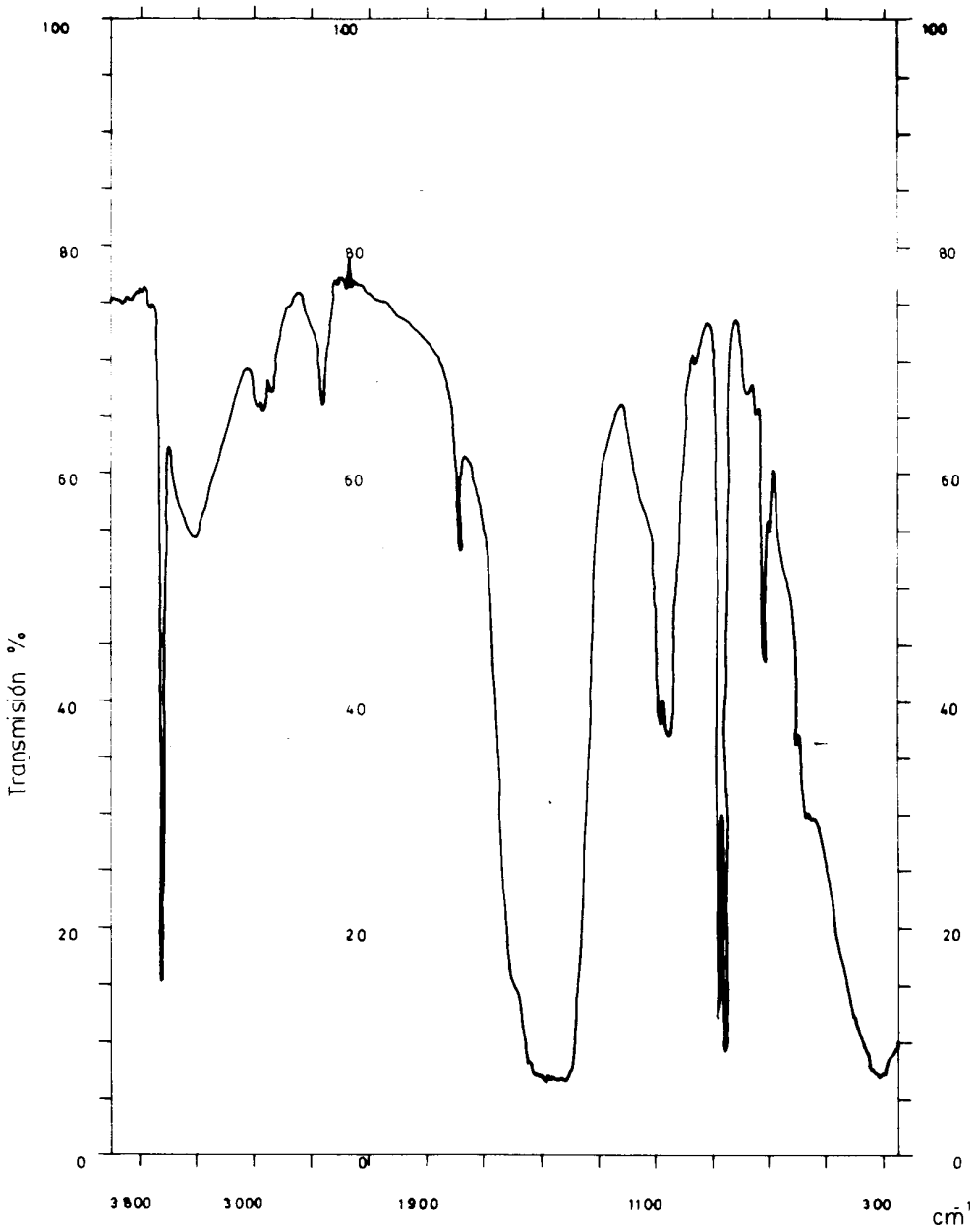


DIAGRAMA DE IR DEL RESIDUO DEL CÁLCULO CGR

úrico anhidro, como este compuesto es íntegramente orgánico, no aporta residuo alguno.

En las figuras nos. 63, 64 y 65 tenemos los diagramas de IR correspondientes a los residuos de los cálculos SRDG, MMS y JMA. En dichos diagramas podemos observar los bucles correspondientes al $P_2O_7^{-}$ (pirofosfato) así como los correspondientes a MgO. Lo que confirma la existencia de estruvita en la muestra primitiva.

Las figuras nos. 66 y 67 aparecen los diagramas de IR correspondientes al residuo de los pacientes MLAG y DSS, observamos dos picos debidos al grupo pirofosfato, así como algunos del enlace CaO, lo que nos indica la existencia de fosfatos cálcicos en la muestra.

En la figura nº. 68 aparece el diagrama de IR correspondiente al residuo del cálculo AAP, observamos los picos debidos al grupo pirofosfato, así como otros correspondientes a CaO y MgO, lo que nos confirma la existencia de fosfatos cálcicos y magnésicos en la muestra primitiva.

Finalmente en la figura nº. 69, apreciamos el diagrama de IR correspondiente al residuo del cálculo

