

UNIVERSIDAD DE GRANADA

FACULTAD DE MEDICINA

ANALISIS DE CALCULOS URINARIOS POR METODOS TERMICOS:

SU DINAMICA.

CRISTOBAL LOPEZ LOPEZ

Tesis Doctoral

UNIVERSIDAD DE GRANADA

FACULTAD DE MEDICINA

ANALISIS DE CALCULOS URINARIOS POR METODOS TERMICOS:

SU DINAMICA.

DIRECTOR

D^a TRINIDAD RODRIGUEZ REBOLLO

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

Granada, Octubre 1.986

ANALISIS DE CALCULOS URINARIOS POR METODOS TERMICOS:

SU DINAMICA

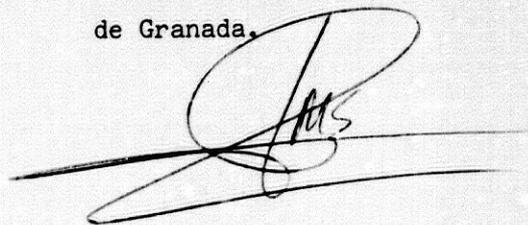
SUPERVISORES

D. ANTONIO GARCIA RODRIGUEZ

D. JUAN MANUEL SALAS PEREGRIN

Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Granada.

Profesor Titular de Química Inorgánica de la Universidad de Granada.

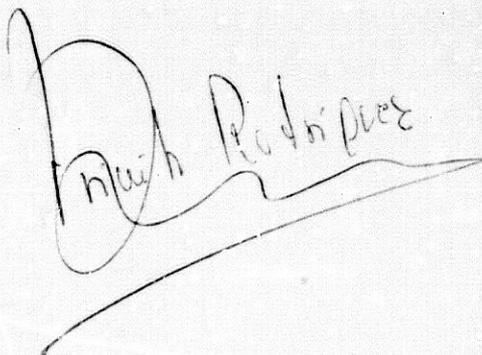


Granada, Octubre 1.986

Dra. D^a TRINIDAD RODRIGUEZ REBOLLO, PROFESORA COLABORA
DORA DEL DEPARTAMENTO DE EDAFOLOGIA DE LA UNIVERSIDAD
DE GRANADA.

CERTIFICA: Que D. Cristóbal López López,
Licenciado en Medicina ha real
lizado bajo mi dirección los-
trabajos de su Tesis Doctoral,
"ANALISIS DE CALCULOS URINA -
RIOS POR METODOS TERMICOS: SU
DINAMICA".

Ha sido revisada por el que -
suscribe y estimo que reúne -
las condiciones necesarias pa
ra ser presentada ante Tribu-
nal y obtener el grado de Doc
tor.



Trinidad Rodriguez Rebollo

Granada, 29 de Octubre de 1.986

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: "ANALISIS DE CALCULOS URINARIOS POR METODOS TERMICOS: SU DINAMICA", 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 1.986

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'E. Ros Die', written in a cursive style.

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. D^a 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 Ga--

miz, pues de ellos partió la idea de realizar este trabajo.

A los Dres. D. Antonio García Rodríguez -
y 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 M^a del Mar Fernández Pérez, por su i -
nestimable 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 M^a Dolores García, por su labor en la correc -

ción bibliográfica y mecanografiado de esta Tesis Doctoral.

A D. Javier Galván, excelente profesional y amigo, que ha hecho posible la realización de toda 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

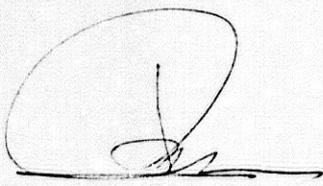
Octubre 1.986

ASOCIACION ESPAÑOLA DE UROLOGIA
GRUPO NACIONAL DE UROLITIASIS

SYMPOSIUM NACIONAL DE UROLITIASIS

CERTIFICADO: D. CRISTOBAL LOPEZ LOPEZ ha asistido al
Symposium Nacional de Urolitiasis, presentando la siguiente co-
municación:
"El A.T.D. como técnica de análisis rutinario de cálculos urina-
rios".

Granada 10 y 11 de Abril de 1.986



Coordinador Nacional
DR. A. ROUSAUD BARON



Organizador
DR. A. ZULUAGA GOMEZ

S U M A R I O

	Páginas
0. - RECONOCIMIENTOS	
I. - A MODO DE JUSTIFICACION	1
II.- INTRODUCCION	10
II-1. Métodos térmicos determinativos aplicados al 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 Termogravimetrí a y Análisis Térmico	35
II-4. Técnica experimental	44
II-4, 1. Análisis Térmico Diferencial	44
II-4, 2. Termogravimetría	47
III. - MATERIAL Y METODOS	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. Acido úrico anhidro	118
IV-2, 2. Acido 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. - BIBLIOGRAFIA	271

I.- A MODO DE JUSTIFICACION

I. A MODO DE JUSTIFICACION.

La enorme importancia de la enfermedad litiasica 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 sedentarismo, 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 li-

totomías 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 Micros-

copía 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 deshechados 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 queda 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 deshechan 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

lo son relativamente nuevas y necesitan, por lo me -- nos, 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:
 - o Análisis Térmico Diferencial.
 - o Termogravimetría.
 - o Termografía Derivativa.

- Otros métodos a utilizar son:
 - o Eukitt.
 - o Lámina delgada.
 - o 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, RODRIGUEZ 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), BERENYI, 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 RODRIGUEZ 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 a parataje y la sencillez de interpretación de los dia - gramas, es lo que nos ha inducido a iniciar este traba - jo, y preparar una especie de atlas, que a semejanza - del realizado por HIDALGO, A. et al. (1983) para el es tudio por Espectroscopía Infrarroja pueda servir para - el análisis rutinario de los cálculos en nuestros hos - pitales.

II. INTRODUCCION

II. INTRODUCCION.

II-1. METODOS TERMICOS 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 DIAZ, 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-

no 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 Upsala, 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 la que 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, espectrocrometría, 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 RANGANATHAN, S. (1931) desde cuyos trabajos el método empezó a ser utilizado por algunos autores europeos y americanos. TOVEBORG-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 PRIEN, 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 Es-

pectrofotometría 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 Optico, 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 cristalluria 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.I.- (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, RODRIGUEZ-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 0-1.000°C, ocasionalmente a 1.500°C. Estos rangos son los más utilizados comúnmen-

te en los métodos térmicos determinativos: Análisis --
Térmico Diferencial, Termogravimetría, Termografía De-
rivativa. Además, las características térmicas conside-
radas se limitarán a aquellas modificaciones que pue-
den 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 po-
limorfos por parte del material investigado. La reac-
ción entre dos componentes sólidos de la muestra no de-
be olvidarse, porque esto puede ocurrir en algunas --
muestras multicomponentes, pudiendo ser un rasgo per-
turbador a la hora de interpretar las curvas obteni- --
das.

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 cla-
ramente visible como un pico. La interpretación exacta
de esta curva es extremadamente compleja, MACKENZIE --
(1969), pero una descripción simplificada es: En la lí-
nea AB (línea base) no ocurre reacción en la muestra, -
y consecuentemente no hay diferente temperatura entre-

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.

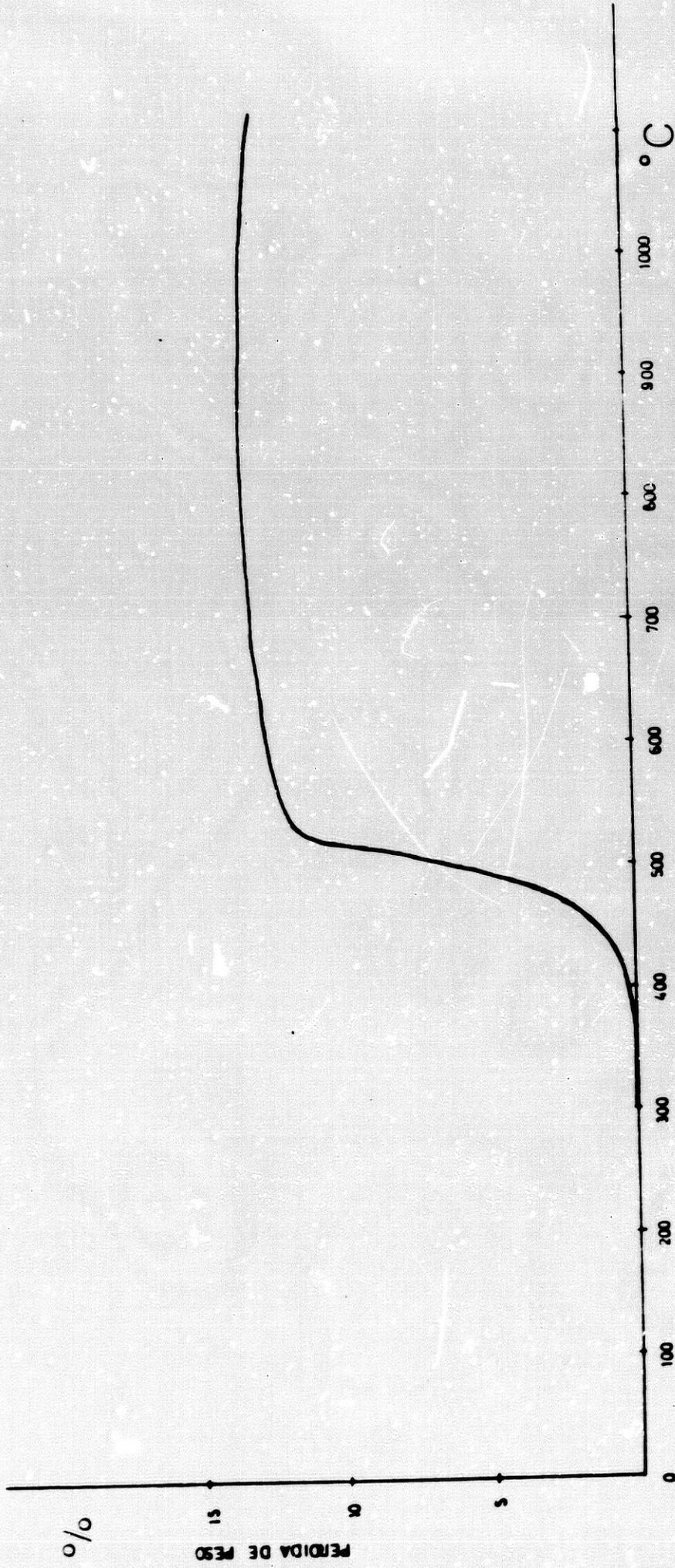
Una reacción exotérmica, determina una elevación en dirección opuesta.

- 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 incre-

mentos 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 400°C y presenta una pérdida total de peso del 13 %.

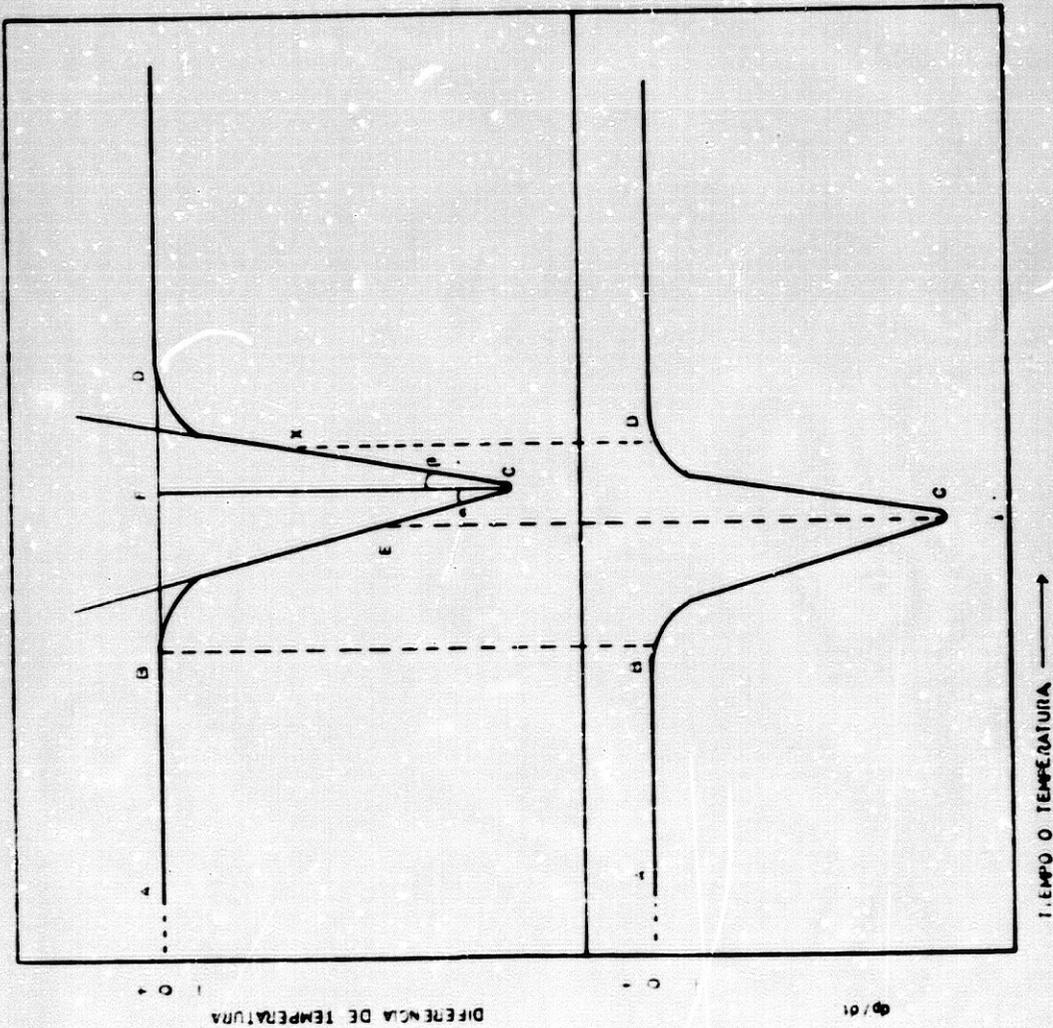
- Las pequeñas modificaciones en la curva son difíciles de detectar frecuentemente, surgiendo para apreciarlas una curva más diagnóstica: la Termogravimetría Derivativa, curva obtenida automáticamente o manualmente por modificaciones de peso en cortos espacios de tiempo o modificaciones de temperatura. Esto determina una curva semejante a la del Análisis Térmico Diferencial. Las pequeñas modificaciones que aparecen en la curva termogravimétrica están aquí claramente 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 diferen

Fig 2 .



CURVA D.T.G.

Fig 1



CURVA DE D.T.G.

cial, 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 diferen-- tes temperaturas y una presión constante del producto-gaseoso y curvas en las que varía el tiempo a tempera-- tura constante respectivamente. Estas técnicas no se u-- san mucho en trabajos diagnósticos aunque para investi-- gaciones específicas las informaciones aportadas pue-- den ser de importancia.

Otras técnicas dinámicas, tales como cambios registrados en la constancia dieléctrica respecto a la temperatura, FÖLDARI-VOGL, M. (1961), se están desarro-- llando, 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, MAC -- KENZIE, R.C. (1970 a).

II-2. TEORIA DE LA TERMOGRAVIMETRIA Y ANALISIS TERMICO 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. METODOS TERMOGRAVIMETRICOS.

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 incremento 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 descritos por LUKASZEWSKI, 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 una 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 influenciada por 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 KRAZEK, 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-KULP es:

$$M (\Delta H) = g \lambda \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt \quad (1)$$

- donde: - M es la masa del reactante
- ΔH 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-

$\int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt$ es el área del pico sobre una curva

va

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

$$M (\Delta H) = \frac{2 \pi l \lambda}{\ln d_2/d_1} \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt \quad (2)$$

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

- la constante g de SPELL, S. (1945) es reemplazada por $2 \pi l / \ln d_2/d_1$ 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 de PROKS, I. (1961):

$$M (\Delta H) = K P_T$$

3

donde: - K es una constante

- P_T es el área del pico de la curva sobre una base $(\Delta T/T)$.

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 $\Delta T/t$ y esto se obtendría para una curva $\Delta T/t$ 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 $\Delta T/T$ 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 $\Delta T/t$ es proporcional a la suma del material reactivo.

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

- Para una curva $\Delta T/T$, el área del pi-

co 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:

$$\int_{t_1}^{t_2} \left\{ \underset{A}{(\Delta T)_0} - \underset{B}{(\Delta T)} \right\} dt = \underset{C}{W(P_1)} - W(P_2) \quad (4)$$

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

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

Estudios más recientes de LUKASZEWSKY, 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:

$$Q = \lambda / pc,$$

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.; HONYBORNE, 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 a 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 exclusivamente 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 TERMOGRAVIMETRIA Y ANALISIS TERMICO.

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 Agatas 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.

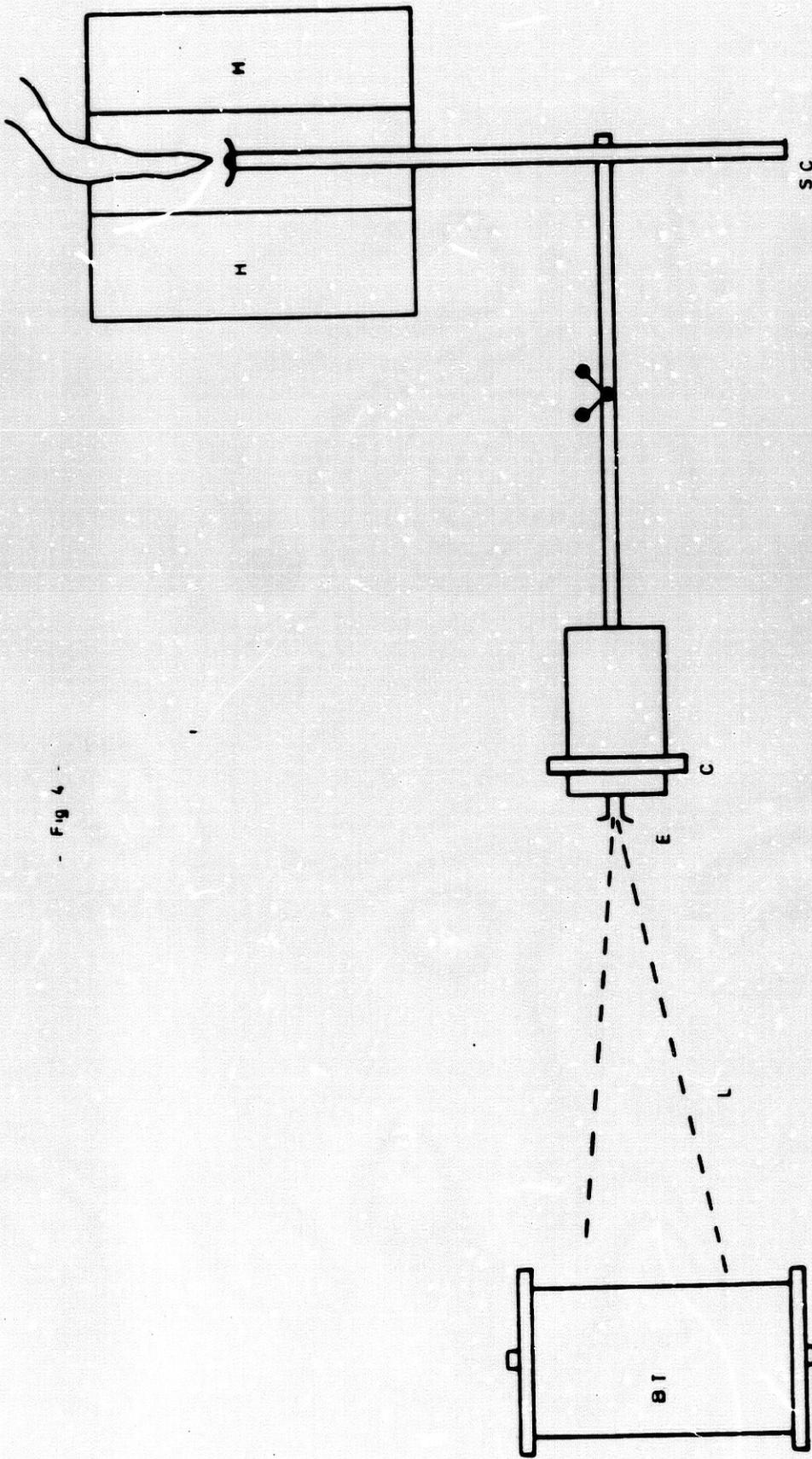
El descubrimiento del zafiro sintético como asiento de una superficie permite utilizar las balanzas durante largos períodos sin deterioro de los bordes de los cuchillos.