Fig. nº. 63

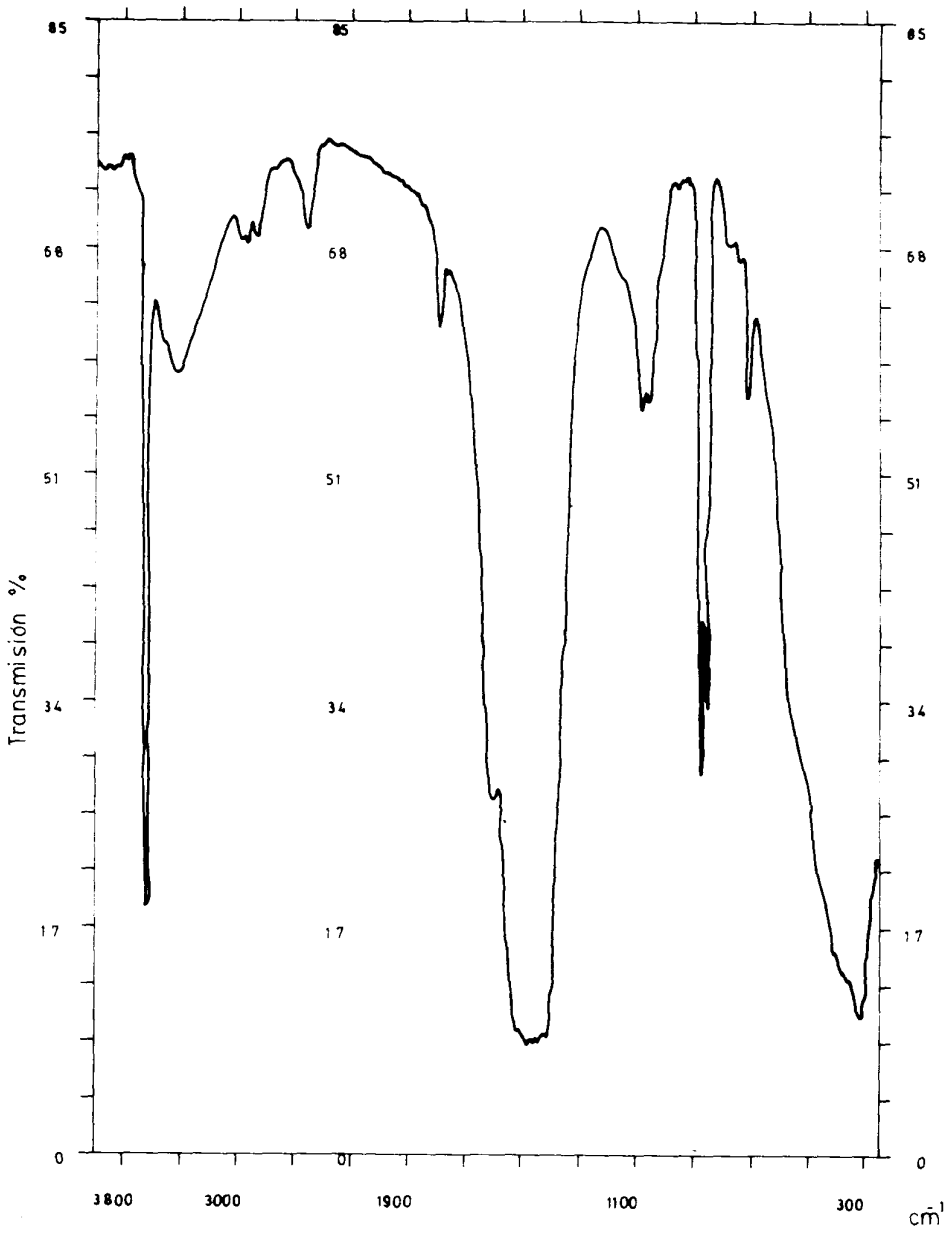


DIAGRAMA DE IR DEL RESIDUO DEL CÁLCULO SRDG

Fig. nº. 64

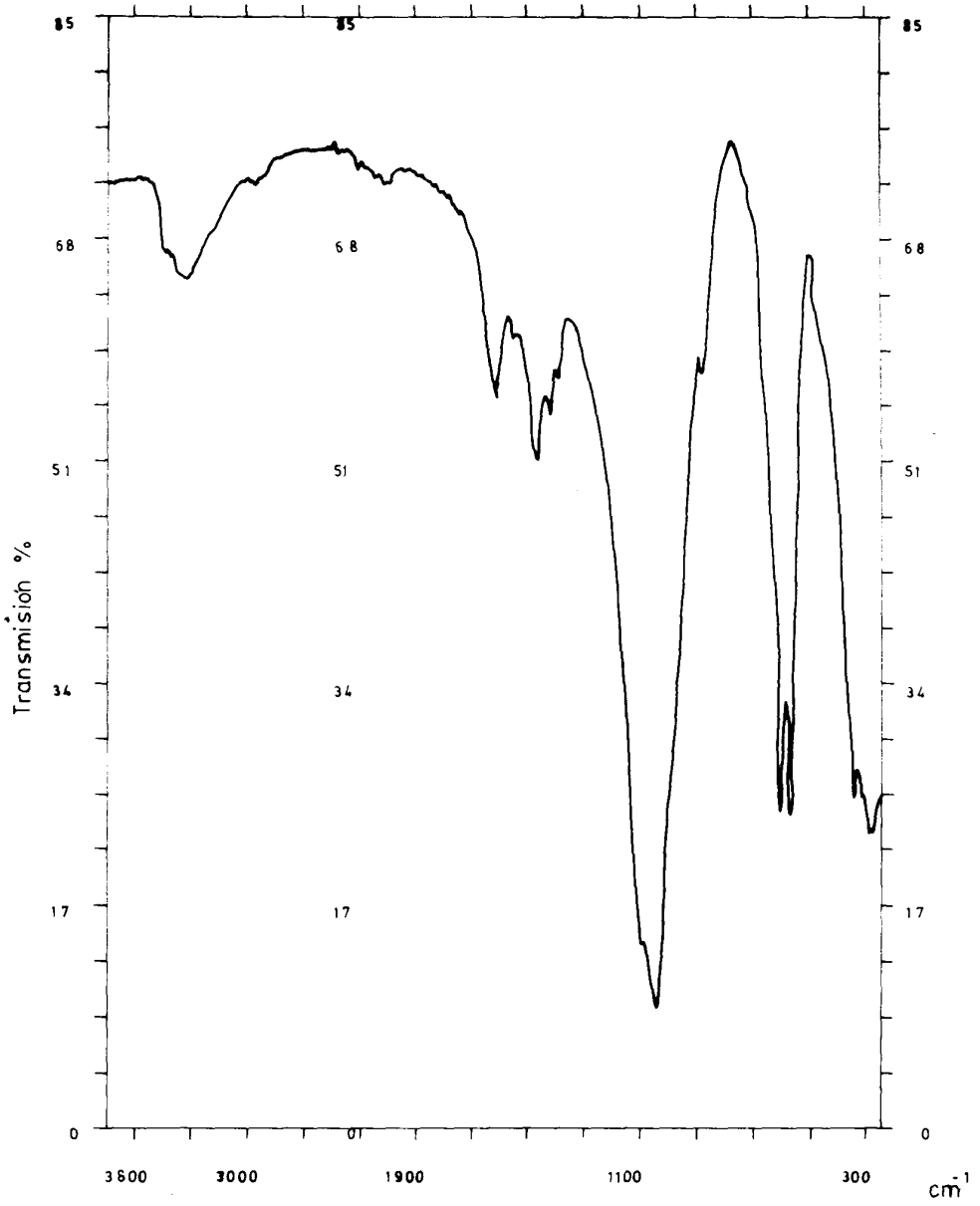


DIAGRAMA DE IR DEL RESIDUO DEL CÁLCULO MMS

Fig. nº. 65

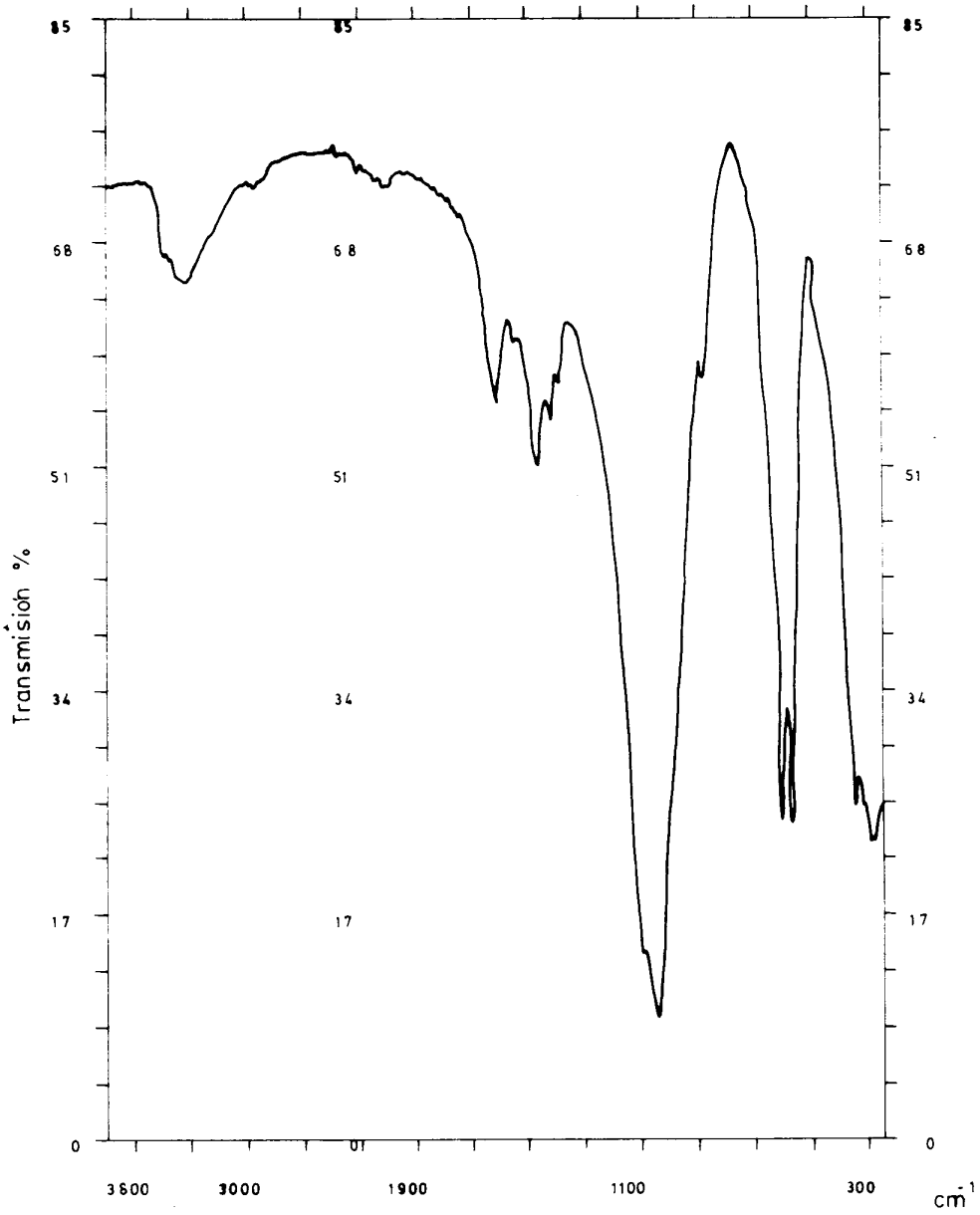


DIAGRAMA DE IR DEL RESIDUO DEL CÁLCULO JMA

Fig. nº. 66

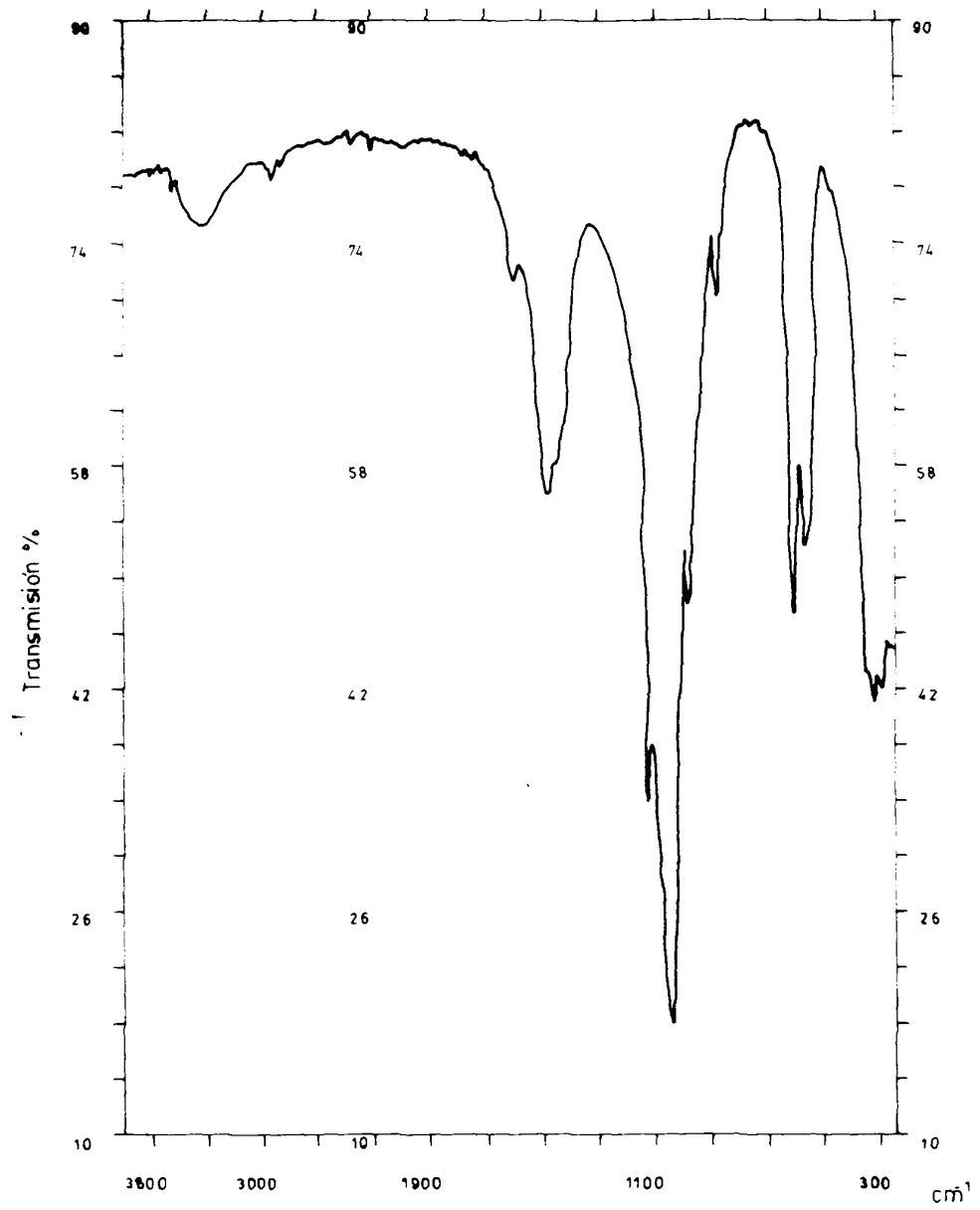


DIAGRAMA DE IR DEL RESIDUO DEL CÁLCULO MLAG

Fig. nº. 67

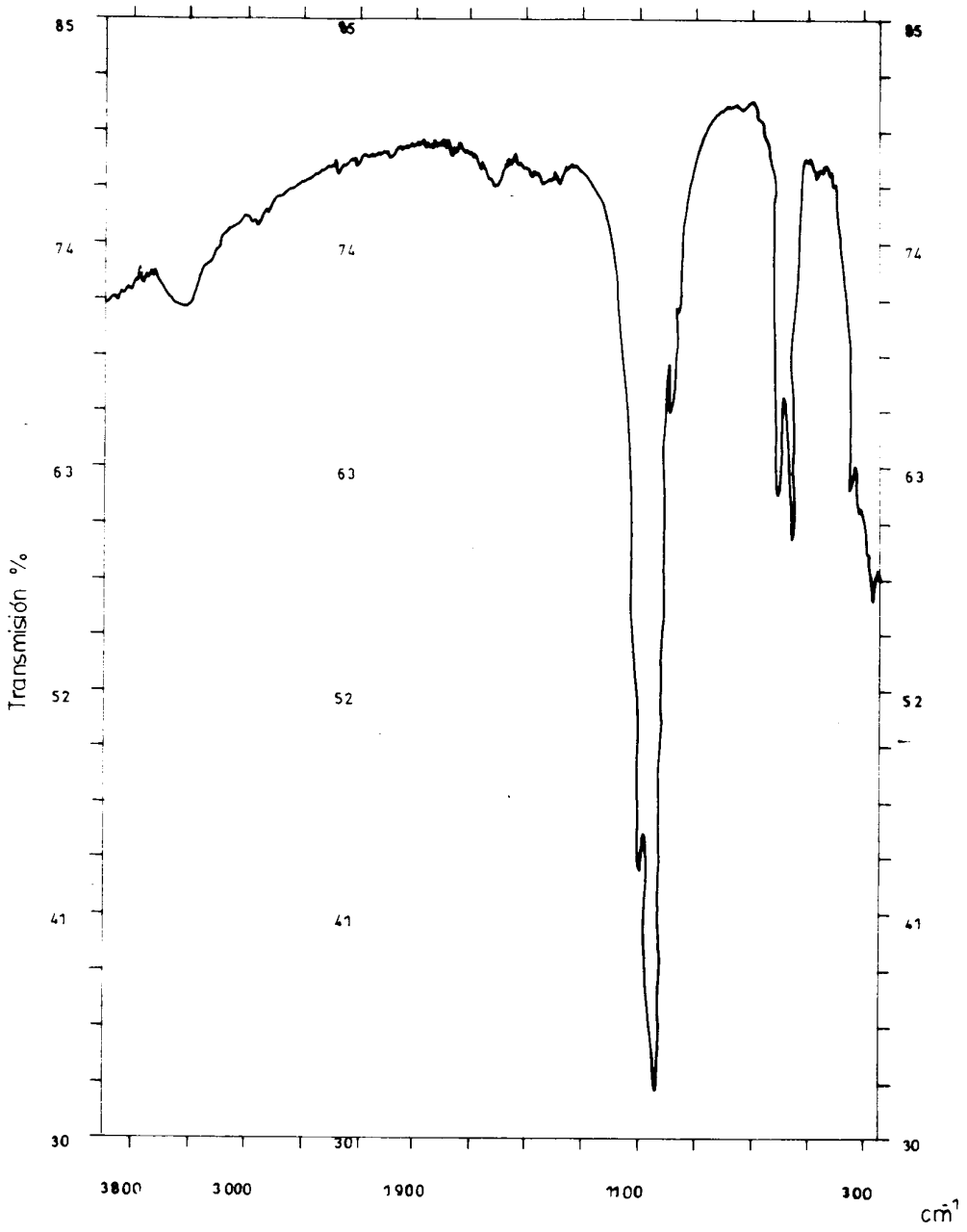


DIAGRAMA DE IR DEL RESIDUO DEL CÁLCULO DSS

Fig. nº. 68

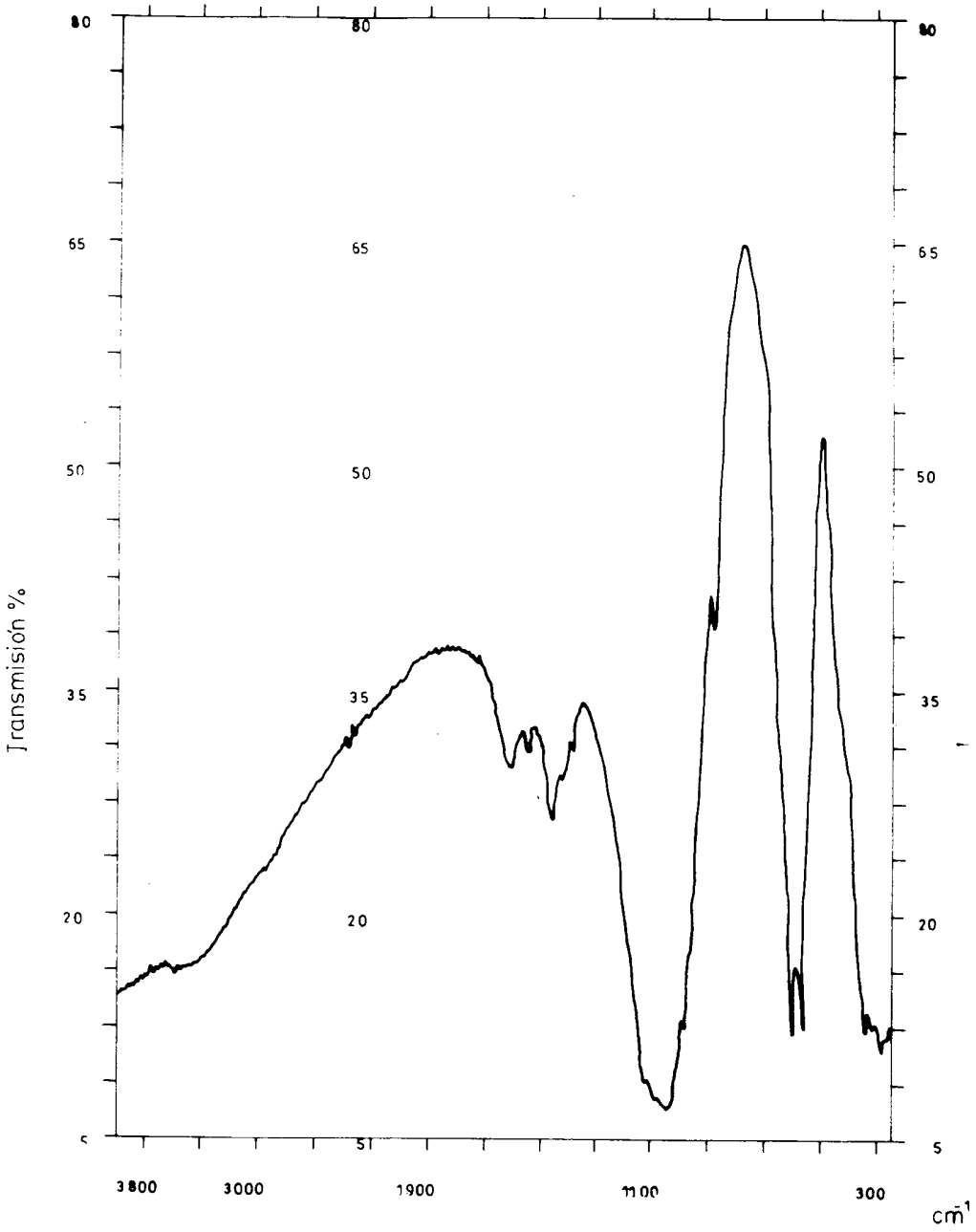


DIAGRAMA DE IR DEL RESIDUO DEL CÁLCULO AAP

Fig. nº. 69

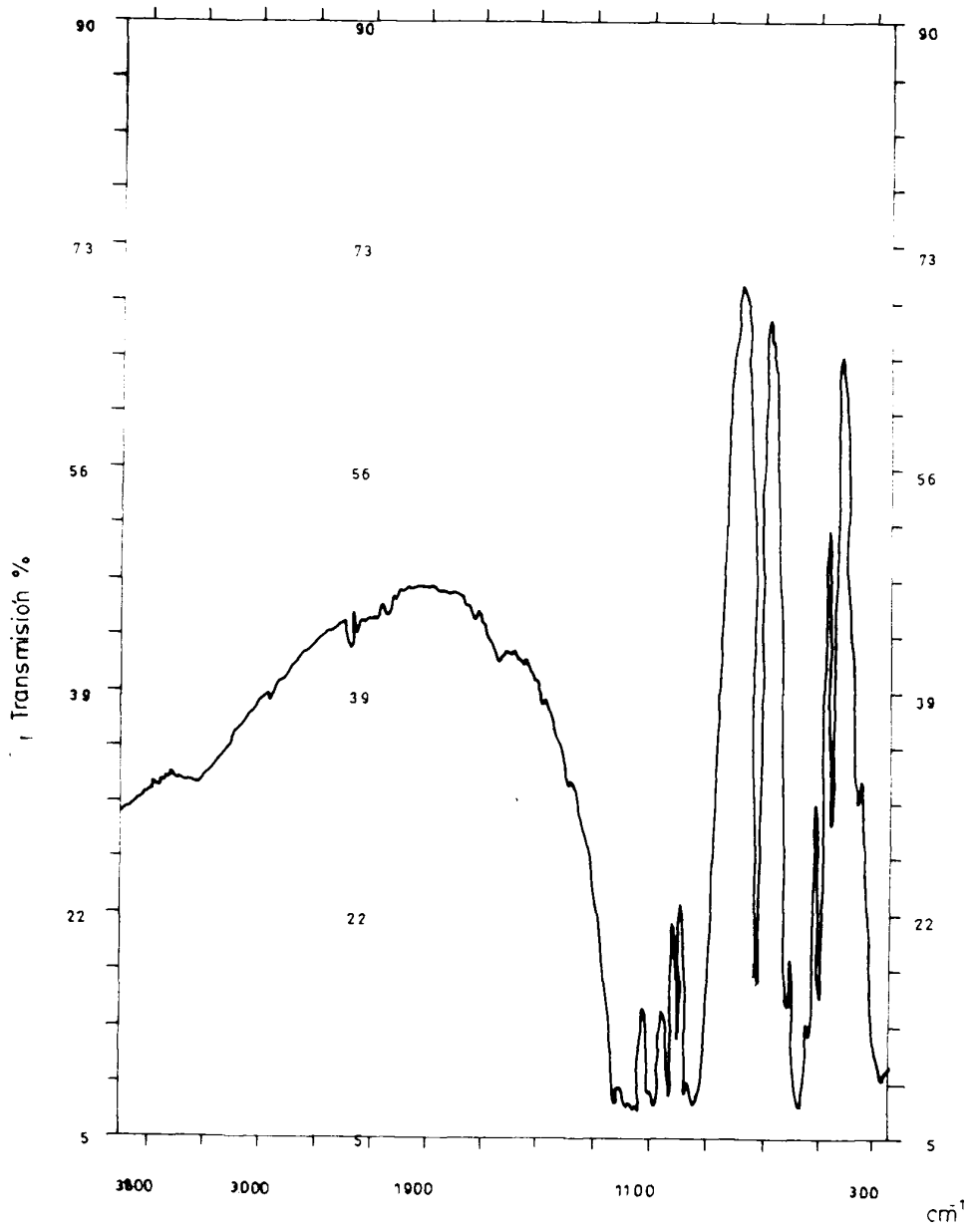


DIAGRAMA DE IR DEL RESIDUO DEL CÁLCULO JLBS

JLBS, donde apreciamos, si bien no del todo claro, los picos correspondientes al grupo pirofosfato, también los picos debidos al enlace CaO y además, una banda a 3200 $cm.^{-1}$ de agua en pequeña cantidad, lo que nos habla de la existencia en la muestra primitiva de un fosfato cálcico hidratado o bien de la presencia de brushita, sin que podamos discernir por el residuo si está acompañada o no de whitlockita.