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 valoración cuantitativa, diseñados por TSVETKOW, A.K.; VALIASHIK-

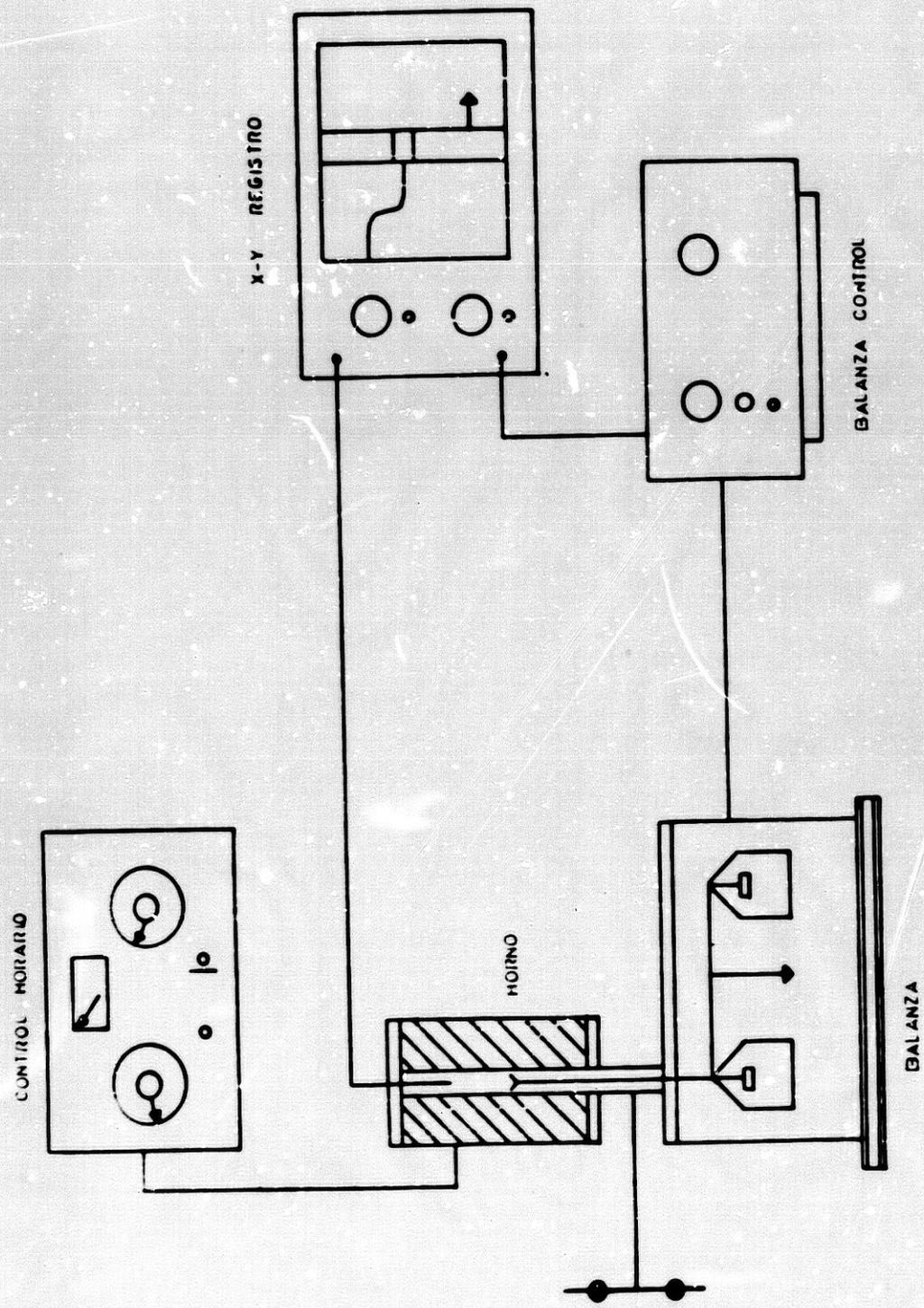
- Fig 4 -



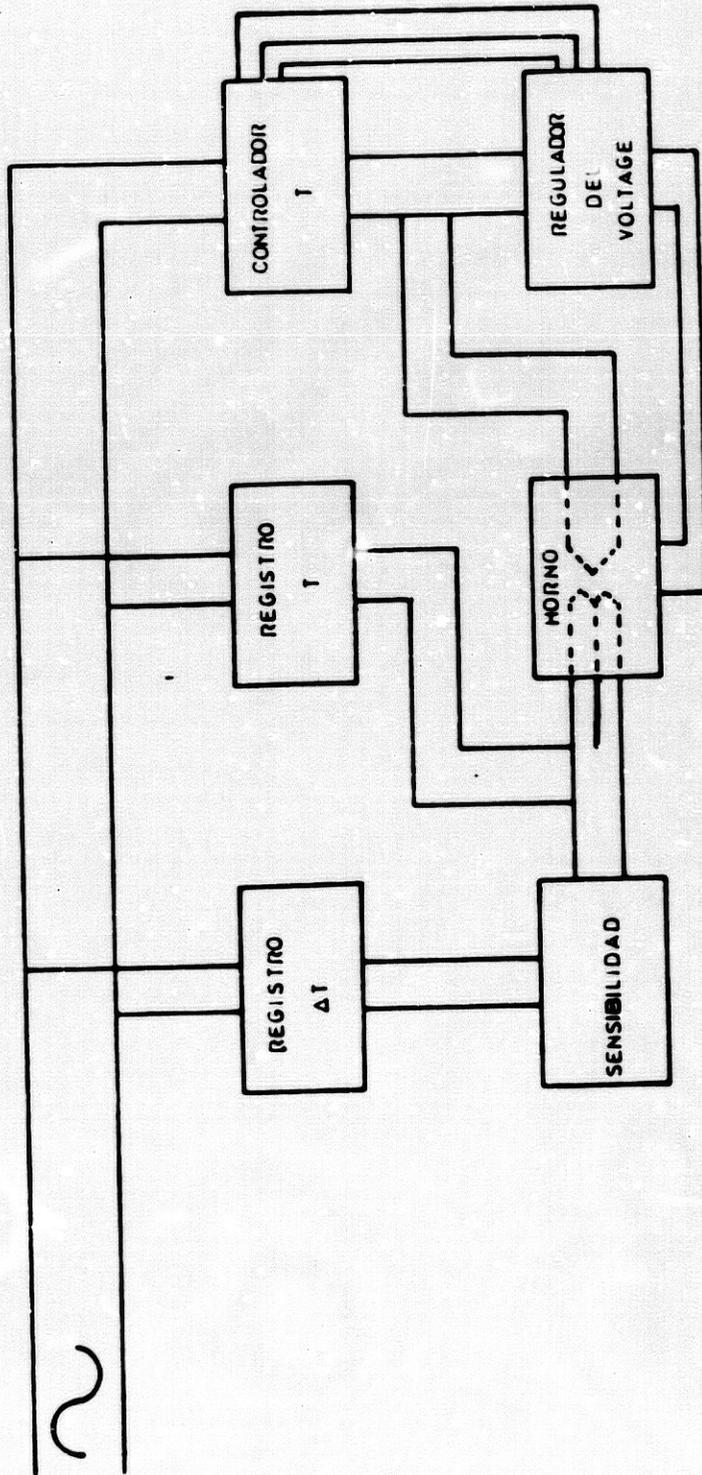
TERMOBALANZA TIPO CHEVEIMARI,

BF-BATERIA FOTOGRAFICA, C-CONTADOR DE PESO, E-ESPEJO, H-MORNO, L-LUZ, SC-SOPORTE DE CRISOL.

Fig 5 -



- Fig 6 -



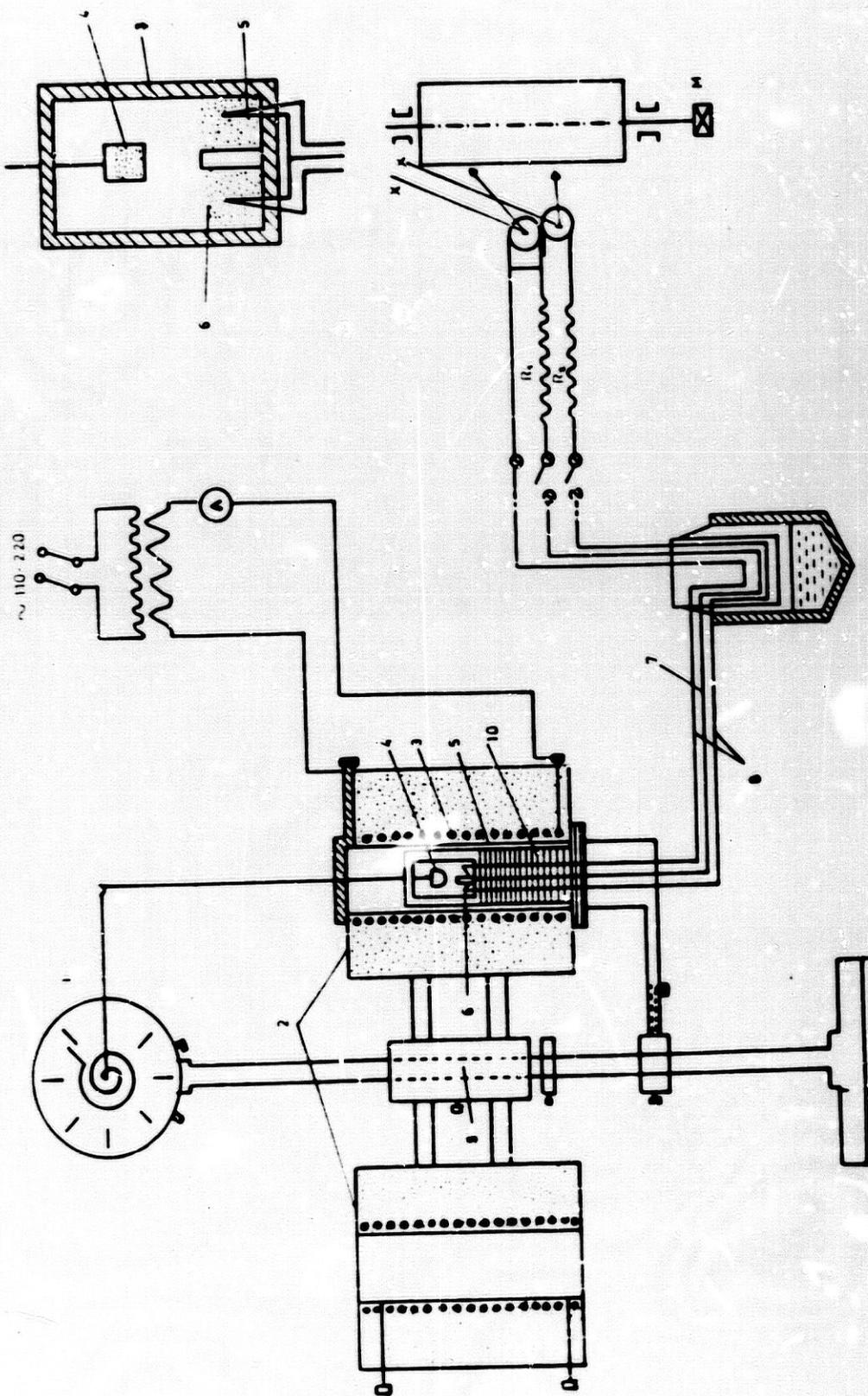
COMPONENTES Y TERMOPARES DEL APARATO TERMICO DIFERENCIAL

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 Aná-
lisis Térmico Diferencial, pero la ventaja de usar es-
te 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 co
mo puede ser la recristalización de la muestra, parti-
cularmente a altas temperaturas, que pueden verse afec-
tadas 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 contro -
lan 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 ópti

Fig. 7



1. BALANZA DE IONS ION, 2. HORNO ELECTRICO, 3. CRISOLO DE NIQUEL, 4. CRISOLO DE SILICE, 5. MUESTRA, 6. TESTIGO, 7. TERMOPAR PLATINO-RADIO, 8. MILO DE PLATINO, 9. SOPORTE DE CEIPAMICA, 10. SOPORTE DE CEIPAMICA

mas 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. TECNICA EXPERIMENTAL.

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

II-4, 1. ANALISIS TERMICO 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 10°C/min. Esto no imposibilita el usar otras velocidades para problemas específicos, siendo conveniente usar velocidad de 2-4°C/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 aquellas 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 e -- xiste un posible error de realización.

Para los estudios cuantitativos o incluso se micuantitativos 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 mues tra, 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 compara tivas 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 tem-

peraturas de interés.

II-4, 2. TERMOGRAVIMETRIA.

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 configuración del crisol, la curva obtenida se modifica por el rango de calentamiento, la pérdida de peso co -

mienza más rápidamente en márgenes 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.

BERENYI, 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 las curvas de descomposición la diferenciación del ácido úrico anhidro y la extremadamente rara litiasis de xantina es dudosa, pero se observa la diferencia usando las 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 glicosaminoglicanos 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.

zas 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 material que utilizan es de 50 mgr. en forma de polvo. El régimen de calentamiento es de 30°/minuto hasta alcanzar la temperatura de 1.000°C. Aprecian que las modificaciones más bruscas en el peso ocurren en una atmósfera de O₂. 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 100 ° C.

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 cuali-

tativa como cuantitativamente en un cálculo por análisis Termogravimétrico.

En los análisis de los cálculos de fosfato amónico-magnésico encontraron problemas, aunque la curva de Termogravimetría obtenida permite su identificación 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 fueron 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 Calcicita. Los sometieron 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 300-400°C 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 CO₂ 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 1^{er} 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 $3,8^{\pm}$ 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 1º y 4º. Explicando así por qué la deter

minación 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.

RODRIGUEZ 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 comparación 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 espectroscopía de adsorción de rayos infrarrojos al análisis de los cálculos urinarios, en colaboración con el Instituto "Daza Valdés".

III-MATERIAL Y METODOS

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) CALCULOS OXALICOS.

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) CALCULOS URICOS.

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) CALCULOS FOSFATICOS.

Se ha seleccionado cálculos de apatito, es -
truvita y whitlockita puros, mezcla entre los distin -
tos componentes fosfáticos, así como aquéllos que pre -
sentan unión con oxálicos y úricos, donde el componen -
te fosfático es mayoritario.

d) CALCULOS DE CISTINA.

Se ha tomado una muestra de este componente -
puro.

e) VARIOS.

Hemos analizado un cálculo de bilirrubina-co -
lesterol.

III-2. METODOS.

Los métodos usados en el análisis de los cálculos fueron: Estudio macroscópico del cálculo, estudio microscópico diferencial, microscopía 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 poliéster-

(Cronolita 1.108), un disolvente (monómero estírol), - 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 TERMOGRAVIMETRICOS (OXALATOS)

MUESTRA	PESO (mg)	T _i (°C)	T _f (°C)	VELOCIDAD (° C. min ⁻¹)
- JMJ	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	13,770	35	850	20
- IMM	28,645	35	850	20

TABLA II
MAGNITUDES UTILIZADAS EN EL REGISTRO DE LOS DIAGRAMAS TERMOGRAVIMETRICOS (URICOS)

MUESTRA	PESO (mg)	Ti (°C)	Tf (°C)	VELOCIDAD (°C min ⁻¹)
- MCC	11,740	35	850	20
- MLAG	33,285	35	850	20
- CGR	41,050	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	45,370	35	850	20
- FGP	39,114	35	850	20
- JMA	32,410	35	850	20
- JRC	38,620	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	29,080	35	850	20

TABLA III

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

MUESTRA	PESO (mg)	Ti (°C)	Tf (°C)	VELOCIDAD (°C.min ⁻¹)
- AML	21,181	35	850	20
- RRR	29,340	35	850	20
- MCFC	25,722	35	850	20
- AAP	23,236	35	850	20
- JSV	20,864	35	850	20
- IVR	22,010	35	850	20
- DSS (a)	10,350	35	850	20
- DSS (b)	25,413	35	850	20
- JLF	44,600	35	850	20
- MSS	33,640	35	850	20
- JLMN	30,200	35	850	20
- CPA	12,210	35	850	20
- JLBJ	28,575	35	850	20
- JNS	49,188	35	850	20
- LGG	25,400	35	850	20
- MSV	53,320	35	850	20

TABLA IV

MAGNITUDES UTILIZADAS EN EL REGISTRO DE LOS DIAGRAMAS TERMOGRAVIMETRICOS

(CISTINA Y BILIRRUBINA-COLESTEROL)

MUESTRA	PESO (mg)	T _i (°C)	T _f (°C)	VELOCIDAD (°C.min ⁻¹)
- JMM	25,133	35	850	20
- JAN	2,136	35	850	20

TABLA V

MAGNITUDES UTILIZADAS EN EL REGISTRO DE LOS DIAGRAMAS DE CALORIMETRIA

DIFERENCIAL DE BARRIDO (OXALATOS)

MUESTRA	PESO (mg)	Ti (°C)	Tf (°C)	VELOCIDAD (°C. min ⁻¹)
- FRA	6,760	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	450	10

TABLA VI

MAGNITUDES UTILIZADAS EN EL REGISTRO DE LOS DIAGRAMAS DE CALORIMETRIA

DIFERENCIAL DE BARRIDO (URICOS)

MUESTRA	PESO (mg)	Ti (°C)	Tf (°C)	VELOCIDAD (°C. min ⁻¹)
- MCC	4,706	32	480	10
- MLAG	9,110	32	450	10
- JRC (a)	8,113	28	450	10
- FGV	11,380	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
- NSJ	3,693	25	450	10
- MOA	4,015	27	450	10
- FGB	6,863	35	450	10

TABLA VII

MAGNITUDES UTILIZADAS EN EL REGISTRO DE LOS DIAGRAMAS DE CALORIMETRIA

DIFERENCIAL DE BARRIDO (FOSFATOS)

MUESTRA	PESO (mg)	Ti (°C)	Tf (°C)	VELOCIDAD (°C. min ⁻¹)
- AML	4,940	32	480	10
- RRR	10,130	32	450	10
- IVR	8,205	32	450	10
- DSS (a)	2,120	25	490	10
- DSS (b)	5,481	28	450	10
- JLF	11,509	25	490	10
- MMS	6,187	25	490	10
- JLMN	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 CALORIMETRIA

DIFERENCIAL DE BARRIDO (CISTINA)

MUESTRA	PESO (mg)	Ti (°C)	Tf (°C)	VELOCIDAD (°C.min ⁻¹)
- JMM	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 g^{én}ito-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 g^{én}ito-urinarios. Para realizar su enumeración lo vamos a clasificar en grupos:

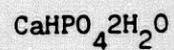
COMPONENTES CRISTALINOS DE PRESENTACION FRECUENTE EN -
LOS CALCULOS GENITO-URINARIOS.

SUSTANCIA	NOMBRE MINERAL	FORMULA
o Oxalato cálcico monohidratado	Whewellita	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
o Oxalato cálcico dihidratado	Weddellita	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
o Fosfato cálcico hidratado	Hidroxiapatito	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}_2)$
o Fosfato cálcico hidratocarbonado	Carbonatoapatito	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \text{Z}(\text{OH})_2 - \text{Y} - (\text{CO}_3)_2 + \text{Y}$
o Fosfato amónico magnésico hexahidrato	Estruvita	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
o Fosfato ácido - magnésico trihi -	Newberyta	$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

dratado

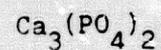
o Fosfato ácido
cálcico dihidra
tado

Brushita

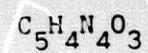


o Fosfato tricál
cico

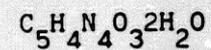
Whitlockita



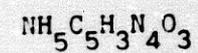
o Acido úrico an
hidro



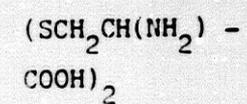
o Acido úrico di-
hidratado



o Urato ácido de
amonio



o Cistina



COMPONENTES INORGANICOS FOSFATICOS DE RARA PRESENTA -
CION EN LOS CALCULOS GENITO-URINARIOS .

SUSTANCIA	NOMBRE MINERAL	FORMULA	AUTOR
o Fosfato amónico magnésico monohidratado		$MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$	HESSE et al. (1973)
o Fosfato hidroxil magnésico cálcico		$(Ca, Mg)(OH)PO_4$	HERRING, L. C. (1962)
o Fosfato octacálcico		$Ca_8H(PO_4)_3 \cdot 2,5H_2O$	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	Bobierita	$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	HERRING, L. C. (1962)

COMPONENTES INORGANICOS FOSFATICOS DE RARA PRESENTA --
CION EN LOS CALCULOS GENITO-URINARIOS.

SUSTANCIA	NOMBRE MINERAL	FORMULA	AUTOR
octahidrata <u>do</u>			
o Fosfato bá <u>sico</u> magnési <u>co</u> octahidra <u>do</u>	Hidroxi l bobieri <u>ta</u>	$Mg_4(OH)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	CIFUENTES DELATTE et al. (1977)
o Fosfato di <u>básico</u> magné <u>sico</u> trihi <u>drato</u>		$MgHPO_4 \cdot 3H_2O$	PARSON, J. : (1956)
o Fosfato á <u>cido</u> cálcico	Monatita	$CaHPO_4$	BECK et al. (1974)
	Citratoapatito		SANTOS, M. et al. (1976)
o Clorofosfa <u>to</u> cálcico	Cloroapatito	$Ca_5(PO_4)_3Cl$	CIFUENTES DELATTE, L. et al. (1967)

COMPONENTES INORGANICOS FOSFATICOS DE RARA PRESENTACION EN LOS CALCULOS GENITO-URINARIOS.

SUSTANCIA	NOMBRE MINERAL	FORMULA	AUTOR
o Fosfato ácido magnésico		$\text{HMgPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	HERRING, L.C. (1962)
o Fosfato magnésico tribásico tetrahidratado		$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	GIBSON, R.F. (1974)
o Fosfato de Zinc tetrahidratado		$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	PARSON, J. (1953)
	Apatito sulfídico		HUDSON, L.; CHERRIES, A.M.; BUCHWALD, K.W. (1945)
o Fosfato cálcico diamónico		$\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	HERRING, L.C. (1962)
o Fosfato trimagnésico pentahidratado		$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	CIFUENTES DELATTE, L. et al. (1977)

COMPONENTES INORGANICOS NO FOSFATICOS DE RARA PRESENTACION EN LOS CALCULOS GENITO-URINARIOS

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

COMPONENTES ORGANICOS PURINICOS DE RARA PRESENTACION EN LOS CALCULOS GENITO-URINARIOS.

SUSTANCIA	FORMULA	AUTORES
o Urato ácido sódico monohidrato o Urato monosódico	$\text{NaC}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$	PRIEN, E.L.; FRONDEL, C. (1947)
o Acido úrico anhidro II	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$	LONSLADE, K.; SUTOR, D.J.; WOOLEY, S.E. (1968)
o Urato monopotásico	$\text{KC}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3$	MEDINA, J.A.; CIFUENTES DELATTE, L. (1981)
o Urato monohidrato	$\text{Na}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$	
o Urato ácido cálcico	$\text{CaH}_2\text{C}_5\text{N}_4\text{O}_3$	HERRING, L.C. (1962)
o Urato cálcico magnésico	$\text{CaMgC}_5\text{N}_4\text{O}_3$	HERRING, L.C. (1962)
o Urato dicálcico	$\text{Ca}_2\text{C}_5\text{N}_4\text{O}_3$	HERRING, L.C. (1962)

COMPONENTES ORGANICOS PURINICOS ; DE RARA PRESENTA -
CION EN LOS CALCULOS GENITO-URINARIOS.

SUSTANCIA	FORMULA	AUTORES
o Urato sódico	$\text{Na}_2\text{CaC}_5\text{N}_4\text{O}_3$	HERRING, L.C. (1962)
o Urato ácido amó- nico-sódico	$\text{NaNH}_4\text{H}_2\text{C}_5\text{N}_4\text{O}_3$	HERRING, L.C. (1962)
o Xantina (2,6-dic- xipurina)	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$	MARCET, A. en "Ea- sy on chemical - History and Medi- cal Treatmen", ci- tada por TORRES - RAMIREZ, C. (1982)
o Acido Orótico (Ac. uracil 4 Carboxí- lico)	$\text{C}_5\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_4$	FOX, R.M.; O'SULLI VAN, W.J.; FIRKIN, B.C. (1969)

COMPONENTES ORGANICOS NO PIRIMIDINICOS DE RARA PRESEN-
TACION EN LOS CALCULOS GENITO-URINARIOS.

SUSTANCIA	FORMULA	AUTORES
o Acido homogenti- sínico	$C_8H_8O_4$	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 ETIOLOGIA YATROGENICA OBSERVADOS EN LOS
CALCULOS GENITO-URINARICS.

SUSTANCIA	FORMULA	AUTOR
o Sílice	$SiO_2 \cdot NH_2O$	HERRING, L.C. (1962)
o Sulfonamida=		
	-Sulfapiridina + Acetilsulfa piridina	HERRING, L.C. (1962)
o Phenazopyrine	Clorhidrato de B-fenizalo- - - diamiropiridina	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-urina- rios, vamos a hacer un estudio más exhaustivo de los - mismos, pero sólo de los más frecuentes.

IV-1. COMPONENTES OXALICOS

IV-1. COMPONENTES OXALICOS EN LOS CALCULOS GENITO-URI- NARIOS.

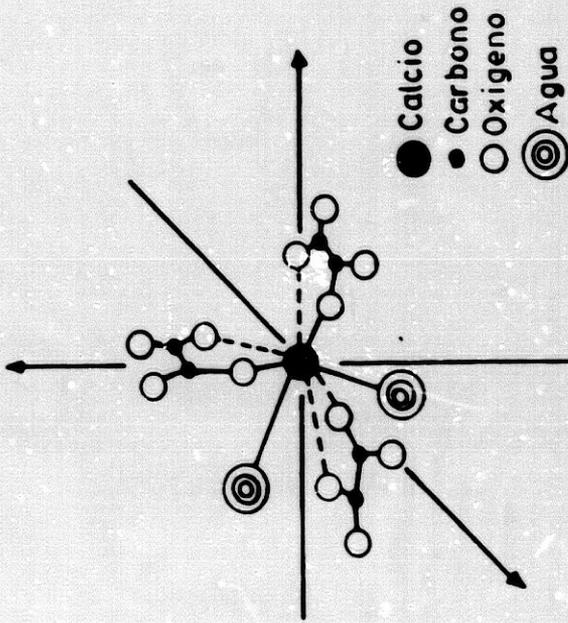
Los oxalatos (Whewellita y Weddellita) son los componentes de más frecuente presentación en los cálculos urinarios y su incidencia va progresivamente aumentando en las litiasis renales de los países occidentales.

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).

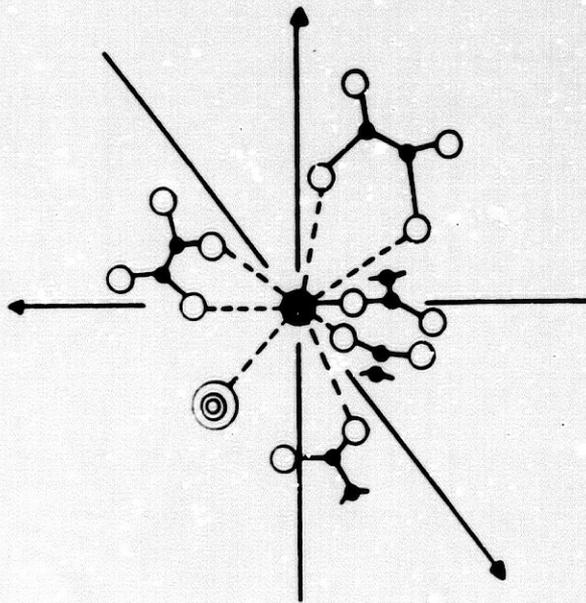
El aspecto morfológico externo corresponde a estructuras básicas y mecanismo de cristalización distinto. Esta morfología exterior puede ser múltiple, e incluso un mismo enfermo no produce dos cálculos iguales. No obstante, podemos distinguir los cuatro tipos fundamentales siguientes:

- Cálculos pardos umbilicados.
- Concreciones pequeñas, blancogrisáceas y espiculadas.

Fig. n°8



ESTRUCTURA DEL OXALATO
CALCICO DIHIDRATO

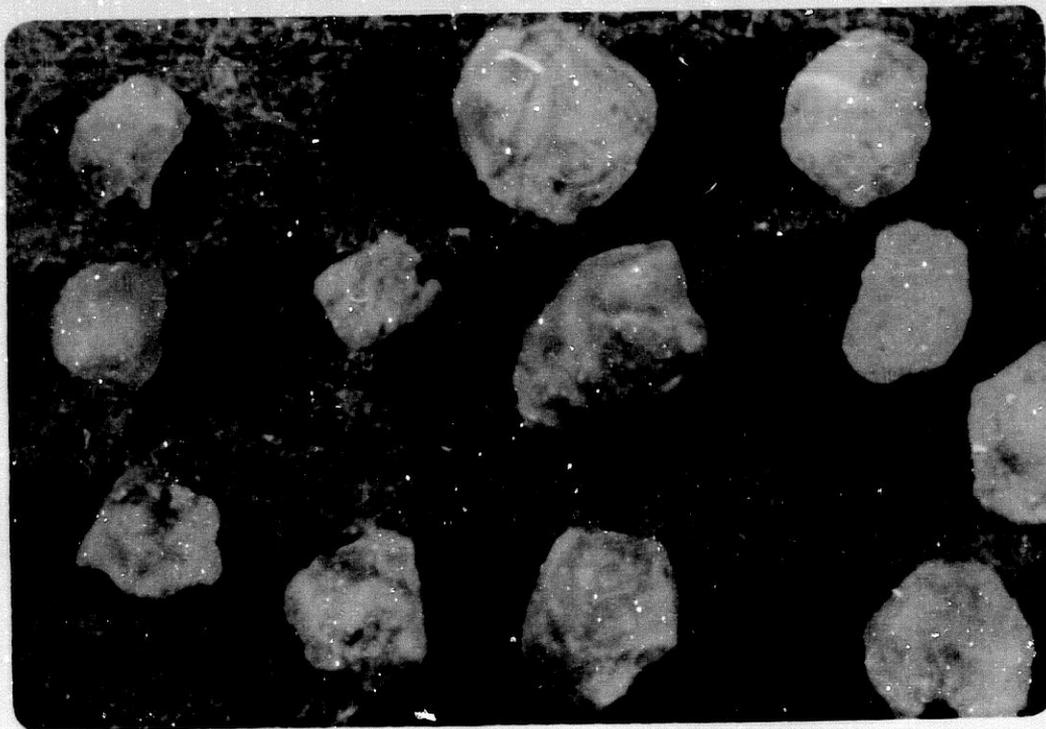


ESTRUCTURA DEL OXALATO
CALCICO MONOHIDRATO

- Concreciones pardas y granulopículadas.

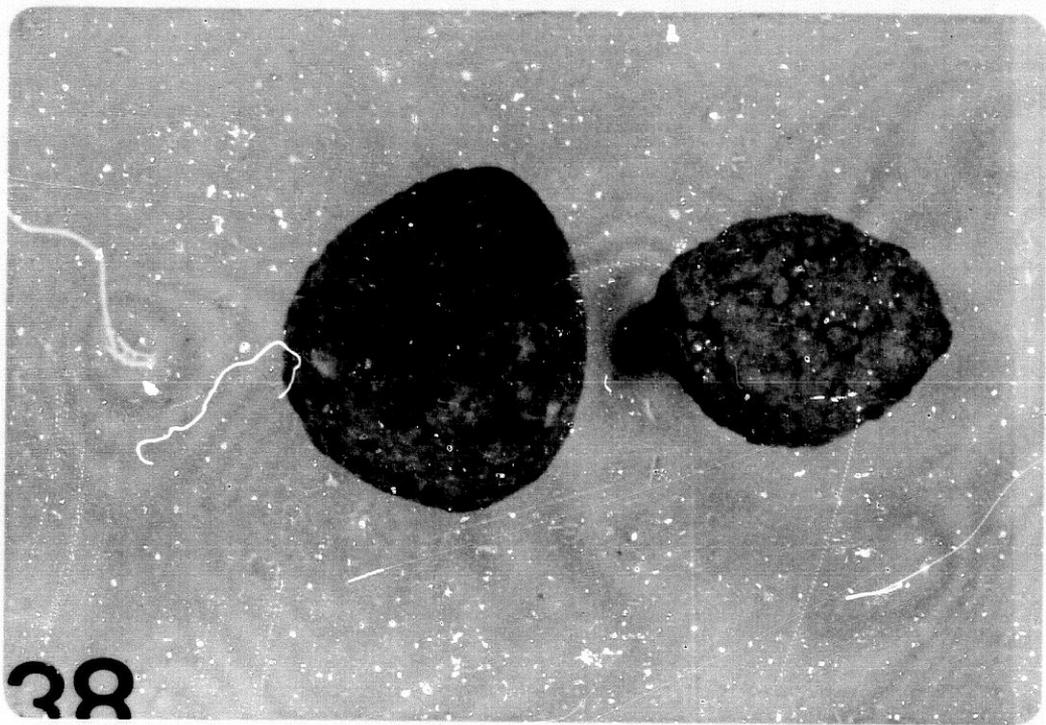
- Cálculos grandes y espiculados.

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



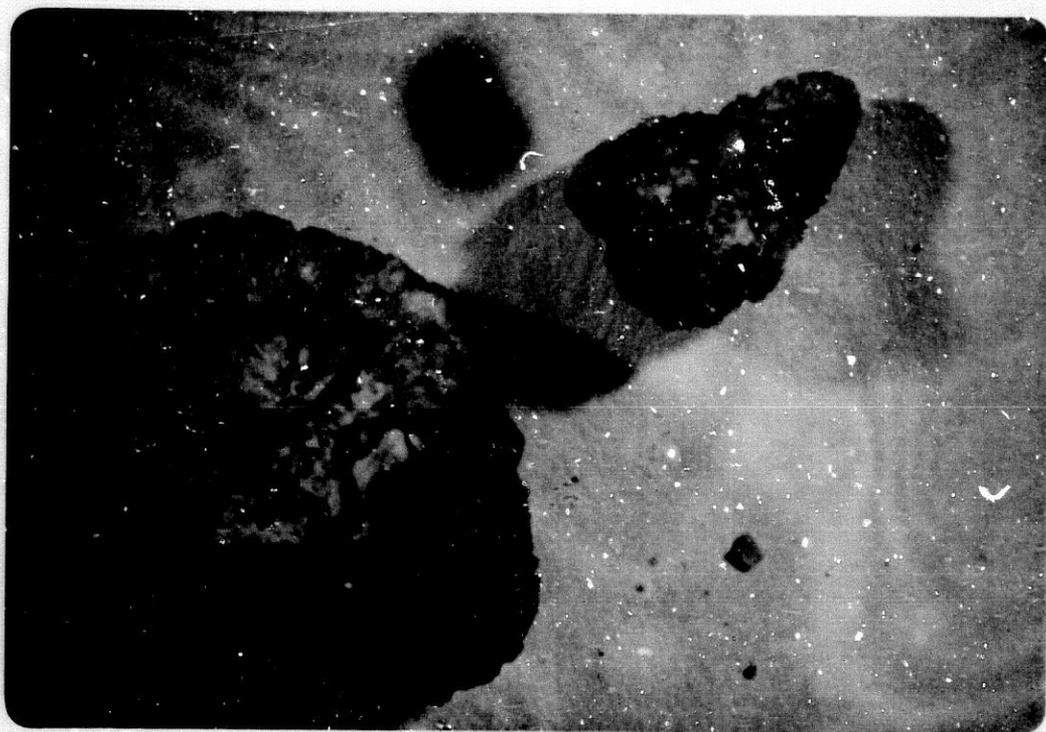
FOTOGRAFIA N^o 1.

Diversos cálculos pequeños expulsados de com
posición whewellita pura.



FOTOGRAFIA Nº 2.

Cálculos de Whewellita en el núcleo y wedde-
llita en periferia.



FOTOGRAFIA Nº 3.

Corte transversal de un cálculo de Whewellita y Weddellita.

IV-1, 1. Los cálculos constituídos 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 radiopacidad positiva. Al corte presenta un interior-

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

Los cálculos pequeños tienen una morfología irregular, usualmente alargados, con una coloración nacarada, 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 cálculos 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 monoclinicos 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 80°. Como podemos observar en las fotografías n^{os} 4 y 5.



FOTOGRAFIA Nº 4.

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



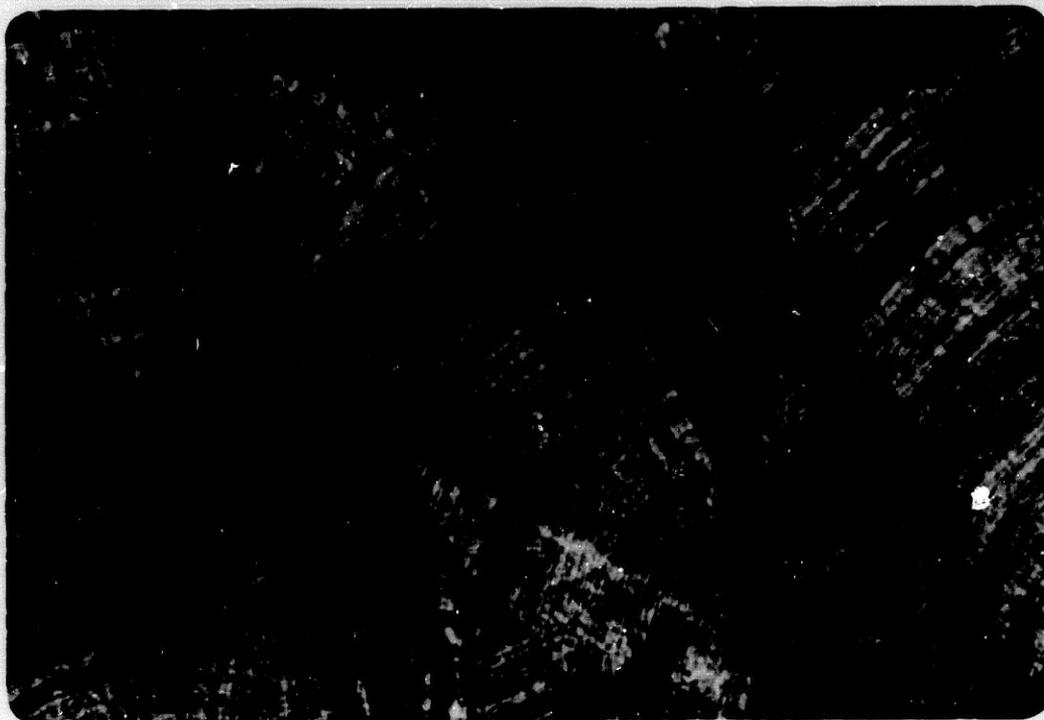
FOTOGRAFIA Nº 5.

Cristales de Whewellita al Análisis Optico -
Diferencial procedentes de una estructura fibrosorra -
diada. Nicolés cruzados. 160 X.

En lámina delgada, pueden adoptar tres tipos
de estructuras:

- Fibrosorradiada: Constituída por pris-

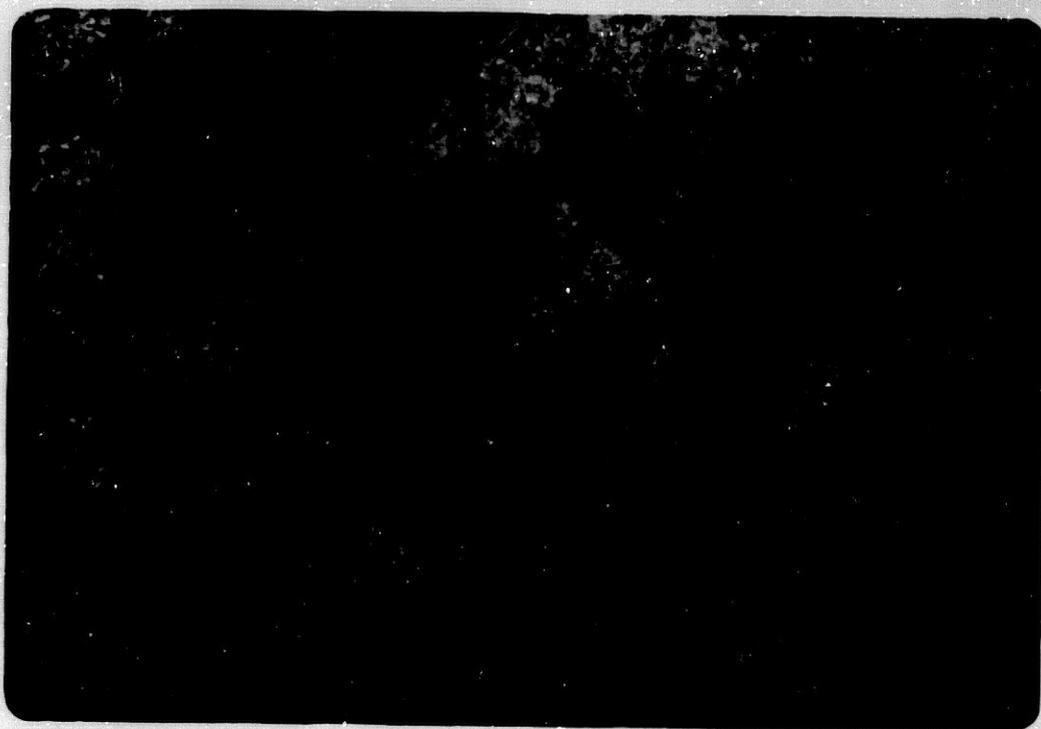
mas monoclinicos que crecen perpendicularmente a un --
punto central, en una disposición radial en abanico. -
Suelen presentar un fenómeno de extinción continua, --
que indica que su formación tuvo lugar simultáneamente.
Fotografía nº 6.



FOTOGRAFIA Nº 6.

Lámina delgada de un cálculo de Whewellita a
doptando una estructura fibrosorradiada.

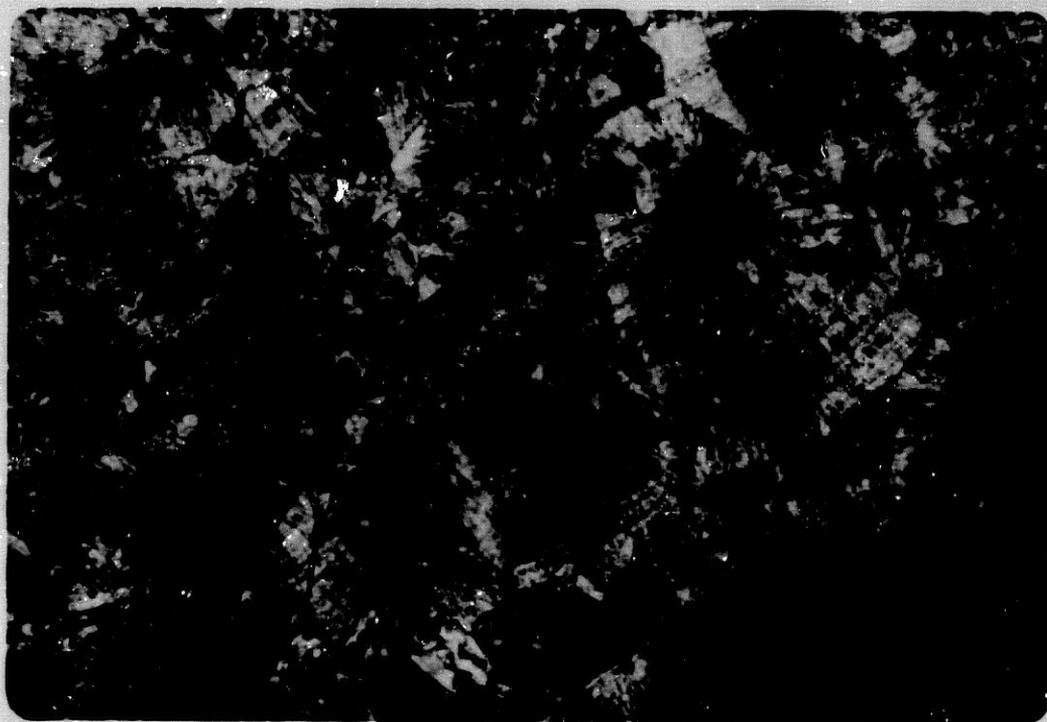
-Granular: Formada por cristales con tendencia redondeada, unidos entre sí por uno o varios -- puntos de contacto, dejando huecos de empaquetamiento simple. Los cristales son más pequeños que los de la estructura anterior y no suelen presentar el fenómeno de extinción continua. Fotografía nº 7.



FOTOGRAFIA 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 di -
versos puntos de contacto que dejan entre sí huecos de
empaquetamiento compuesto. Estos núcleos encuentran un
modelo de extinción irregular (de unos núcleos a o --
tros) que junto con las oquedades, sugiere que su for-
mación tuvo lugar por epitaxia. Fotografía nº 8.



FOTOGRAFIA 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.



FOTOGRAFIA Nº 9.