Como resumen de este estudio, podemos concluir que los métodos térmicos son unos excelentes métodos de determinación para los cálculos génito-urinarios, con unas peculiaridades especiales que detallamos en las siguientes conclusiones.

V.- CONCLUSIONES

CONCLUSIONES.

1ª) Presentamos un atlas de cálculos urinarios determinados por métodos térmicos, como propuesta de rutina para su análisis en nuestros laboratorios y hospitales. En dicho atlas acompañamos las características ópticas de los diferentes cálculos urinarios.

2ª) Del examen de la presente memoria se deduce que:

a) Los análisis térmicos son unos excelentes métodos en el caso de determinar cálculos de oxalatos, ya que cuando no van acompañados de otros componentes, se pueden establecer hasta el tanto porciento existente de cada uno de los mismos en la muestra.

b) Igualmente cuando el mineral acompañante es apatito, también constituye un método cuantitativo o semicuantitativo.

c) Sin embargo, cuando los cálculos oxálicos se encuentran mezclados con estruvita, la existencia de agua en varias formas hace imposible la cuantificación, de manera que sólo se pueden establecer los componentes existentes, pero no las cantidades correspondientes a cada uno.

3ª) En los cálculos de ácido úrico, el método va perfectamente cuando se trata de ácido úrico

anhidro puro o en mezcla con urato sódico o amónico, pero no podemos indicar la asociación con ácido úrico di hidrato, a no ser que se encuentren sólo ambos constituyentes, ya que la asociación con un tercer componente nos llevaría a no poder asignar la molécula de agua.

4ª) En el caso de los uratos, estas técnicas constituyen el sistema de elección, incluso mejores que las técnicas ópticas, ya que presentan un suficiente distanciamiento tanto sus efectos endo como exotérmicos, así como una diferencia sensible en el residuo que dejan.

5ª) Aplicadas al estudio de los fosfatos van bien cuando se trata de componentes puros, pero son de muy difícil interpretación cuando estudiamos mezclas de componentes fosfáticos.

6ª) Para el estudio de otros componentes, tales como cistina, bilirrubina, colesterol, etc..., es una técnica perfecta, ya que no hay posibilidad de error alguno en la interpretación de los diagramas.

7ª) La aplicación de la espectroscopía de adsorción de rayos infrarrojos al estudio del residuo del cálculo, puede ser de una gran ayuda para dilucidar aquellos casos en que se pueda presentar alguna duda.

8ª) Es por todas las consideraciones anteriores, así como por su bajo coste, por lo que proponemos dicha técnica, junto con el análisis óptico diferencial como técnicas de estudio de los cálculos urinarios en nuestros hospitales y laboratorios.

VI. - BIBLIOGRAFÍA

AGUILAR, J.; ARRABAL, M.; PEDRAJAS, A.; RODRÍGUEZ, T.; TORRES, C.: (1985) Los uratos en la litiasis génito-urinaria, Arch. Esp. Urol., 5, 473-478.