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

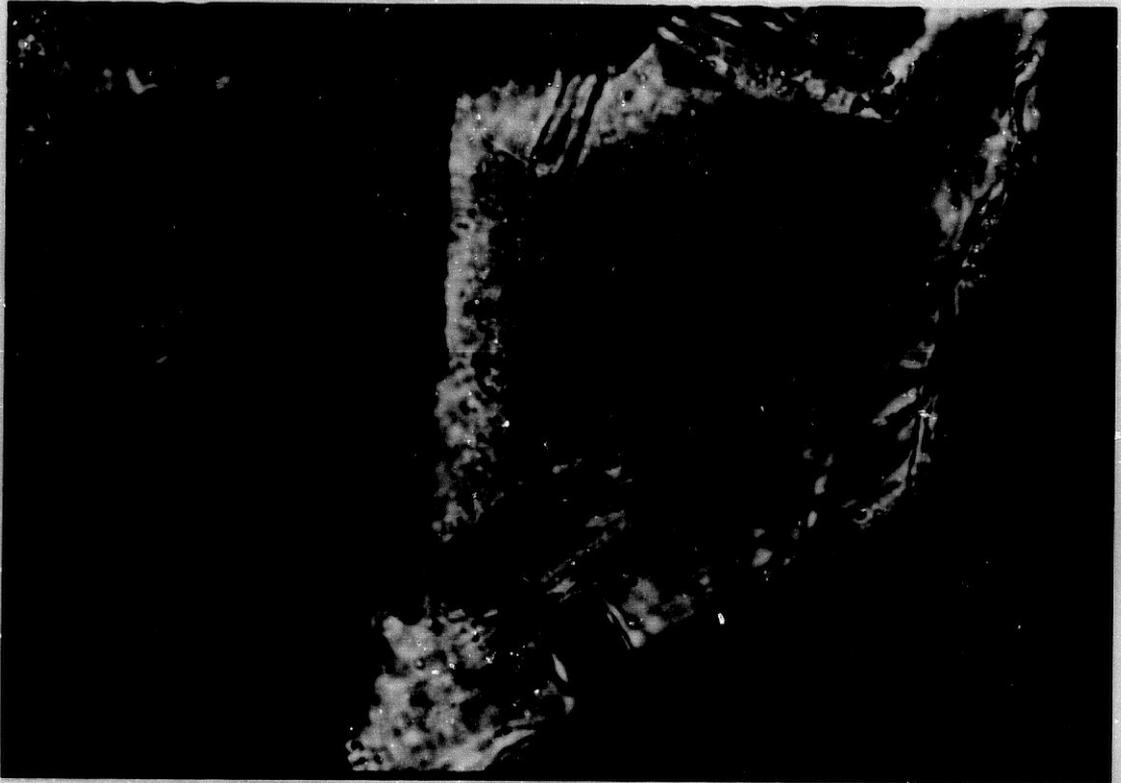
La whewellita la podemos encontrar formando
la totalidad o casi totalidad del cálculo y usualmen-

te se encuentra asociada a la weddellita, dispuesta es ta 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 blan - co así como amarillo castaño debido a la inclusión de - materia orgánica.

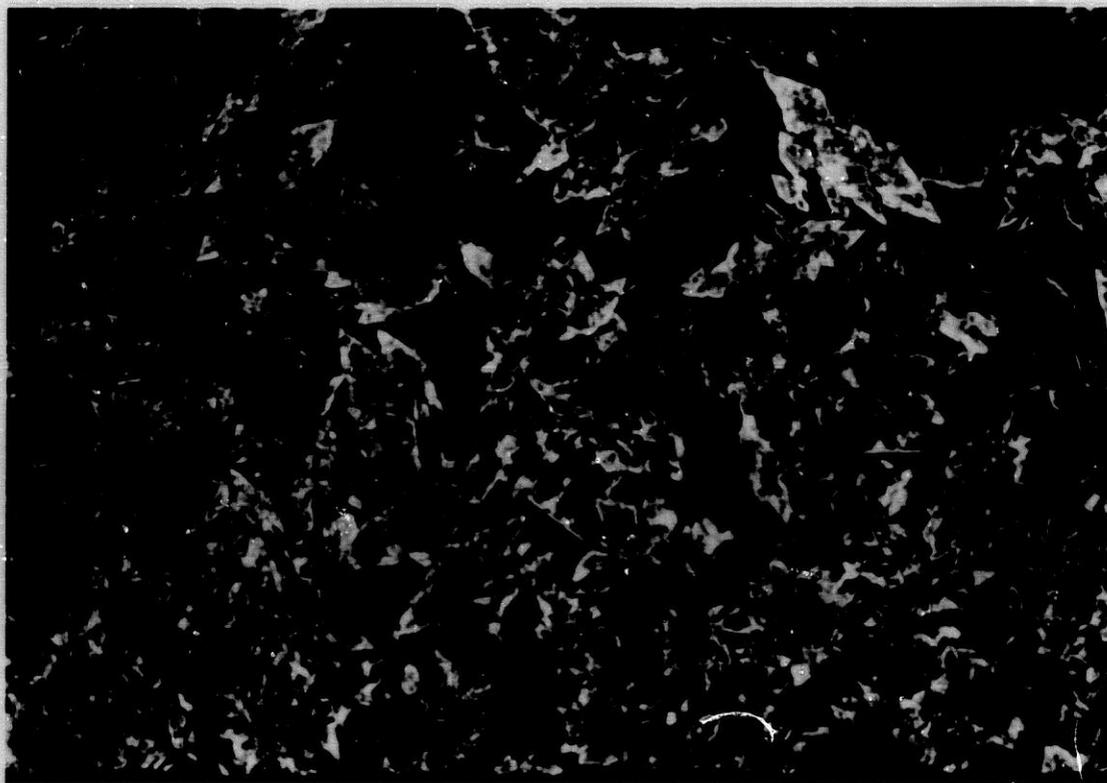
En el Análisis Optico Diferencial los crista les son incoloros, pardo-amarillentos o pardo claros.- La forma más corriente es la piramidal y pocas veces - se presentan formas macladas o granos irregulares. El - índice de refracción es medio (menor que el de la whe - wellita) y su birrefringencia es alta,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



FOTOGRAFIA Nº 10.

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

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



FOTOGRAFIA 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.

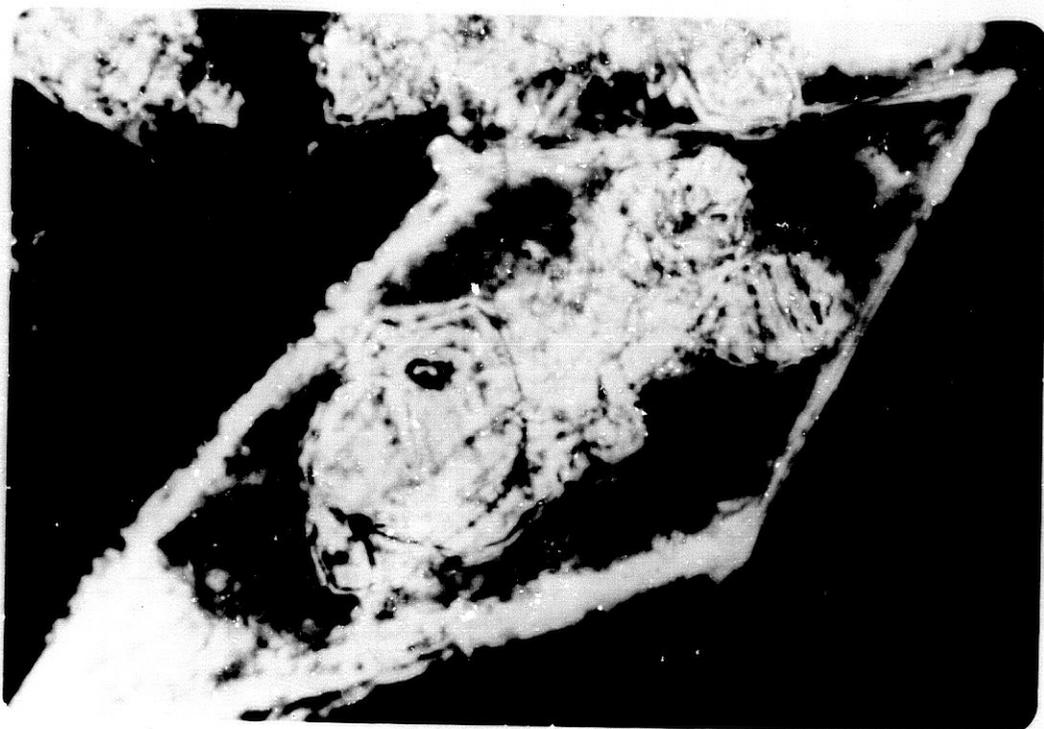
Aunque puede ser el componente principal del cálculo, generalmente es el componente minoritario y va asociado a la whewellita en superficie. Se asocia frecuentemente al ácido úrico o uratos y a los fosfatos no infecciosos, entremezclándose con ellos, ya sea irregularmente o en capas concéntricas intercaladas.

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 de -
mostrar 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 e-
volucionados, la conformación interna del cristal co-
mienza a reordenarse y surgen pequeños cristalitos a-
largados dispuestos en empalizada que anuncian la es-
tructura correspondiente al monohidrato. Todos estos -
pequeños cristales, que provienen de la fragmentación-
espontánea de una bipirámide de weddellita, se van al-
ternando, se redondean y dan lugar a capas de whewelli-
ta, en la disposición radiada, que pueden ser reconoci-
dos como la expresión morfológica más típica del mono-
hidrato. Fotografía nº 12.



FOTOGRAFIA 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 normal es una mezcla en cantidades variables de ambos componentes. Esta es la razón que hallamos 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 200° 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 500° C y la tercera etapa, que aparece entre 650 y 800° 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:



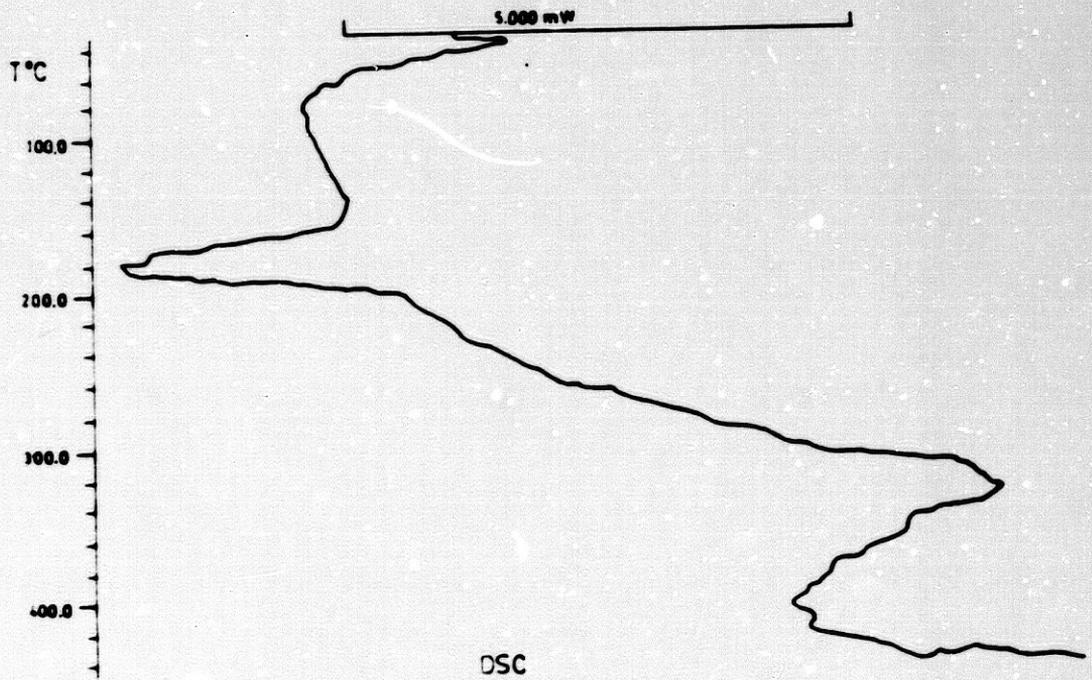
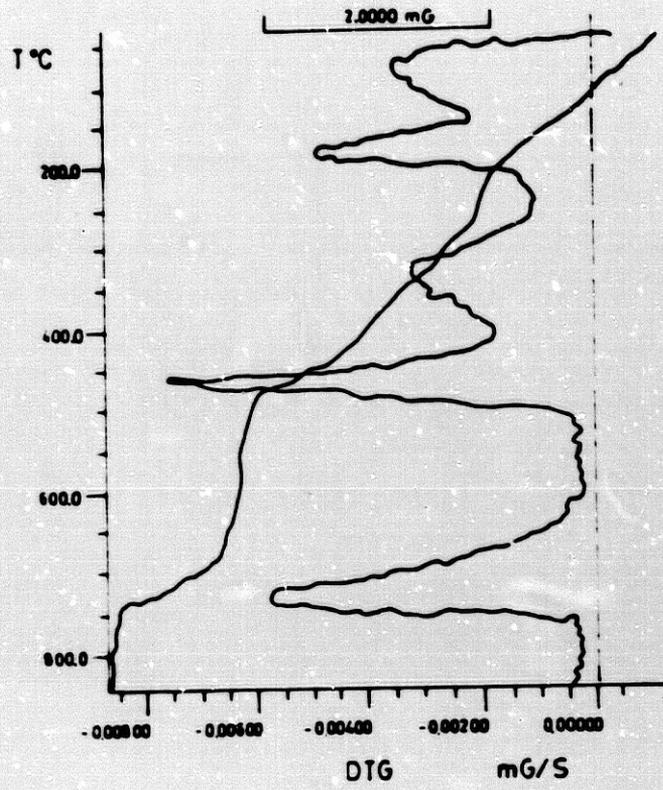


Sin embargo, a veces, los diagramas termogravimétricos correspondientes a dichas especies o bien a mezclas de las mismas, presentan un débil efecto de pérdida de peso en el intervalo de temperatura comprendido entre 200 y 350° C, debido a la destrucción de la matriz del cálculo.

A la vista de todo ello, y debido a la gran diferencia 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 nº9, 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 adsorbida por el cálculo durante su proceso de molturación. El resto de los efectos, centrados a 180 °C, 340° C, 470° C y 735° C, se pueden asignar respectivamente, de acuerdo con la bibliografía; D'ASCENZO et al. (1983), BERENYI y

Fig. nº 9.



DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO ARC

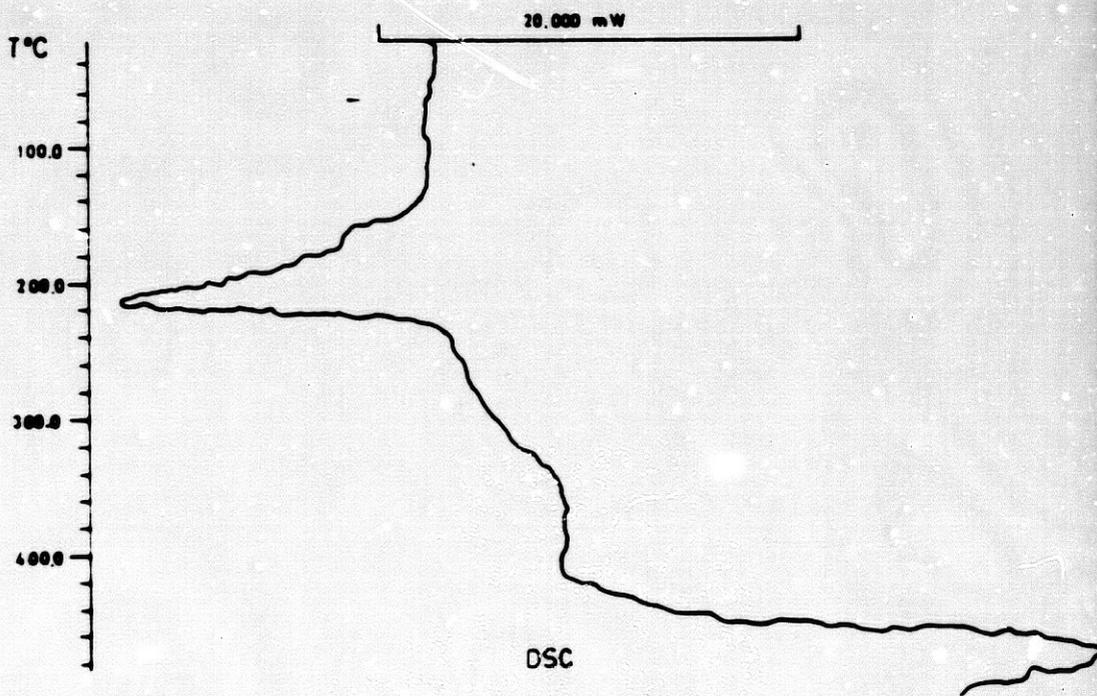
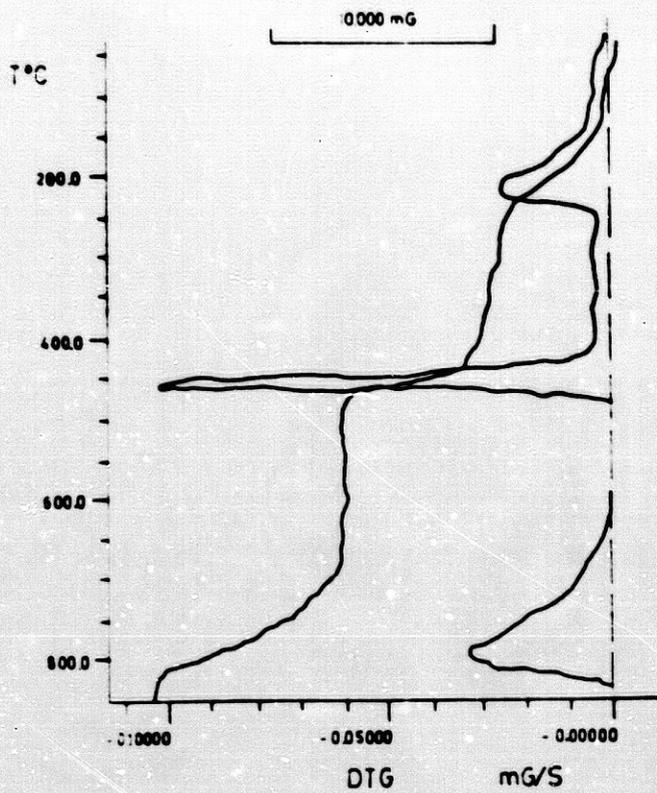


Fig. nº 10

DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO 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 soporte inerte hasta la temperatura de registro de los diagramas. El porcentaje de whewellita es del 36,35 %. El soporte inerte indicado corresponde al componente a patito 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° C, 460° C y 800° C, que se pueden asignar a los tres procesos que presenta la descomposición térrica del oxalato cálcico monohidrato. - No obstante, en dicho diagrama se insinúa un leve efecto de pérdida de peso, que aparece a 350° C, 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 di

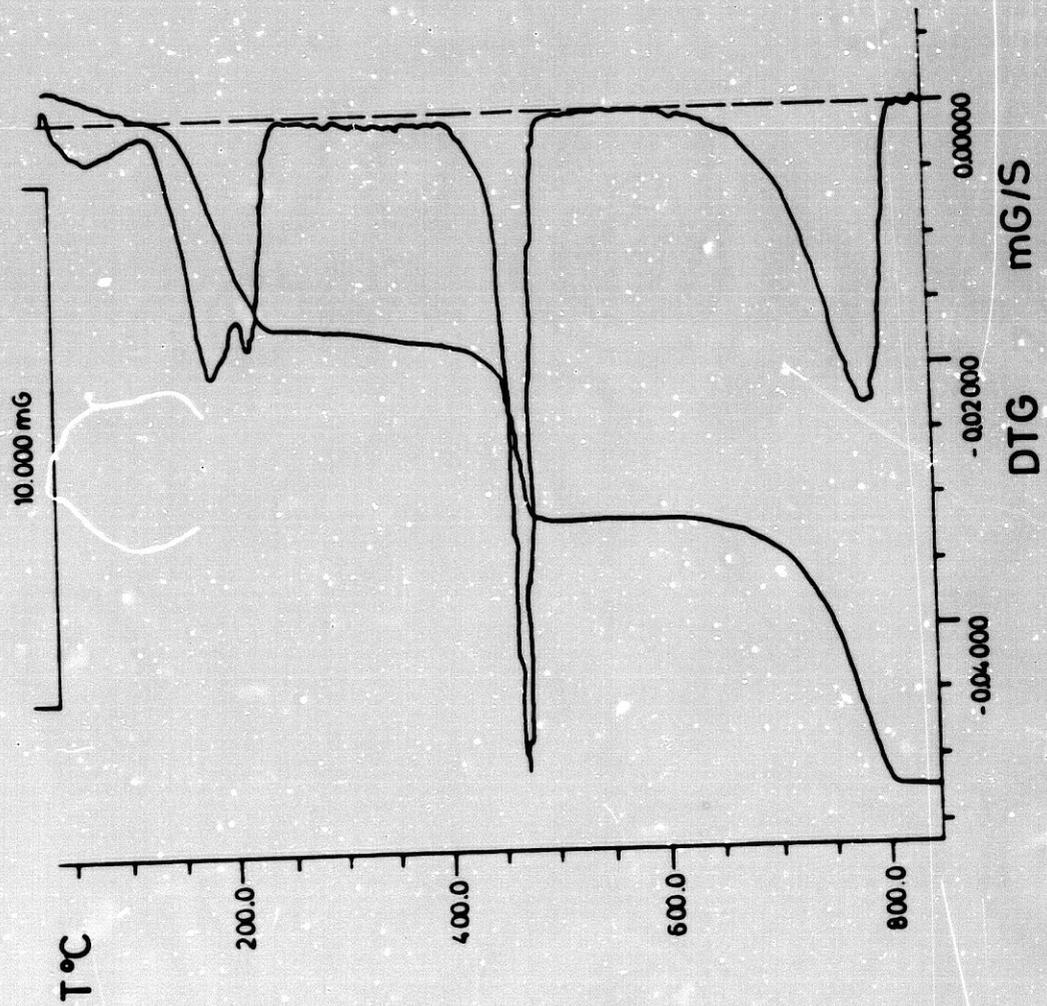
chos procesos: 12,33 % ($-H_2O$), 31,51 % ($-H_2O$ y CO) y 61,65 % ($-H_2O$, CO y CO_2).

Por otra parte, en el diagrama de C.D.S. de la figura n° 10, se observa un único efecto endotérmico centrado a $213,4^\circ C$, indicativo de que el cálculo estudiado está formado por whewellitita, en la que debe haber una muy pequeña cantidad de weddellitita, 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 $190^\circ C$, $475^\circ C$ y $800^\circ C$, 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 TERMICOS DEL CALCULO JMJ

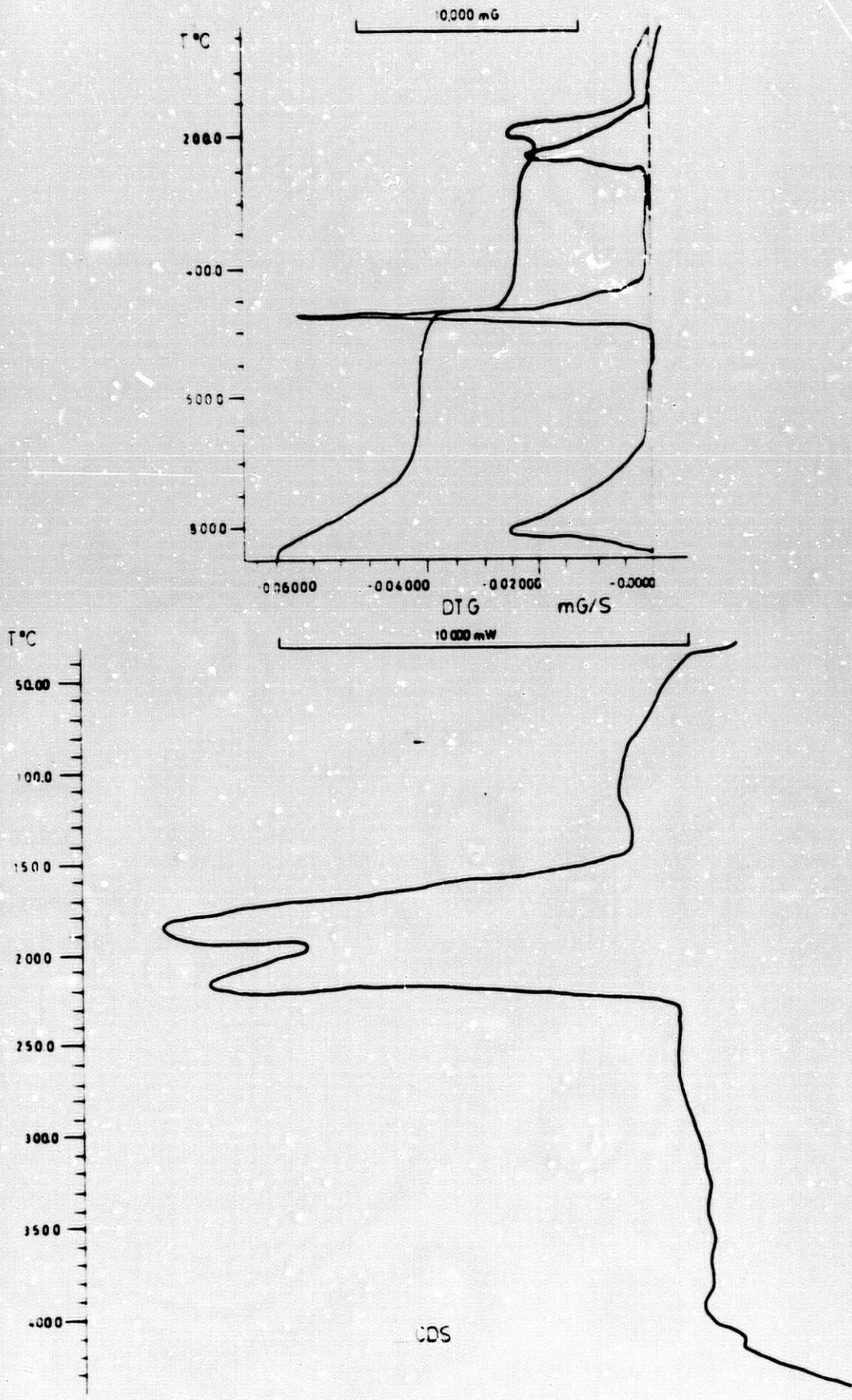


Fig. nº 12

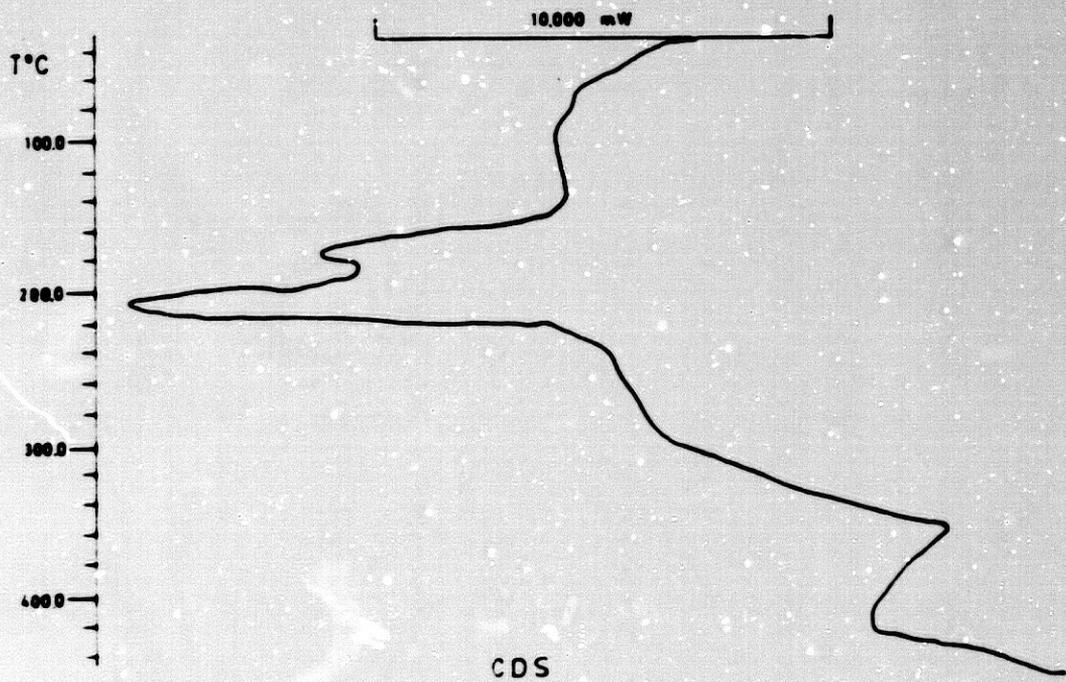
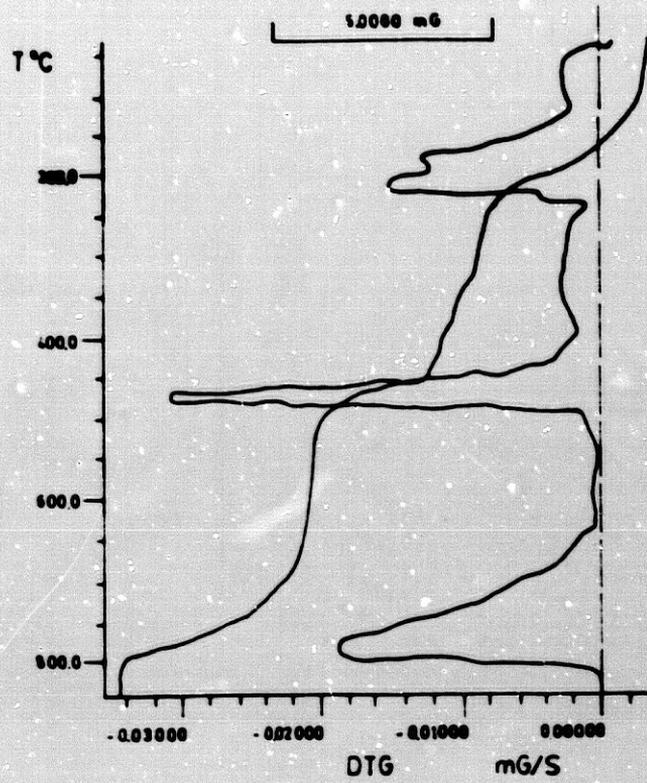
DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO MDV

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 CO₂ 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° C, 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.



CDS

Fig. nº 13

DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO FRA

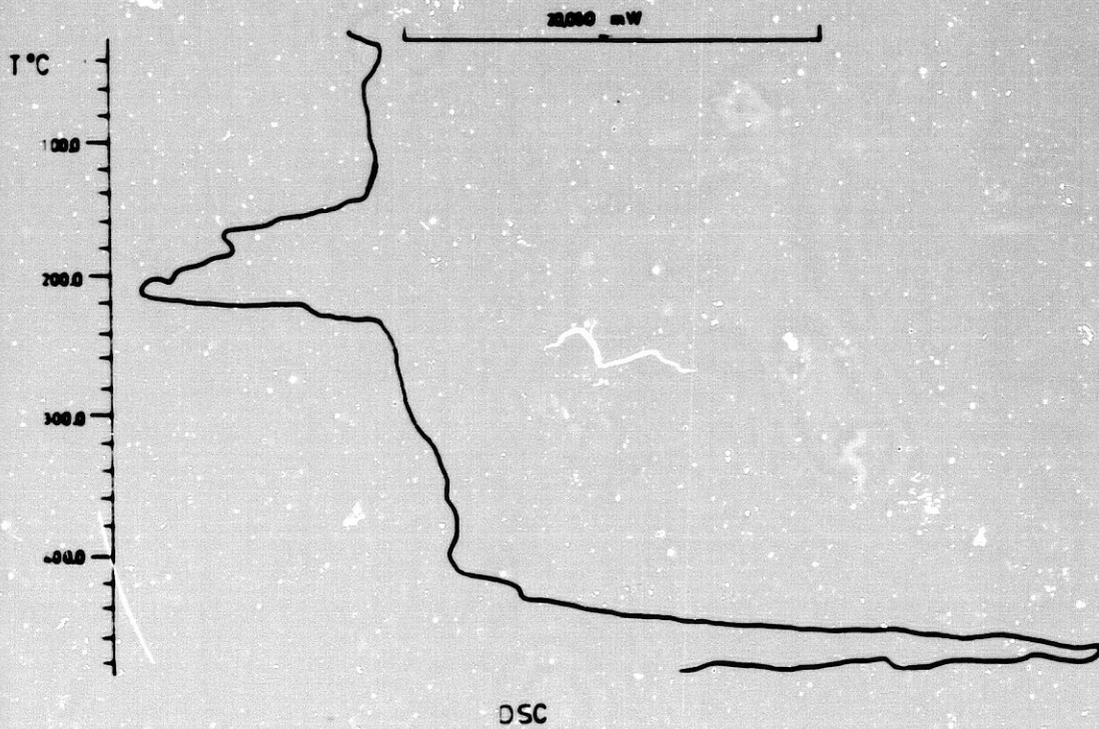
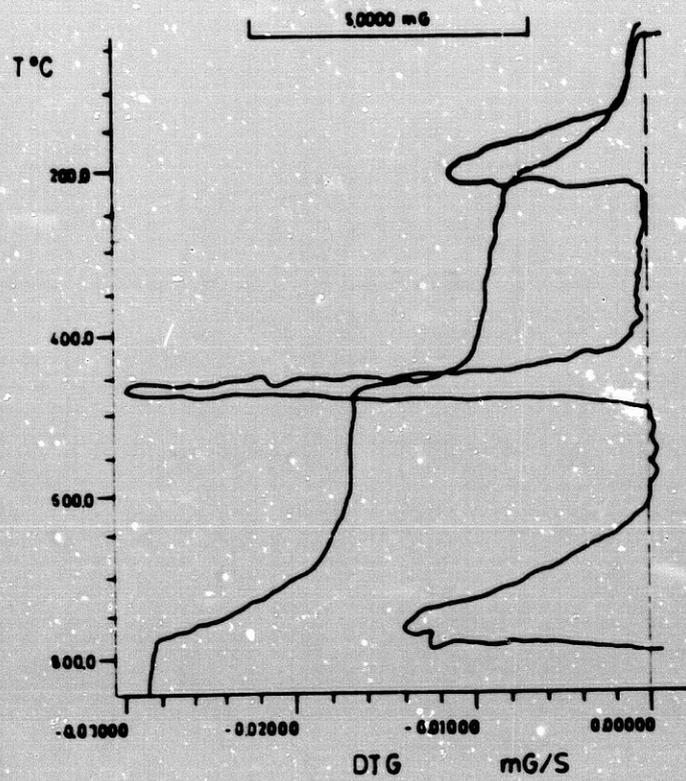
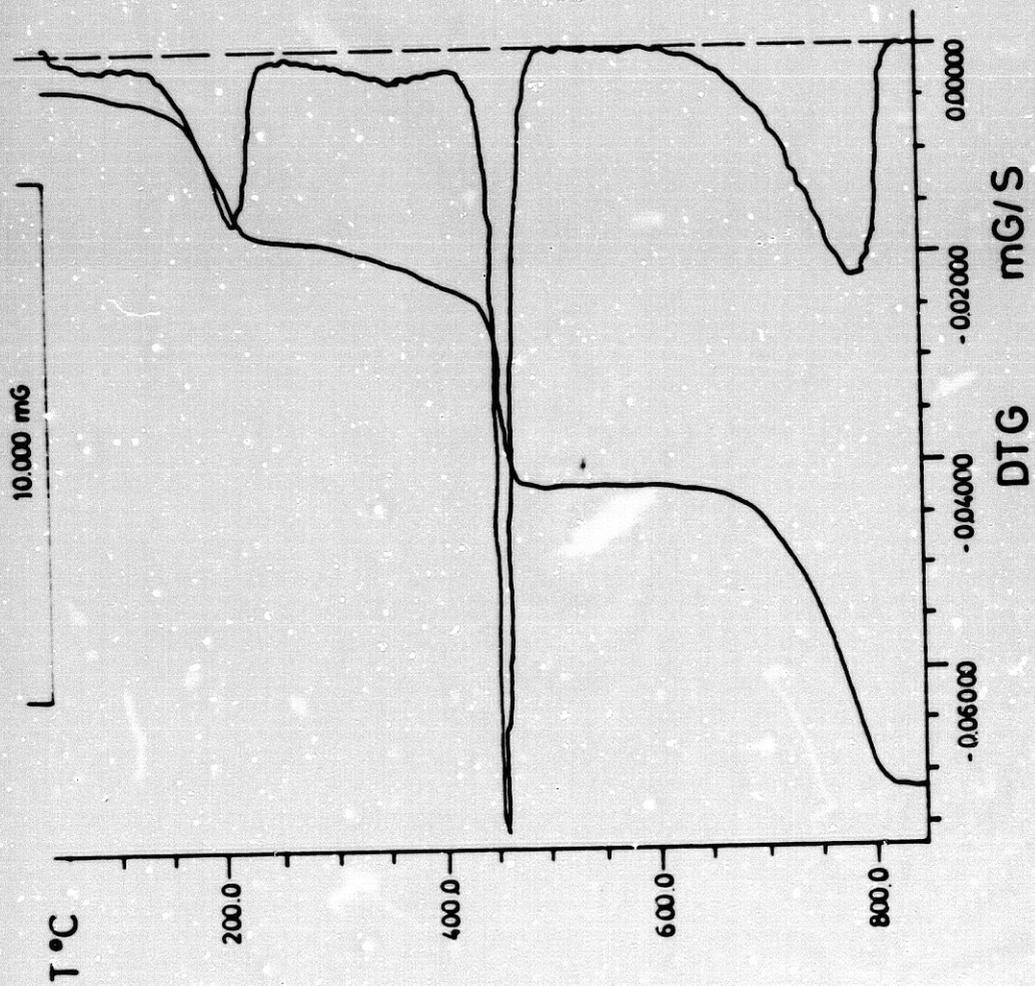


Fig. nº 14

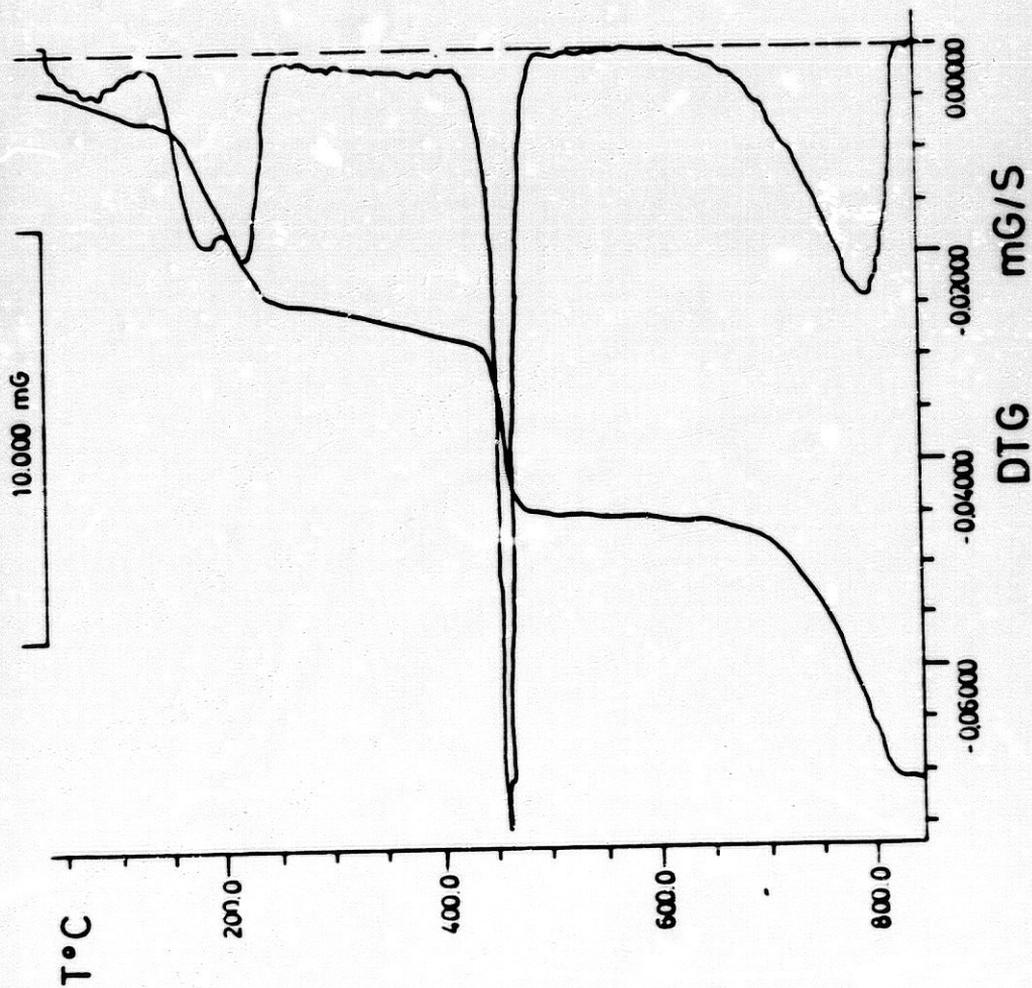
DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO CBM

Fig. nº 15



DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO GCM

Fig. nº 16



DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO ACC

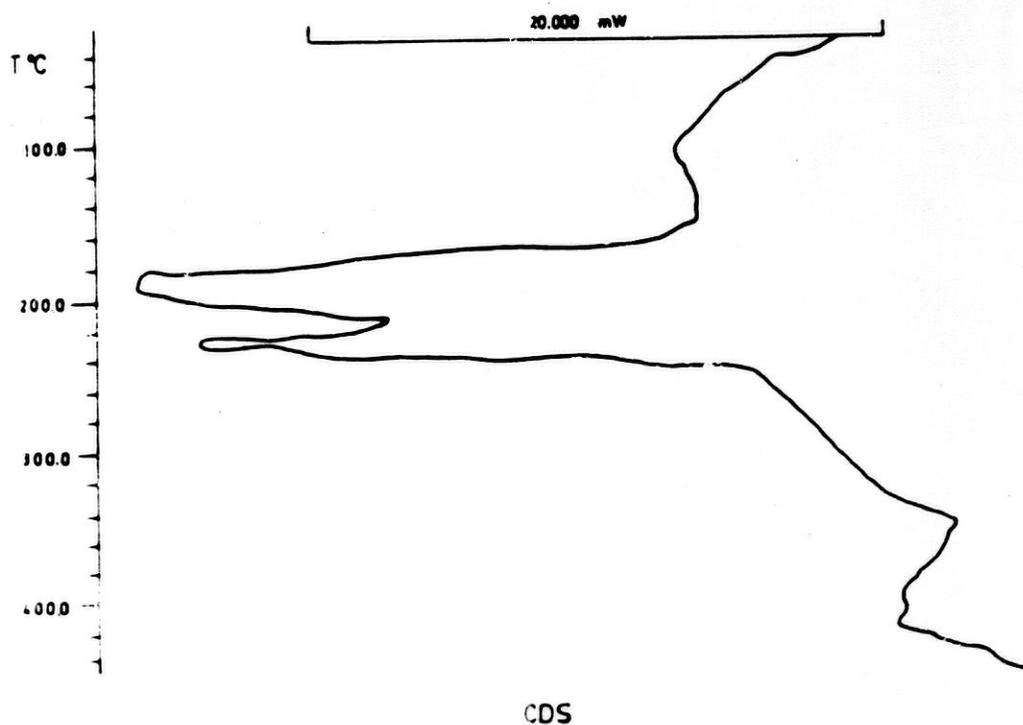
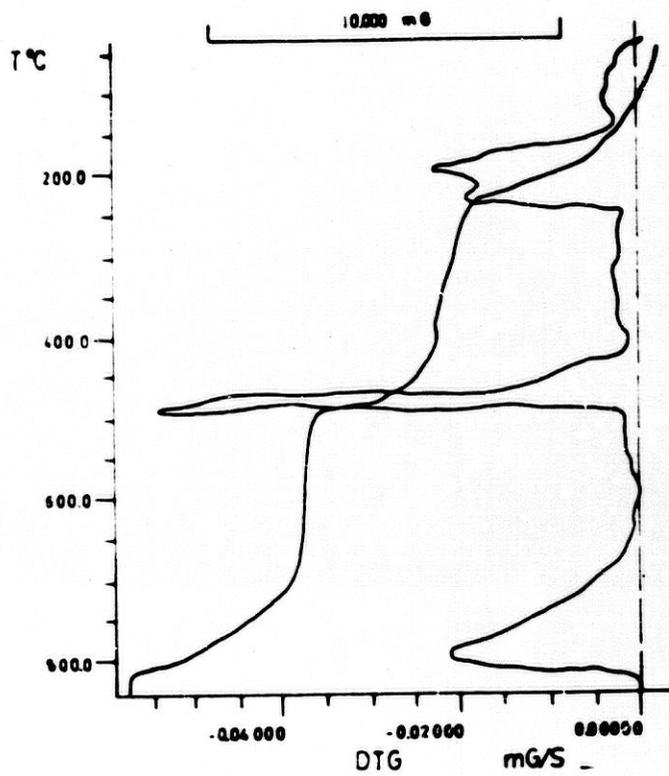


Fig. nº 17

DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO FVA

TABLA IX

COMPOSICION DE LOS CALCULOS FRA, CbM, GCM, ACC Y FVA

Cálculo	Intervalo T _s	Pérdida de peso (%)	% Whewellita (en peso)	% Weddellita (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 URICOS

IV-2. COMPONENTES URICOS EN LOS CALCULOS GENITO-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.