ALONSO, J.; SOMACARRERA, E.: (1972) a. Study of renal lithiasis using a Scanning electron microscope, Jeol News, 10, 22-31.

ALONSO, J.; SOMACARRERA, E.: (1972) b. Observaciones de litiasis renales con SEM, VII Reunión de la Sociedad Portuguesa de Microscopía Electrónica.

BAKER, R.; CONNELLY, J. P.: (1956) Bilateral and recurrent renal calculi, J. Am. Med. Assoc.,160, 1106-1110.

BARRAUD, J.: (1952) Un calcul urinaire d'Aragonite pure. Bull. Soc. Fr. Miner. Cris., 75, 166-167.

BECK, C. W.; MULVANEY, W. P.; RHAMY, R. K.; GIBSON, R. I.: (1974) Monetite as urinary calculi, J. Urol., 111, 673-675.

BEICHER, D. E.: (1955) Analysis of Renal Calculi byInfrared Spectroscopy, J. Urol., 73, 653-659.

BERENYI, M.; LIPTAY, G.; BABIES, A.; ERDEY, L.: (1967) Thermoanalytische Untersuchung von Nierensteinen I. Steinkomponenten mit Purinstruktur, Zeitschrift für Urologie, 60, 361-368.

BERENYI, M.; LIPTAY, G.: (1971) The use of thermal analysis in medical science with special reference to nephroliths, J. of ThermalAnalysis, 3, 437-445.

BOYCE, W. H.; GARVEY, F. K.; STRAWCUTTER, H. E.: (1956) Incidence of urinary calculi among patients in general hospitals, J. Am. Med. Assoc., 151, 1437 y ss.

BOYCE, W. H.: (1972) Some observations on the ultraestructure of «Idiopatic human renal calculi», In: Urolithiasis Physical Aspects, B. Finlayson, Nat. Acad. Sc., p 97.

BRADLEY, W. F.; GRIM, R. E.: (1951) High-temperature thermal effects of clay and related minerals, Am. Mineral, 36, 182-190.

CAILLÈRE, S.; HÉNIN, S.: (1947) Application de l'analyse thermique différentielle a l'étude

des argiles des sols, Ann. Agron., 17, -23-34.

CIFUENTES DELATTE, L. et al.:(1967) Electron microscopy and X-ray diffraction of precepitated urinary calcium phosphates, Br. J. Urol., 39, 450-455.

CIFUENTES DELATTE, L.: (1970) Composición de los cálculos, en «La investigación de la Litiasis Renall» aparte del libro «Homenaje a Xavier Zubiri», Ed. Diana, Madrid, pp. -331-339.

CIFUENTES DELATTE, L.; RAPADO, A.; ABEHSERA, A.: (1972) Litiasis renal úrica y sus relaciones con la gota. Bol. Fund. Jiménez Díaz, 4, 13.

CIFUENTES DELATTE, L.; CARMONA, P.; BELLANATO, J.; SANTOS, M.; HIDALGO, A.: (1977) Trimagnesium phosphates in Renal calculi, In: Gasser, G. and Vahlensicek, W. Pathogene and klinik der Harnsteine, Vol. 5, 196-202, Ed. Darmstadt.

CIFUENTES DELATTE, L.: (1984) a. Transformación de oxalato cálcico dihidrato en monohidrato

(whewellita), en Composición y estructura de los cálculos renales. Barcelona, ed.: Salvat, pp. 39-47.

CIFUENTES DELATTE, L.: (1984) b. Brushita, fosfato octacálcico y whitlockita, en Composición y estructura de los cálculos renales, Barcelona, ed. Salvat, S. A., pp. 57-62.

COATS, A. W.; REDFERN, J. P.: (1963) Thermogravimetric Analysis. A Review. Analyst (London), 88, 906-1034.

CUNNINGHAN, A. D.; WILBURN, F. W.: (1970) Theory. In: Mackenzie, R. C.; Differential Thermal Analysis, London, Academic Press, Vol. 1, pp. 32-36.

CURINI, R.; D'ASCENZO, G.; CARDARELLI, E.; MAGRI, A, MARINO, A.: (1985) Prostatic calculi analysis. Aplication of thermal analytical techniques, Thermochim Acta, 83, 299-307.

D'ASCENZO, G.; CURINI, R.; DE ANGELIS, G.; CARDARELLI, E.; MAGRI, A.; MIANO, L.: (1983) Renal calculi analysis. Aplication of thermal analytical techniques, Thermochim. Acta, 62, 149-169.

DÍAZ, F.: (1588) Tratado de todas las enfermedades de los riñones, vejiga y carnosidades de la

verga, y urina y de su cura, 194 pp.,51 fol., Madrid, C. Sánchez.

ERIKSSON, E.: (1953) b. Problems of heat flow in differential thermal analysis, Lantbr. Hogsk. Annlr., 19, 127-132.

ERIKSSON, E.: (1953) a. Problems of heat flow in differential thermal analysis, Lantbr. Hogsk. Annlr., 20, 117-125.

FOLDVARI-VOLG, M.: (1961) Dielektrische Untersu chungen an Tomineralien, Acta Univ. Carol. Geol. Suppl. 1, 181-191.

FOURCROY, A.; VAUQUELIN, L.: (1803) Cit. por Pouson y Desnos en Encyclopedie Francaise d'Urologie, t. II, pAg 465, ed. Octave Doin et Fils. Paris. 1914.

FOX, R. M.; OISULLIVAN, W. J.; FIRKIN, B. C.: (1969) Orotic aciduria. Differing enzyme patterns, Am. J. Med., 47, 332-336.

FRYE, H.; CHAN, P.: (1972) Analysis of urinary calculi with attenuated total reflectance

infrarred spectrophotometry. Investigative Urology, 10, 144-146.

GARVEY, F. K.; BOYCE, W. H.: (1956) Diagnostic and the rapeutic problems incident to surgical treatment of malignant renal calculous desease, J. Inter. Coll. of Surgeons, 25, 310-326.

GIBSON, R. I.: (1974) Descriptive human pathologicalmineralogy, Am. Mineralogist, 59, 1177-1182.

GRIMSHAW, R. W.; ROBERTS, A. L.: (1953) The quantitative determination of some minerals in ceramic materials by thermal means, Trans. Br. Ceram. Soc., 52, 50-65.

HENDRICKS, S. B.; ALEXANDER, L. T.: (1939) Minerals present in soil colloids. I. Description and methods for identification, Soil Sci., 48, 27-42.

HERRING, L. C.: (1962) Observations on the analysis of ten thousand urinary calculi, J. U rol., 88, 545-562.

HESSE, A.; SCHENEIDER, H. J.; WEITZ, G.; KLEE, K. W.; Magnesium amonium phosphate monchydrate: A hitherto undetected constituent of urinary calculi, Inst. Urol. Nephrol., 5, 19-26.

HESSE, A.; SCHENEIDER, H. J.; SCHRODER, S.; WEGNER, R.: (1976) Ergebnisse der A. I. V. -gerechten Auswertung von 10.000 Harsteinanaly senbelegen, Z. Urol. Nephrol, 69, 1-9.

HIDALGO, A.; CARMONA, P.; BELLANATO, J.; SANTOS, M.; GARCÍA RAMOS, J. V.; CIFUENTES DELATTE, L.: (1983) Análisis de cálculos urinarios por Espectroscopia Infrarroja y Ramán, Instituto de Óptica «Daza Valdés», Madrid. C. S. I. C.

HUDSON, L.; CHERKES, A. M.; BUCHWALD, K. W.: (1945) The ocurrence of sulfide in a renal calculus, J. Urol., 40, 654-658.

KERR, P. F.; KULP, J. L.: (1948) Multiple differential thermal analysis, Am. Mineral., 33, pp. 387-395.

DE KEYSER, W.: (1953) Differential thermobalance: a new research tool, Nature (London), 172, 364-381.

KORNHALL, S.; ANDERSON, L.: (1967) Alkaptonuria and prostatic calculi. Raport of a case, Scand. J. Urol. and Nephrol, 1, 74-75.

KRACEK, F. C.: (1929) The polymorphism of sodium sulphate. I. Thermal analysis, J. Phys. Chem., 33, 1281-1295.

KURNAKOV, N. S.: (1904) a. A new form of recording pyrometer, Zh. Russk. Fiz.-Khim. Obshch, 36, 841-856.

KURNACOV, N. S.: (1904) b. A new form of recording pyrometer, Z. Anorg. Allg. Chem., 42, 184-202.

LAGERGREN, C.: (1956) Biophysical investigations of urinary calculi an X-ray crystallographic and microrradiographic study. Acta Radiol. suppl. 133, 1-71.

LARSEN, J. F.; PHILIP, J.: (1962) Studies on the incidence of urolithiasis, Urol. Int., 13, 53-54.

LONSLADE, K.; SUTOR, D. J.; WOOLEY, S. E.: (1968) Composition of urinary calculi by X-ray diffraction. Collected data from various localities. I Norwich (England) an District, 1773-1961), Br. J. Urol., 40, 33-35.

LONSLADE, K.; SUTOR, D. J.; WOOLEY, S. E.: (1968) Composition of urinary calculi by X-ray dif fraction. Collected data from various localities, Br. J. Urol., 40, 402-414.

LUKASZEWSKI, G. M.: (1962) Accuracy in thermogravimetric analysis, Nature (London), 194, 959-961.

LUKASZEWSKI, G. M.; REDFERN, J. P.: (1961) Thermogravi metric analysis. I. Introducción, Lab. Pract., 10, 469-473.

MACKENZIE, R. C.; MITCHELL, B. D.: (1957) Apparatus and technique for differential thermal analysis, In: Mackenzie, R. C., The Differential Thermal Investigation of Clays, London, Mineralogical Society, pp. 23-64.

MACKENZIE, R. C.: (1969) Basic principies of differential thermal analysis. In: Schwenker, R.

F.; Garn, P. D.; Thermal Analysis, Academic Press, New York and London, pp. 685-691.

MACKENZIE, R. C.: (1970) a. Basic Principles and Historical Development, In: Mackenzie, R. C., Differential Thermal Analysis, London, Academic Press, Vol. 1, pp. 3-30.

MACKENCIE, R. C.; MITCHELL, B. D.: (1970) b. Instrumentation, In: Mackenzie, R. C., Differential Thermal Analysis, London, Academic Press, Vol. 1, pp. 63-98.

MACKENZIE, R. C.; MITCHELL, B. D.: (1970) c. Technique, In: Mackenzie, R. C., Differential thermal Analysis, London, Academic Press, Vol. 1, pp. 101-120.

MALEK, R. S.; KELAIS, P. P.: (1975) Pediatric Nephrolithiasis, J. Urol., 4, 545-551.

MARTIN VIVALDI, J. L.; GIRELA VILCHEZ, F.; FENOLL HACH-ALI, P.: (1964) The thermal decomposition of NH_4-montmorillonites, Clay Min. Bull., 5, 401-406.

MEDINA, J. A.; CIFUENTES DELATTE, L.: (1981) Urato potásico en los cálculos del aparato urinario, Arch. Esp. Urol., 1, 81-86.

MEYER, A. S. et al.: (1971) Direct observation of urinary stone ultraestructure. Br. J. Urol., 43, 154-163.

MINOWA, T.: (1982) The thermal analysis of urinary calculi: differential thermal analysis and thermogravimetry, Nippon-Hinyokika-Gakkai-Zasshi, 73, 851-861.

MIÑÓN CIFUENTES, J.; SANTOS, M.; MEDINA, J.: (1981) Newberyta en cálculos antiguos de aparato urinario, Arch. Esp. Urol., 1, 5-12.

MULVAINE, W. P. C.; BECK, C. W.; BROWN, R. S.: (1972) Urinary phemazopyridine stones, J. Am. Med. Assoc. 221, 1511-1512.

MURPHY, B. T.; PYRAH, L. N.: (1968) The composition, structure and mechanism of the formation of urinari calculi, Br. J. Urol., 34, 129-159.

NORTON, F. H.: (1939) Critical study of the differential method for identification of clay

minerals, J. Am. Ceramic Soc., 22, 54-68.

PARSONS, J.: (1956) Magnesium dibasic phosphate crys talline component of a urinary calculis, J. Urol., 76, 228-230.

PINTO, B.; GUILLÉN, M.: (1976) Métodos habituales, -B. PINTO, en Litiasis Renal, Barcelona,.ed. Salvat S.A., pp. 3-14.

PINTO, B.: (1977) Litiasis Úrica, B. PINTO en: Litiasis Renal, Barcelona, ed. Salvat, pp. 135-141.

PRIEN, E. L.; FRONDEL, C.: (1947) Studies in urolithiasis: I. The composition of urinary calculi, J. Urol., 57, 949-991.

PRIEN, E. L.: (1949) Studies in urolithiasis II. Relations hips between pathogenesis, structure and composition of calculi, J. Urol., 61, 821-826.

PRIEN, E. L.; PRIEN, E. L., Jr.: (1968) Composition and structure of urinary stone, Am. J. Med., 45, 654-662.

PROKS, I.: (1961) Vliv rychlosti záhřevu na veličiny, duležité při vyhodnocování krivek DTA (Influence of heating rate on parameters important for the evaluation of DTA curves), Silikaty, 5, 114-136.

RANGANATHAN, S.: (1931) Researches on «stone». Part. XIII. X-ray diffraction studies of calculi. Indian J. Med. Res., 19, 1153-1162.

REDFERN, J. P.: (1970) Complementary Methods, In: MACKENZIE, R. C., Differential Thermal Analysis, London, Academic Press., Vol. 1, pp. 123-158.

REDFERN, J. P.: (1972) Low-Temperature Studies, In: MACKENZIE, R. C., Differential Thermal Analysis, London, Academic Press., Vol. 2, pp. 119-143.

ROBERT-AUSTEN, W. C.: (1899) Fifth report to Alloys Research Commitee, Proc. Inst. Mech. Engrs., 35, 175-201.

ROBIN, CH.: (1874) Leçons sur les humeurs normales et morbides du corps de l'homme professé es à la Faculte de Médecine de Paris, Paris, Libr. J. B. Baillére et fils, 1008, pp. (Citado pp. 310-345).