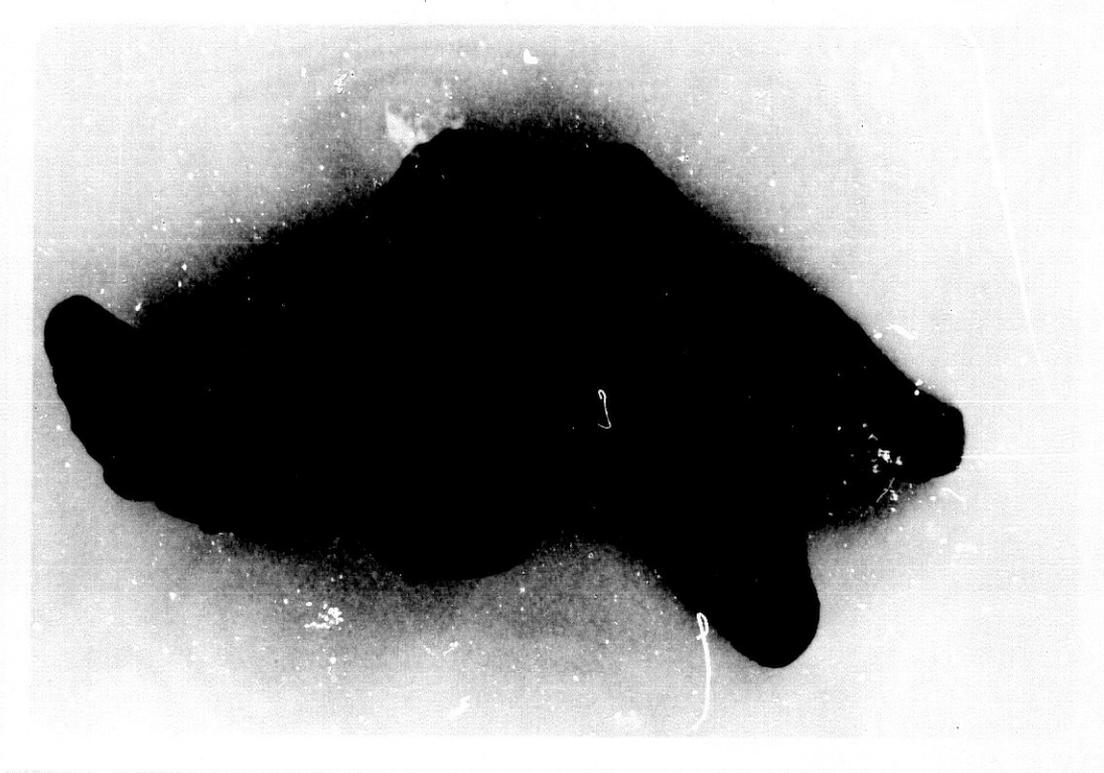
El color tampoco tiene una estrecha correlación con la estructura. Los cálculos de ácido úrico de formación reciente o eliminados en un espacio corto de tiempo son de color rojo anaranjado, ya sean de super-

ficie 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:

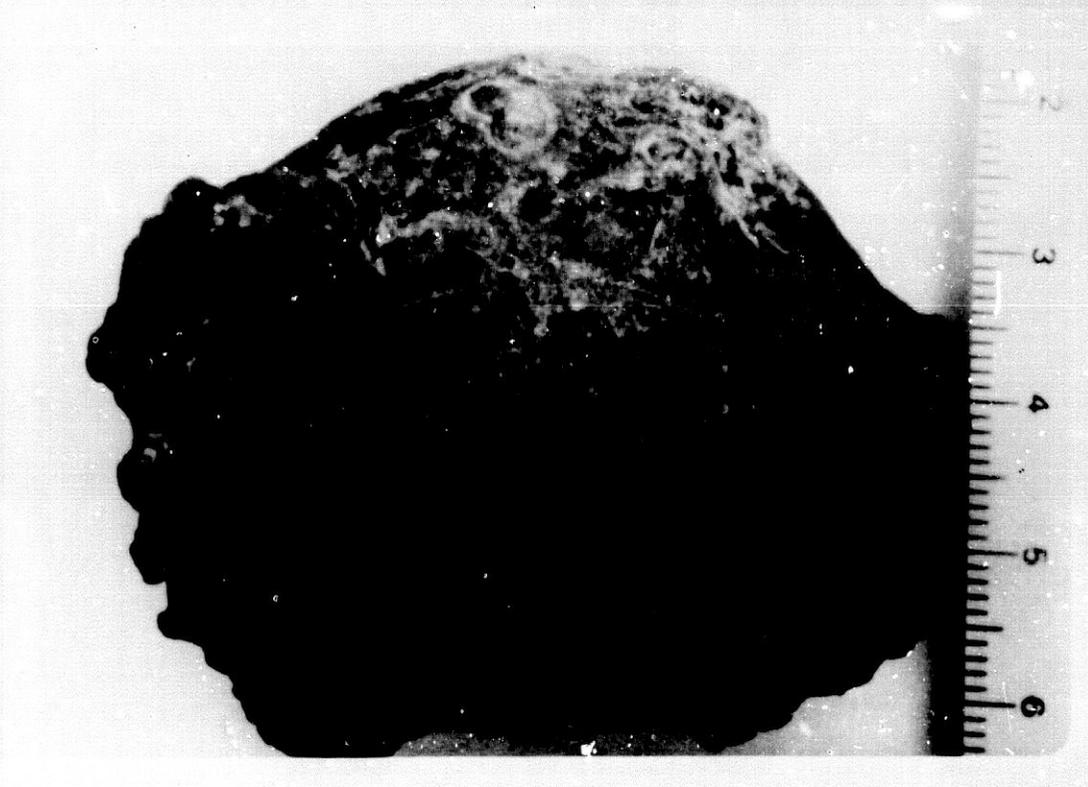
IV-2, 1. Cálculos constituídos fundamentalmente por Acido Úrico Anhidro. Se presentan bien puros, es decir, ácido úrico anhidro como único constituyente, o bien en mezcla con otros componentes (ácido úrico dihidrato, oxalatos y excepcionalmente fosfatos). Cuando en un cálculo se presentan conjuntamente 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.



FOTOGRAFIA Nº 13.

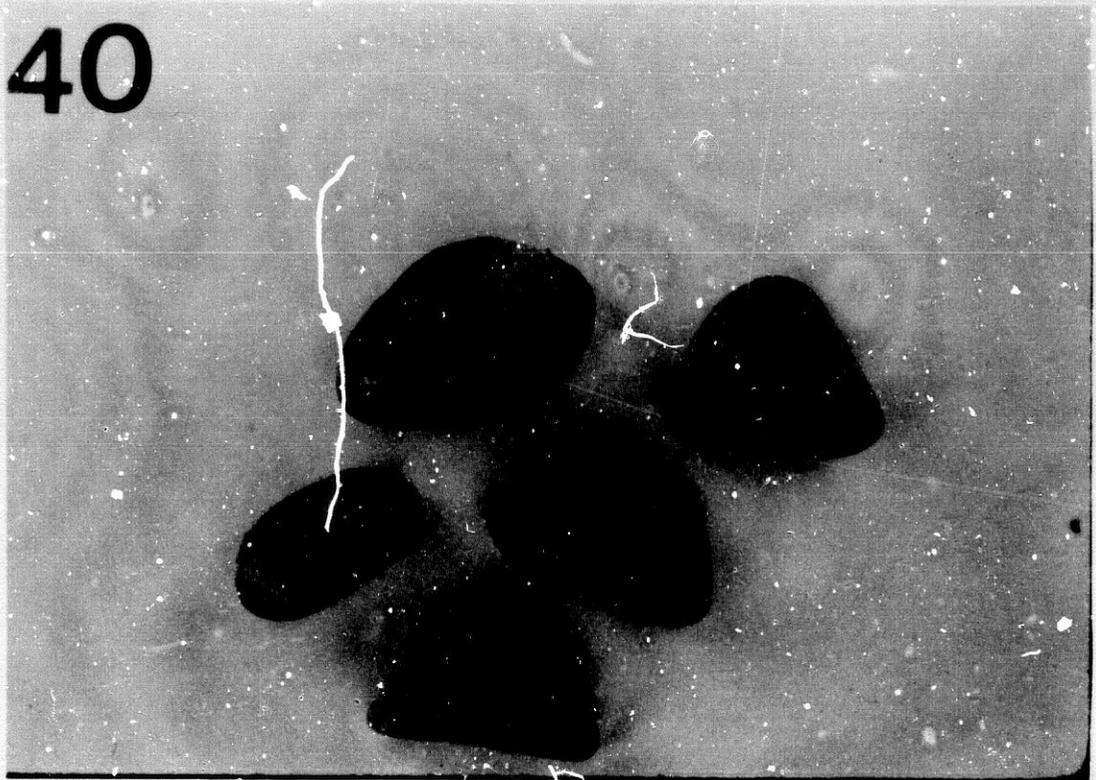
Cálculo coraliforme de ácido úrico anhidro.-
Obsérvese las ramas correspondientes a los cálices y -
la parte central correspondiente a la pelvis renal.



FOTOGRAFIA Nº 14.

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

40



FOTOGRAFIA Nº 15.

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

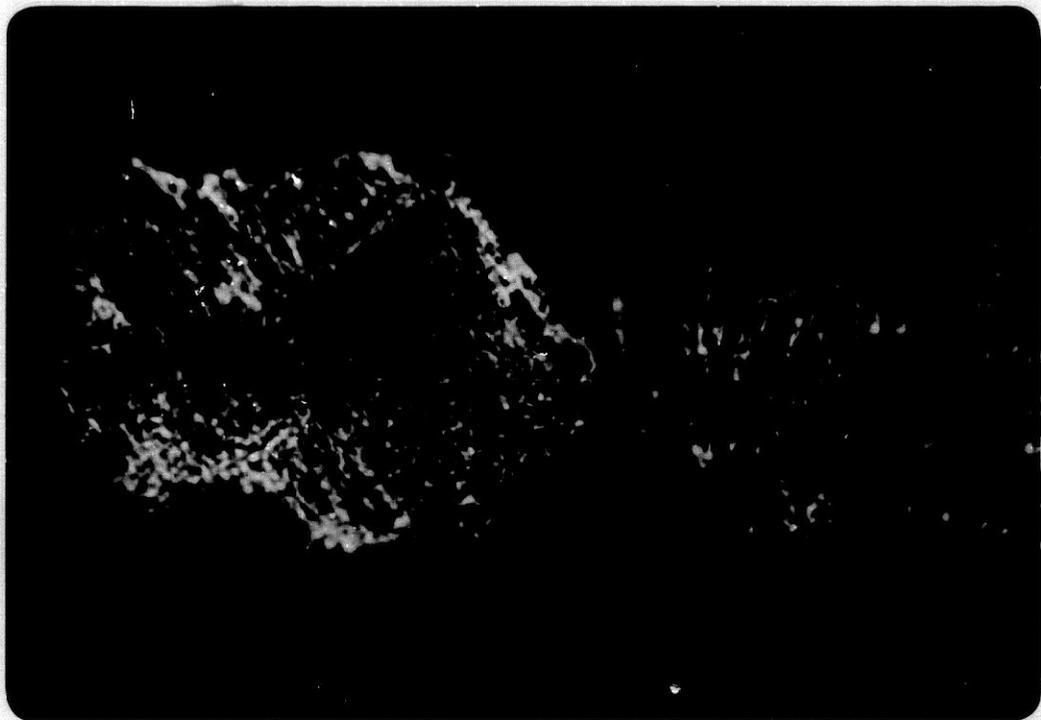
En las radiografías, un dato de gran valor - en el campo médico, estos cálculos son transparentes a los Rayos-X.

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

En el Análisis Optico 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 whewellit 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 85°.

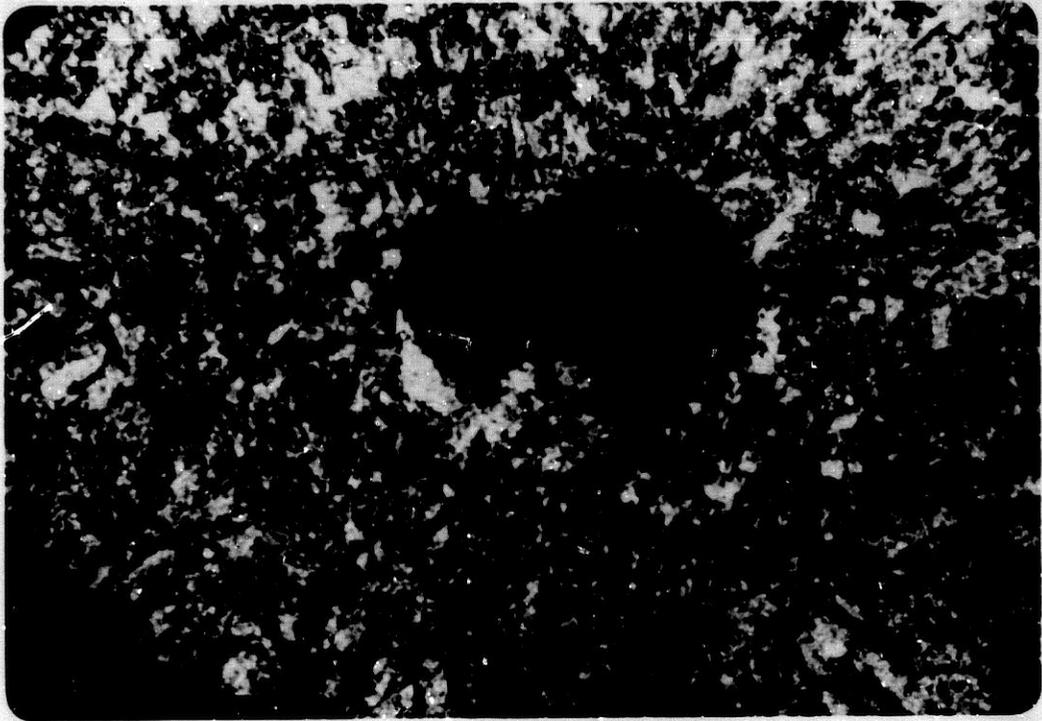


FOTOGRAFIA Nº 16.

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

El estudio mediante la técnica de lámina del-
gada permite distinguir los diversos tipos de estructu-
ras:

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



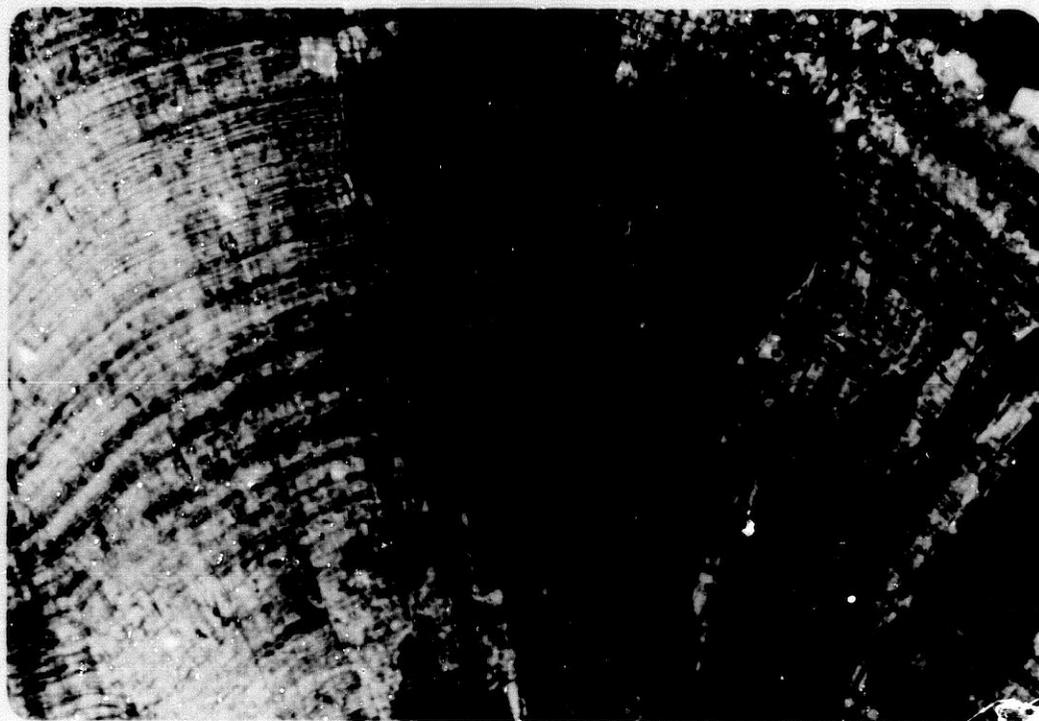
FOTOGRAFIA Nº 17.

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, regularmente y en otros
casos radialmente, excepcionalmente se presentan agru-
pados en roseta. Mezclados con estos gránulos existen
depósitos de material amorfo de color parduzco. La bi-
refringencia de los cristales es grande y su orienta-
ción 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 cen-
tro a la periferia, no transversalmente pero sí longi-
tudinalmente. La disposición del material amorfo de co-
lor parduzco aumenta desde el centro a la periferia.

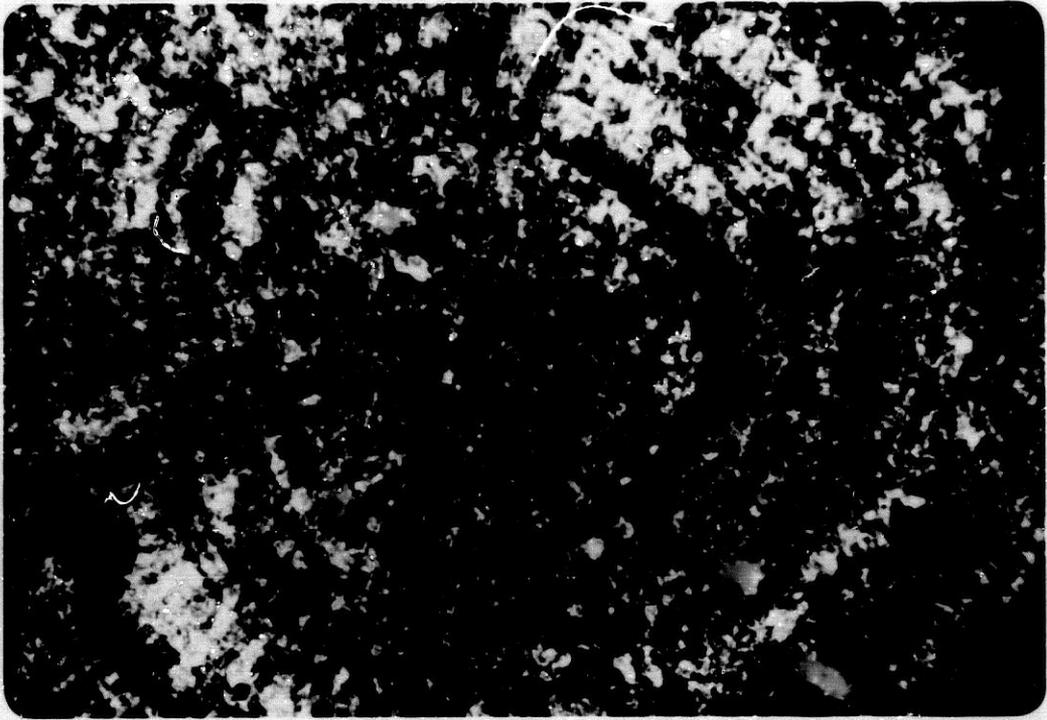
Al estudiar cada capa aisladamente se apre-
cia una orientación continua, esto es, que un prisma -
se pone en extinción y a continuación el siguiente y -
así sucesivamente. Fotografía nº 18.



FOTOGRAFIA N° 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 n° 19.



FOTOGRAFIA Nº 19.