RODRÍGUEZ-MIÑÓN CIFUENTES, J. L.: (1976) Composición mineral de 244 cálculos vesicales antiguos (1913-1950), Arch. Esp. Urol., 6, 537-561.

RODRÍGUEZ REBOLLO, T.: (1981) Estudio de cálculos antiguos del Museo de la Facultad de Medicina de Granada, Granada, Universidad de Granada, Tesis de doctorado, mecanografiada, 420 pp.

RODRÍGUEZ REBOLLO, T.; TORRES RAMÍREZ, C.; AGUILAR, J.; PEDRAJAS, A.: (1982) Estudio Cristalográfico de los uratos en litiasis urinaria, Ars. Pharmaceutica, Tomo XXIII, Nº. 3, 319-345.

RODRÍGUEZ REBOLLO, T.; ARRABAL, M.; AGUILAR, J.; PEDRAJAS, A.: (1985) Presencia de pigmentos biliares en cálculos urinarios, Arch, Esp. Urol., 6, 567-571.

ROSE, G. A.; WOODFINE, C.: (1976) The thermogravimetric Analysis of Renal Stones (in clinical practice), Br. J. Urol., 48, 403-412.

SABATIER, G.: (1954) La mesure des chaleurs destransformations a l'analyse thermique

diferentielle. Bull. Fr. Miner. Cristallografic., 77, 953-968.

SALAS PEREGRÍN, J. M.; CALACIO RODRÍGUEZ, E.; LÓPEZ GONZÁLEZ, J. D.; VALENZUELA CALAHORRA, C.: (1983) Thermal studies on purine complexes. I. Thermal lehaviour of some xanthire complexes of cobalt (II), Cooper (II) and Cadmium (II). Termochim. Acta, 63, 145-150.

SALAS PEREGRÍN, J. M.; CALACIO RODRÍGUEZ, E.; ROMERO MOLINA, M. A.; SÁNCHEZ SÁNCHEZ, M. P.: (1984) Thermal studies on purire complexes. III. Palladium complexes of xanthire and some xanthire derivatives. Termochim Acta, 69, 313-321.

SANTOS, M.; CIFUENTES DELATTE, L.; BELLANATO, J.; HIDALGO, A.; GONZÁLEZ DÍAZ, P. F.: (1976) Prostatic calculi, In: H. Fleisch, W. G. Rolertson, L. H. Smith and W. Bahlensicek, Urolithiasis Research, New York, Plenum Press, pp. 347-350.

SAUPE, E.: (1931) Röentgendiagramme von menschlichen körpergeweben und konkrementen.

Fortschr-Geb. Rontgstrahl, 44, 203-211.

SCHEELE, V.: (1776) Cit. por Pusson y Carles en Encyclopedie Francaise d'Urologie, T. II. PP. 455, ed. Octave Dorin et Fils, Paris, 1914.

SCHENEIDER, H. J.; HESSE, A.; HIENZCH, E.; TSCHARNKE, J.; SCHEWEDER, P.: (1974) Röntgenstruktu runtersuchungen als standar-disierte Harnstein-analyse in der Deutschen Dimokratischen Repoublik (Erfahrungen and 3500 Harnsteinanalysen), Zschr. Urol. Bol., 66, 111-119.

SEWELL, E.C.: (1955) The consequences for differential thermal analysis of assuming a reaction to be first order, Clay Min. Bull., 2, 233-240.

SEWELL, E. C.; HONEYBORNE, D. B.: (1957) Theory and quan titative use, In: Mackenzie, R. C.; The Differencial Thermal Investigation of Clays, London, Mineralogical Society, pp. 65-97.

SIEGEL, W.H.: (1977) Unusual complication of therapy with sulfaime thoxarde trimethoprim.

J. U. rol., 117, pp. 397.

SOULE, J. L.: (1952) Quantitative interpretation of differential thermal analysis, J. Phys. Radium (Paris), 13, 516-523.

SPEIL, S.: (1945) Applications of thermal analysis toclays and aluminous materials, Tech. Pap. Bur. Mines (Washington), Nº. 661, pp. 1-37.

STRATES, B.S.: (1966) Use of Thermal Gravimetry in the Study of Nephroliths, Experientia, 22, 574-575.

STRATES, B. S.; GEORGACOPOULOU, C.: (1969) Derivatographic Thermal Analysis of Renal Tract calculi, Clin. Chem., 15, 307-311.

SUTHERLAND, J. W.: (1954) Recurrence following operations for upper urinary tract stone, Br. J. Urol., 26, 22 y ss.

SUTOR, D. J.; SCHEIDT, S.: (1968) Identification standars for human calculus components using cristallographic methods, Br. J. Urol.,40, 22-28.

SUTOR, D. J.; WOOLEY, S. E.: (1970) The composition of calculi from patients with alcaptonuria, Br. J. Urol., 42, 386-388.

SUTOR, D. J.; WOOLEY, S. E.: (1972) Composition of urinary calculi by X-ray diffraction. Collected data from various localities. Parts XII-XVI. Nothern Ireland, South Africa and Kuwait, Br. J. Urol., 44, 287-291.

SUTOR, D. J.; WOOLEY, S. E.; ILLINGWORTH, J. J.: (1974) A geographical and historical survey of the composition of urinari stones, Br. J. Ural., 46, 393-407.

TORRES RAMÍREZ, C.; AGUILAR RUIZ, J.; ZULUAGA GÓMEZ, A.; DE LA FUENTE SERRANO, A.: (1982) Com ponentes de los cálculos génito-urinarios, Act. Urol. Esp., 2, 73-86.

TOVBORG-JENSEN, A.: (1940) ON concrements from urinary tract, II. Act. Chir, Scand., 84, 217 -228.

TOZUKA, K.; KONJIKI, T.; SUDO, T.: (1983) Study of passed stones by means of X-Rays, infrared and thermal analyses, J. Urol., 130, 1119-1121.

TOZUKA, K.; OHBA, S.; TOKUE, A.; YONESE, Y.; KONJIKI, T.: (1985) Thermal analysis of passed up per urinary tract stones, Nippon-Hinyoki ka-Gakkai-Zasshi, 76, 384-353.

TSVETROV, A. K.; VALYASHIKHINA, E. P.: (1960) Data on the thermal analysis of minerals, Trudy Inst. Geol. Nauk. Mosk., 42, 21-40.

WEBER, J. C. et al. (1967) Electron microscope study of non crystalline calcium phosphate. Archives of Biochemistry and biophysics, 120, 723-724.

WESTBURY, E. J.: (1974) Some observations on the Quantitative Analysis of over 1000 urinary calculi, Br. J. Urol., 46, 215-227.

WILLIAMS, R. E.: (1968) The natural history of renal lithiasis, In: Hodgkingson, A.; Nordin, B. E. C., Proceedings of renal stone research symposium, Leeds, London, Churchill, pp. 65-70.

WILLIAMS, R. E.; CHISHOLM, G. D.: (1976) ¿Stone Screening and follow up are necessary?,

Br. J. Urol., 47, 745-750.

YAGFAROV, M. Sh.; BERG, L. G.: (1957) The basis of the method for determining thermal constants by thermography, Izv. Kazan, Fil. Akad. Nauk SSSR, Ser, Khim.,Nº. 3, 31-45.