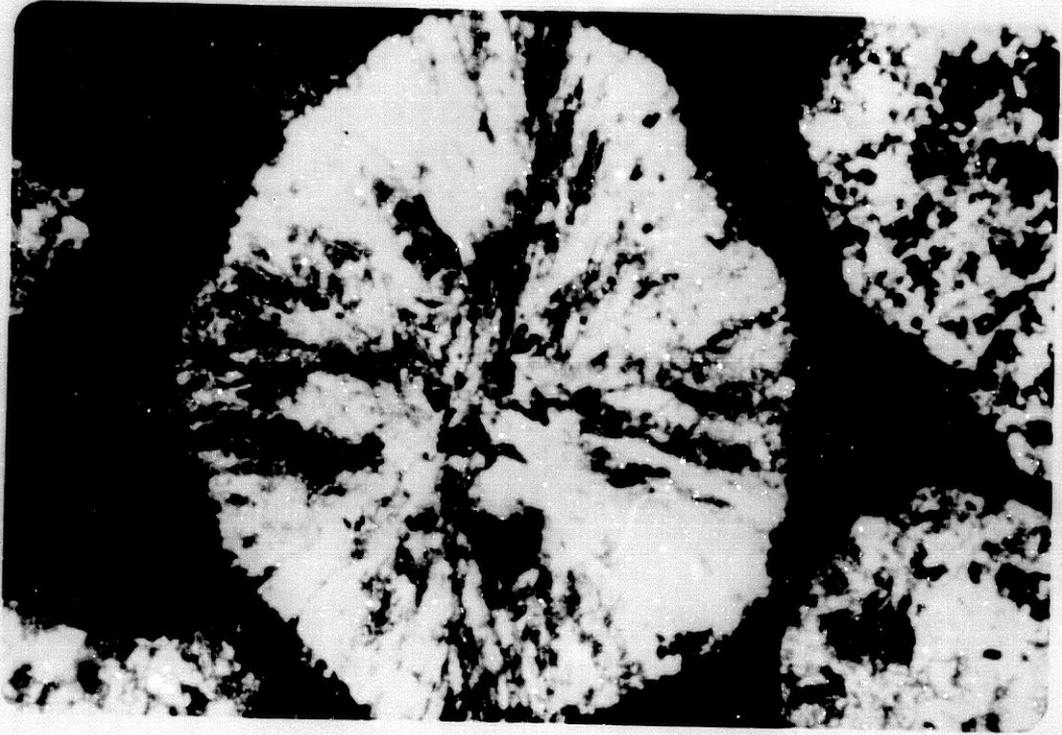
Lámina delgada de un cálculo de ácido úrico-anhidro que presenta una estructura mixta.

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.



FOTOGRAFIA N° 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 n° 21.

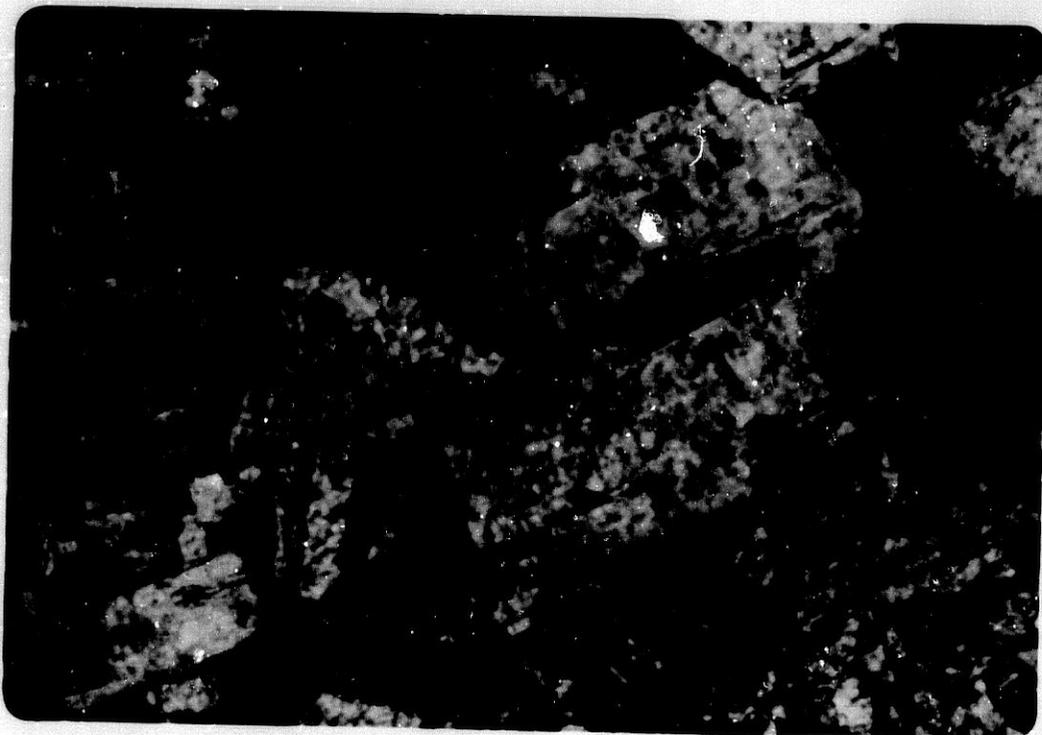


FOTOGRAFIA Nº 21.

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

- En tablonos: 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 sí se encuentran huecos distribuidos irregularmente. Este tipo de estructura sólo se presenta en los cálculos prostáticos secundarios. Fotografía nº 22.



FOTOGRAFIA Nº 22.

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

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 (whe wellita y weddellita).

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



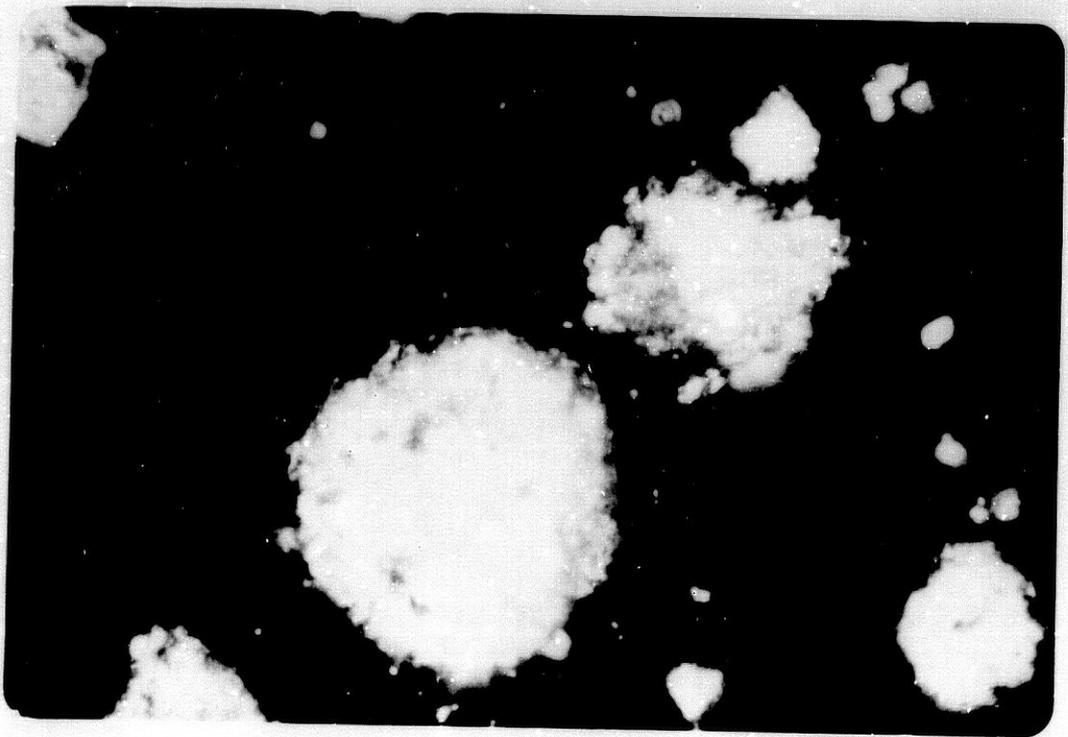
FOTOGRAFIA Nº 23.

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 predominan 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.

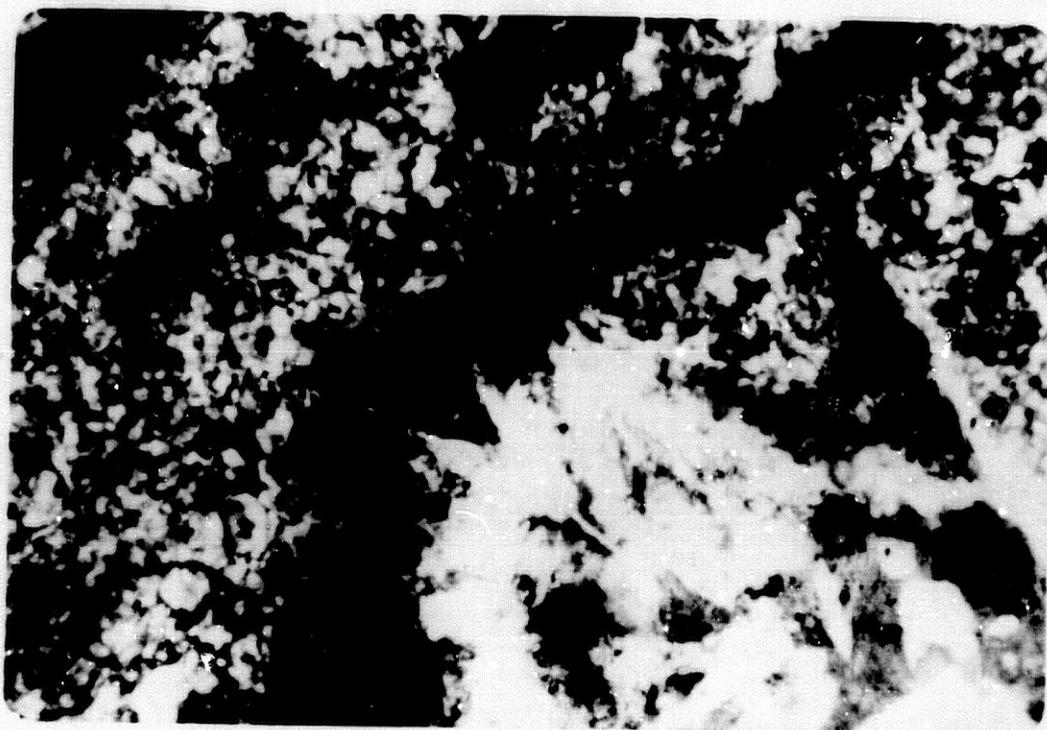


FOTOGRAFIA Nº 24.

Cristales de ácido úrico dihidrato con aspec

to 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 anhidro, 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.



FOTOGRAFIA Nº 25.

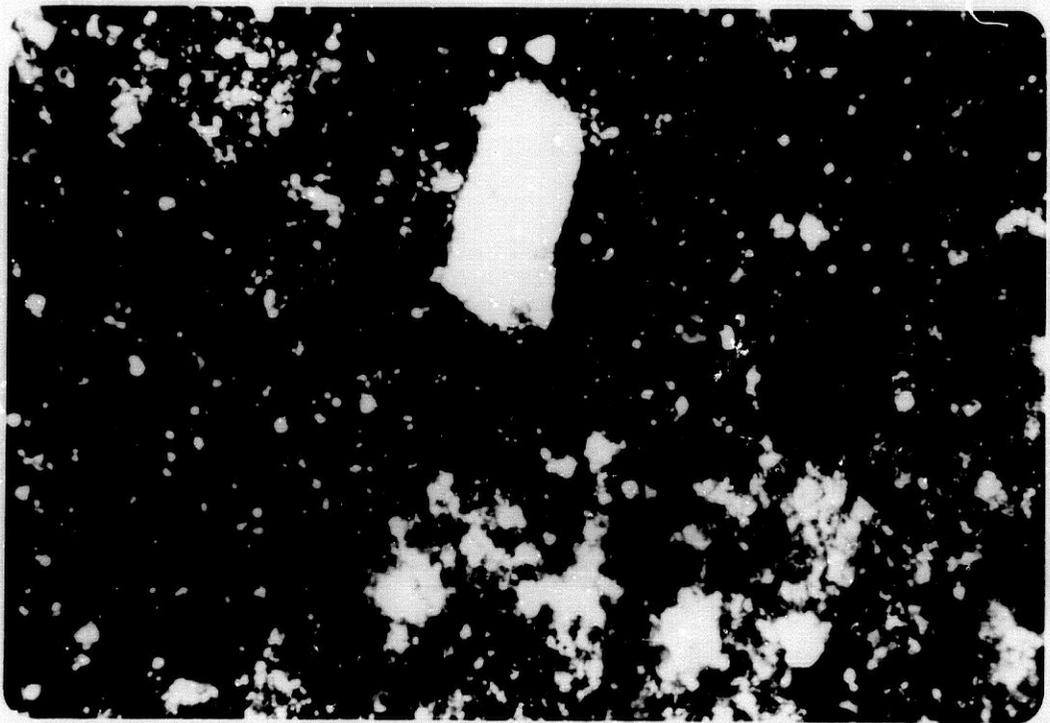
Lámina delgada en la que se observan cristales verdes de ácido úrico dihidrato junto con cristales piramidales de weddellita.

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

rico 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°C 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 RODRIGUEZ 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 Optico 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.



FOTOGRAFIA 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.



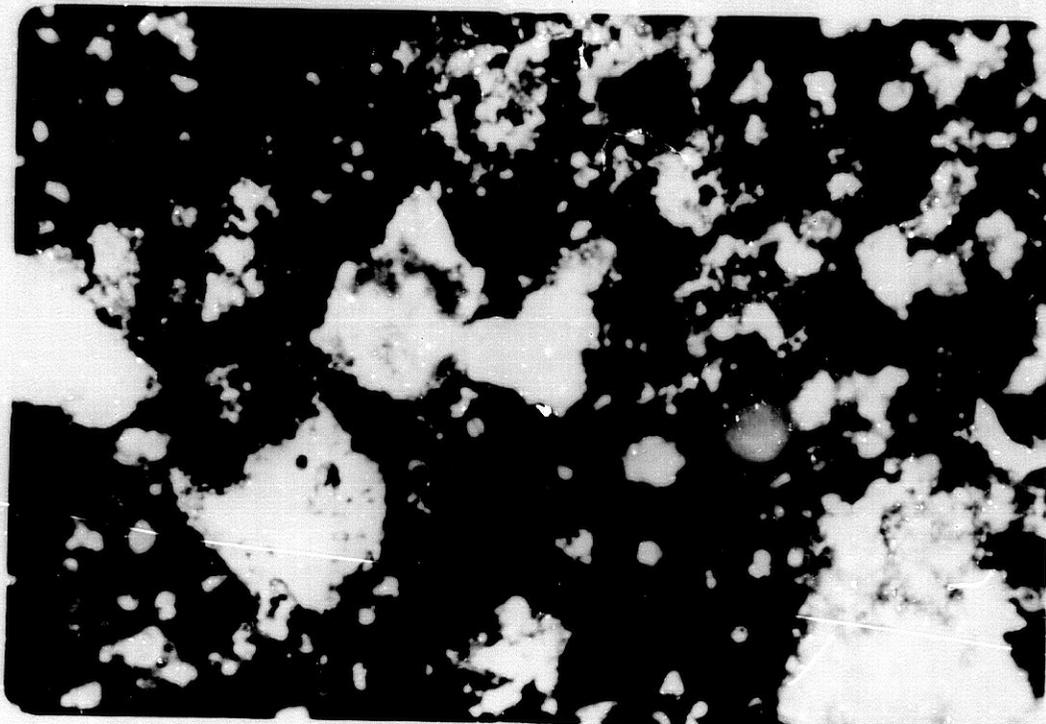
FOTOGRAFIA Nº 27.

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 RODRIGUEZ REBOLLO, T. et al. (1982) lo encuentra en el 50,55 % de cálculos vesic

cales modernos de adultos, LAGERGREN, C. (1956) en el 0,2 % de 460 cálculos analizados y SUTOR, D.J.; WOOLEY, S.E.; ILLINGWORTH, J.J. (1974) en el 12-68 % en su análisis de 156 y 139 cálculos respectivamente estudados en países en vías de desarrollo.

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



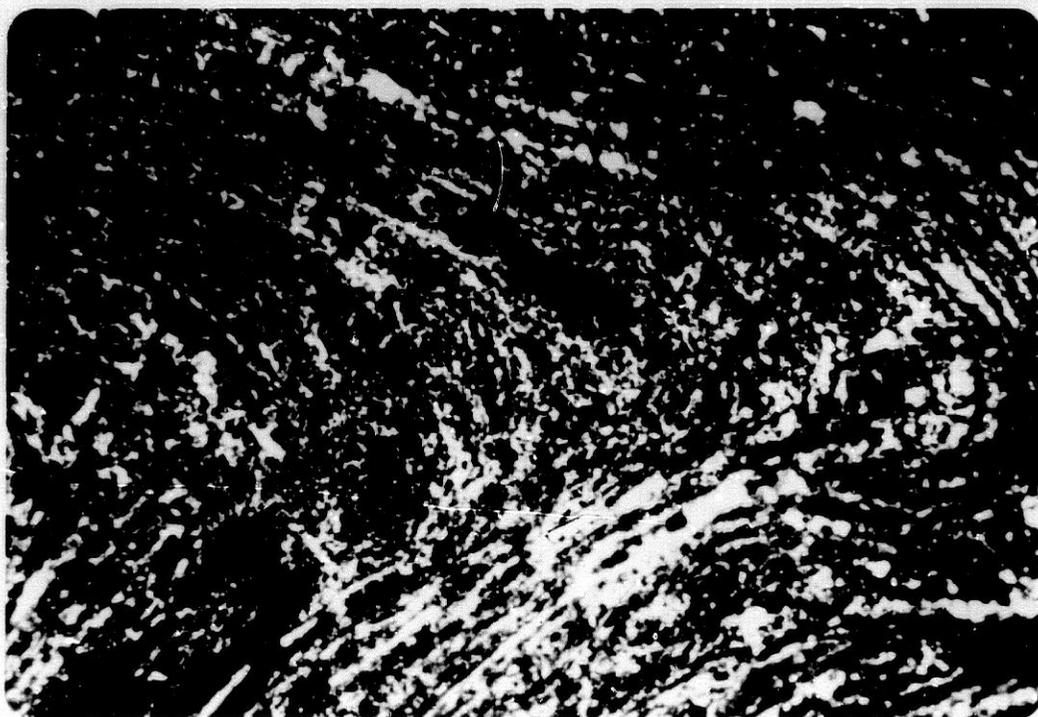
FOTOGRAFIA Nº 28.

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. Foto -
grafía nº 29.

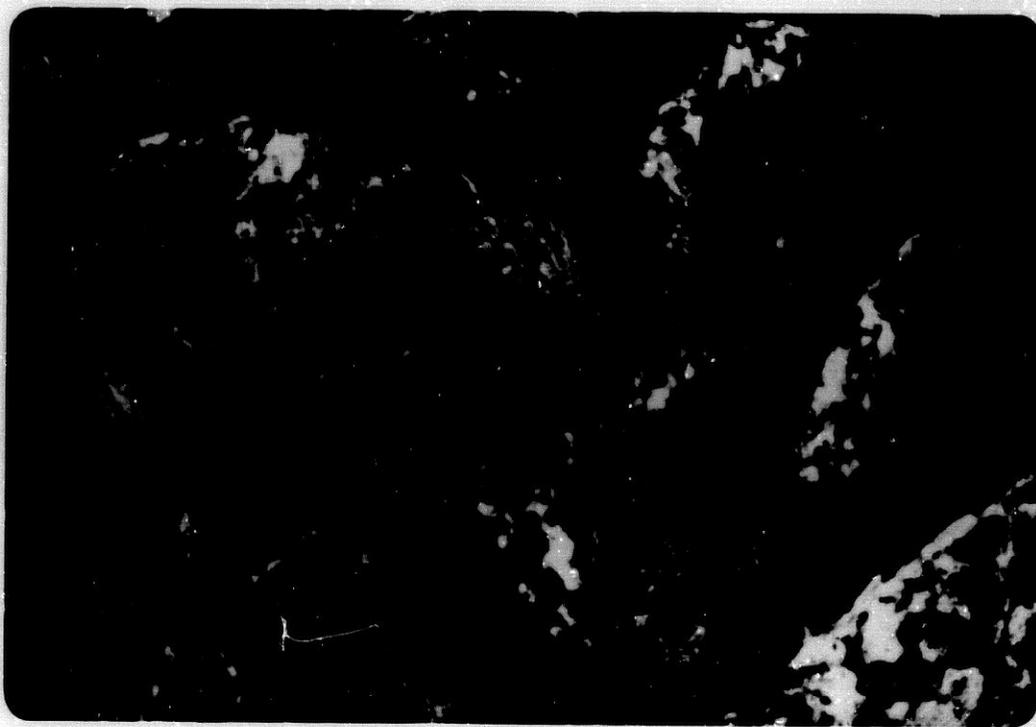


FOTOGRAFIA Nº 29.

Lámina delgada que muestra una visión par -
cial constituida fundamentalmente de finas bandas in -
tercaladas de Estruvita (blanco-grisáceo) y Urato Amó-

nico con estructura "Criptocristalina". Nicolés cruzados. 10 X.

- Pequeños acúmulos de cristales en "aguja o escobilla", entremezclados irregularmente con otros componentes. Fotografía nº 30.

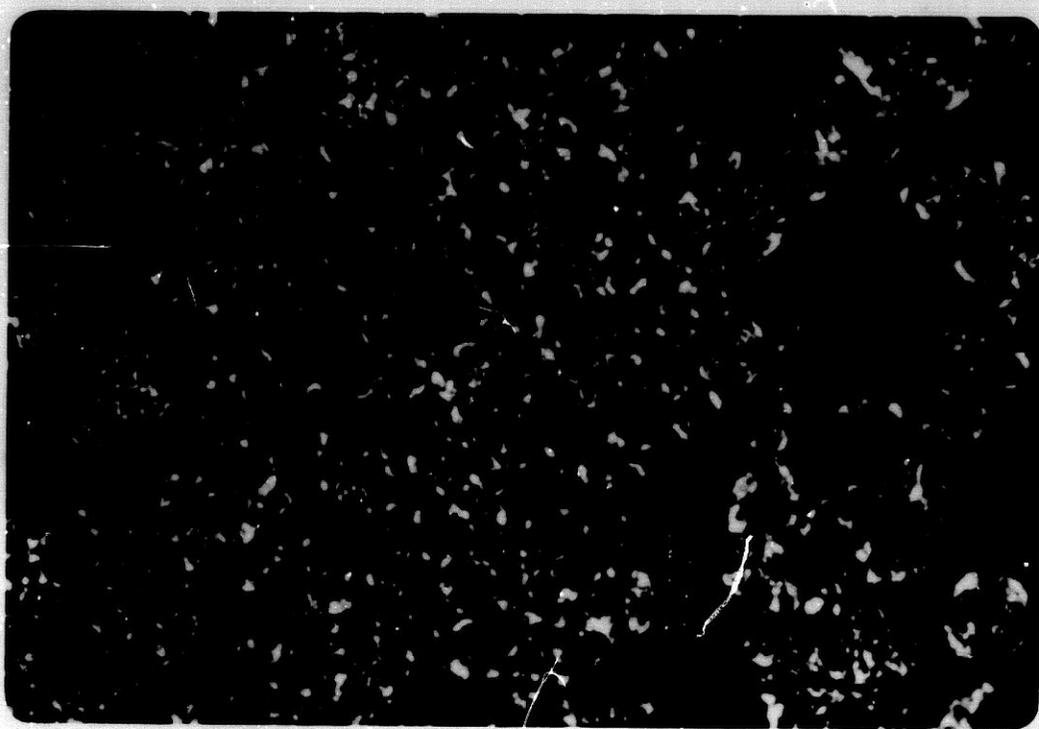


FOTOGRAFIA Nº 30.

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

los 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 cre-
cimiento epitáxico. Fotografía nº 31.



FOTOGRAFIA Nº 31.

Cristales de Urato Amónico adoptando diver-
sos tipos de estructuras (aglomerado, en abanico y de-
masas criptocristalinas), en el extremo inferior iz --

quierdo se aprecian unos cristales de Weddellita. Nicolás cruzados. 100 X.

La primera estructura se encuentra entremezclada con cristales de estruvita, newberyta y carbonatoapatito, 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 decomponerse en cuadrantes o cristales aislados, que podrían entonces tomar una morfología de "escobilla o aguja" y también que en un mismo cálculo pueden asociarse 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 E DAX. RODRIGUEZ 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.



FOTOGRAFIA Nº 32.

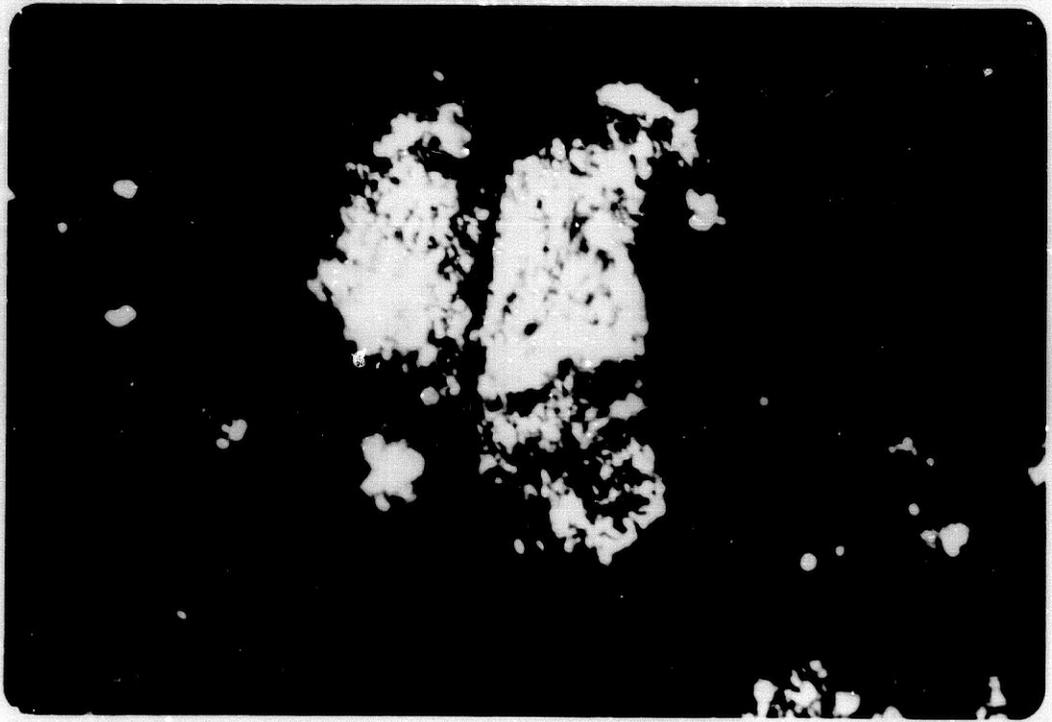
Estudio microscópico diferencial en el que - se aprecia un cristal aislado de Urato Monopotásico en el centro. Nicolés cruzados. 64 X.

En su estudio con lámina delgada, los cristales se presentan de pequeño tamaño y forman masas en - tremezcladas irregularmente 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. RODRIGUEZ 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 Optico Diferencial presenta - un aspecto y un color rojo fuerte en nicolés cruzados - en señal de su altísima birrefringencia que hace destacar mucho estos cristales de los de ácido úrico anhi - dro o de los otros uratos que frecuentemente le acompa ña. Fotografía nº 33.



FOTOGRAFIA 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

como pequeños acúmulos que destacan por sus colores --
fuertes de interferencia, agrupados irregularmente, en
tremezclados con cristales de ácido úrico, uratos u o-
xalatos. 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. METODOS TERMICOS

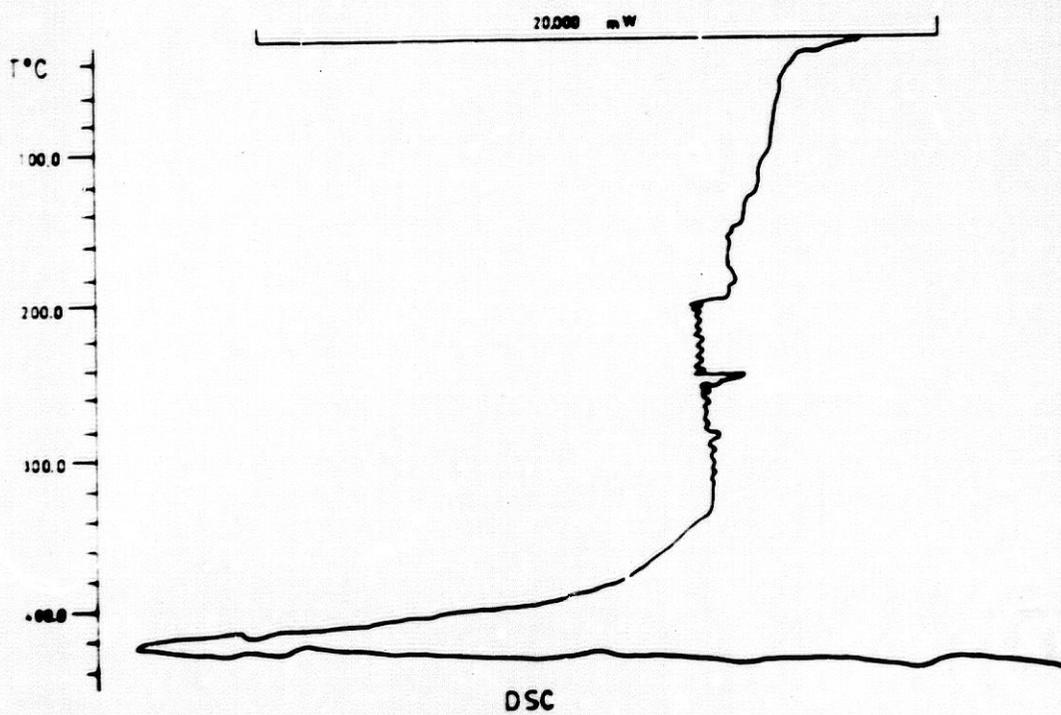
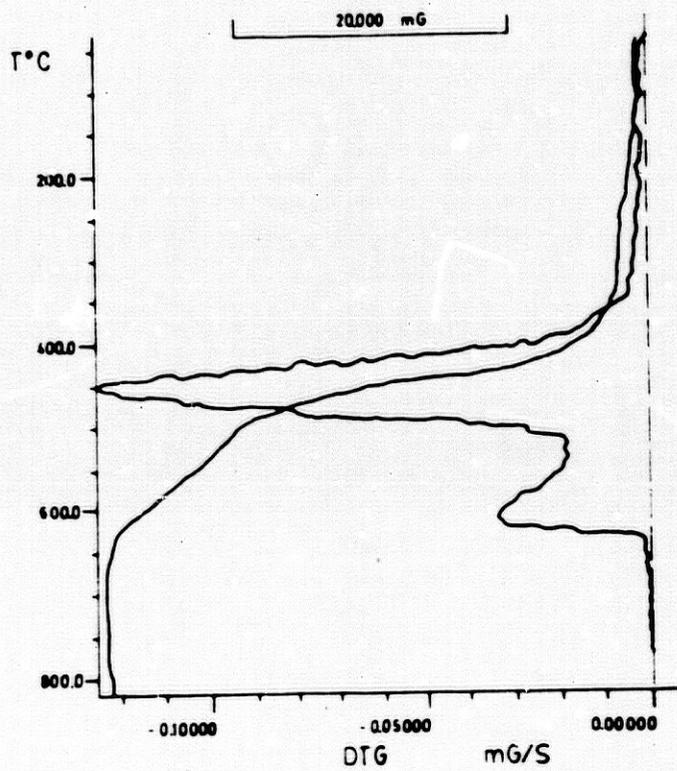
El ácido úrico (2,4,8 trioxo purina) en su forma anhidra, o sus sales sódicas, cálcicas o amónicas son componentes habituales en muchos cálculos renales. Los diagramas termogravimétricos de estos compuestos aparecen descritos en la bibliografía, BERENYI y LIPTAY (1971) y D'ASCENZO et al. (1983) y presenta un inmenso efecto de pérdida de peso en dos etapas solapadas en el intervalo de temperatura comprendido entre 380 y 590° C, en el que se produce la degradación pirólítica 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 PEREGRIN, 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 200° 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.

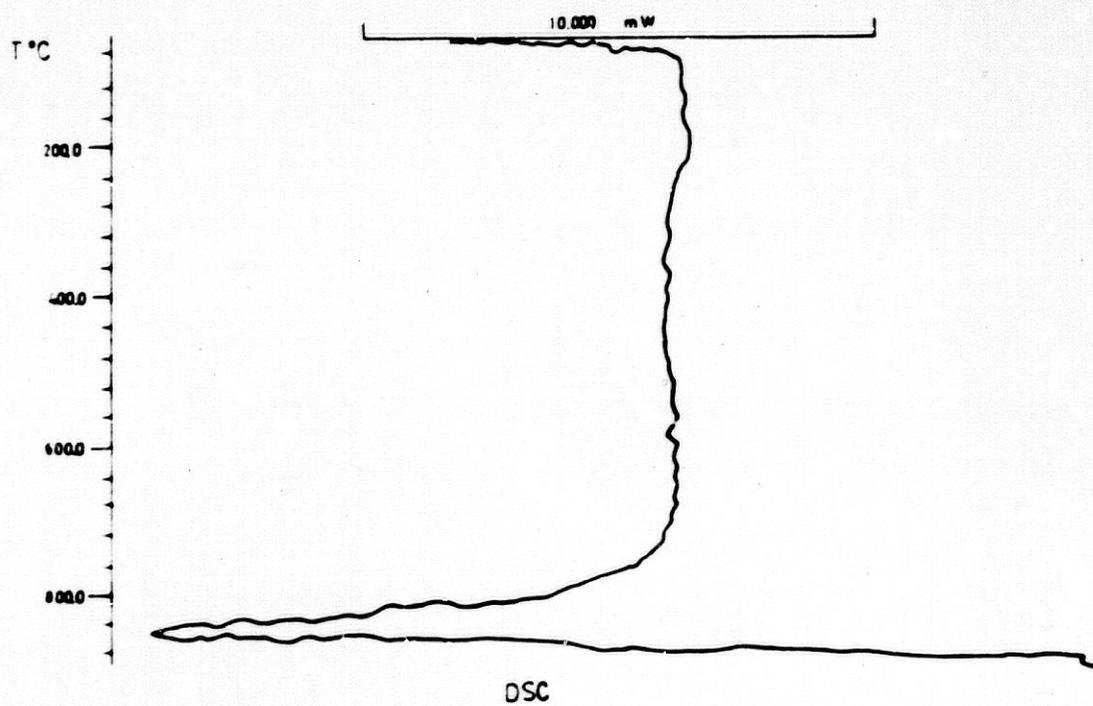
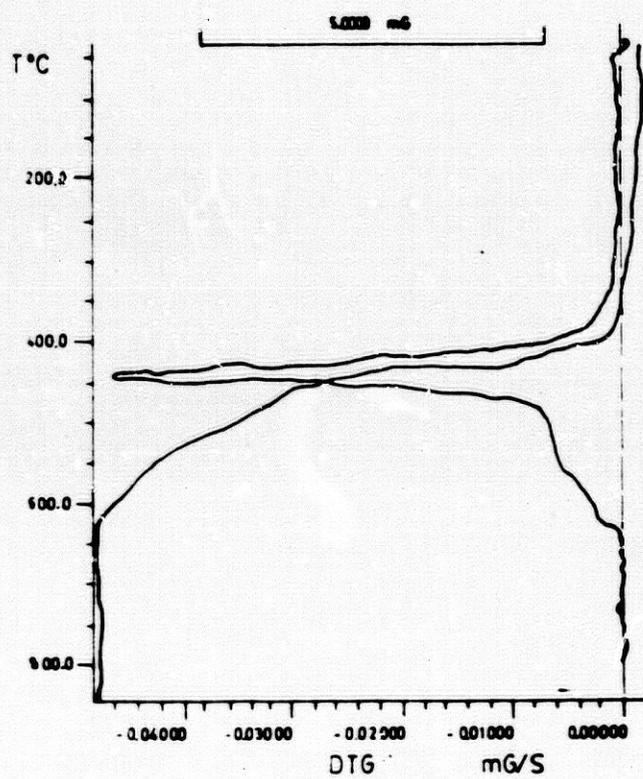
Los diagramas presentan en el intervalo de -

Fig. nº 18



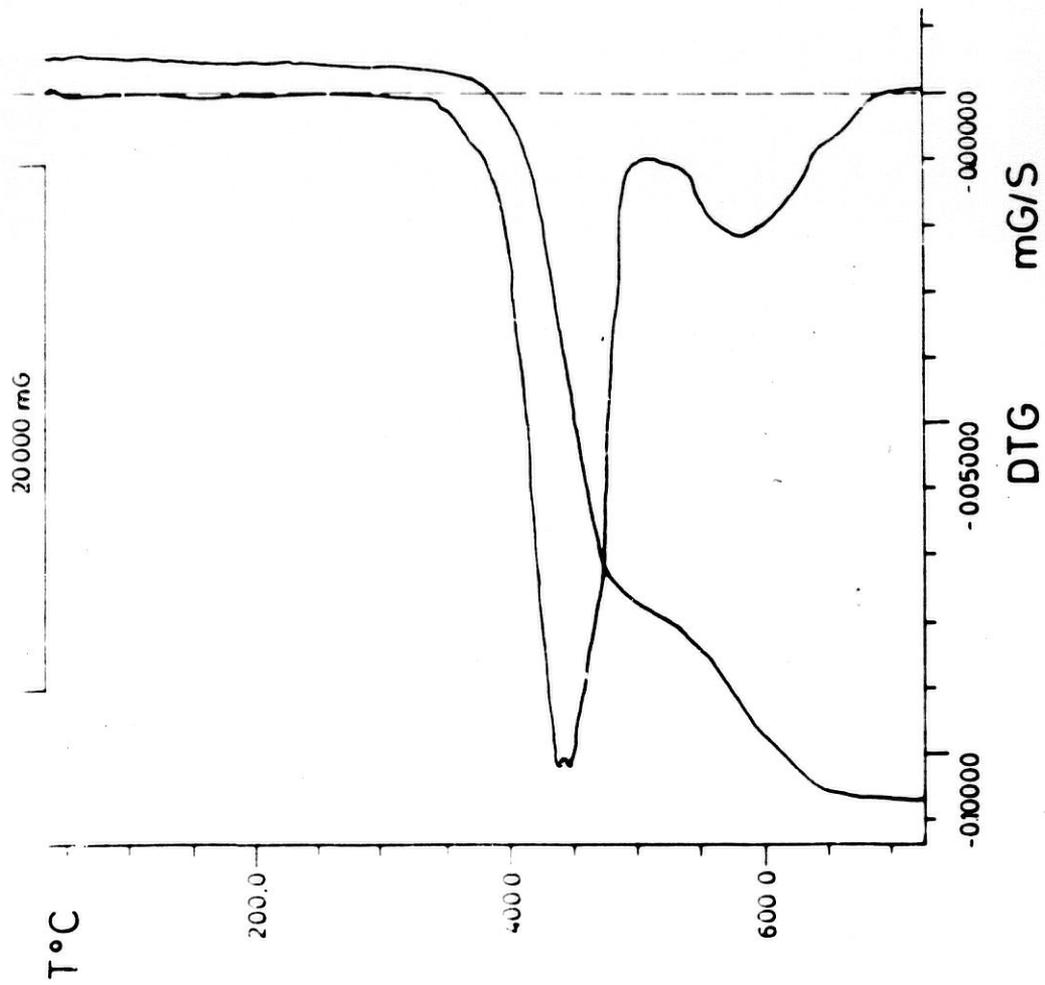
DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO JRC

Fig. nº 19



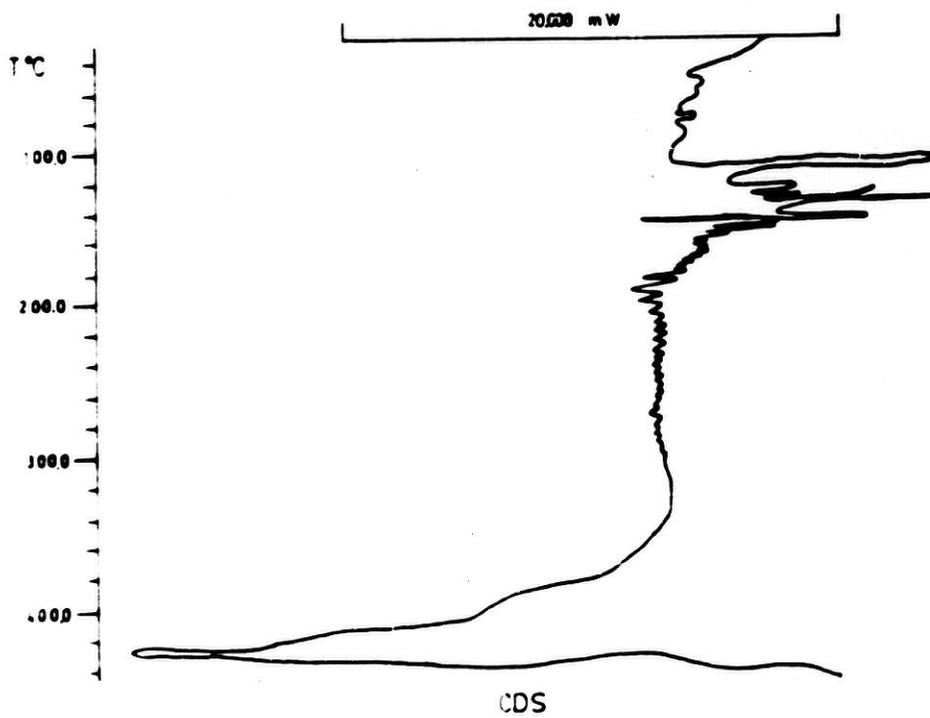
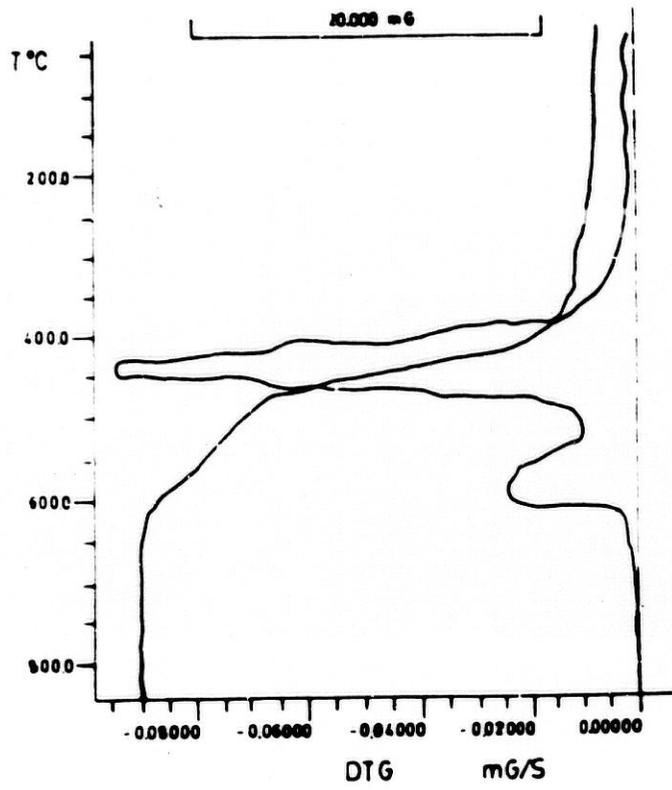
DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO LAC

Fig. nº 20



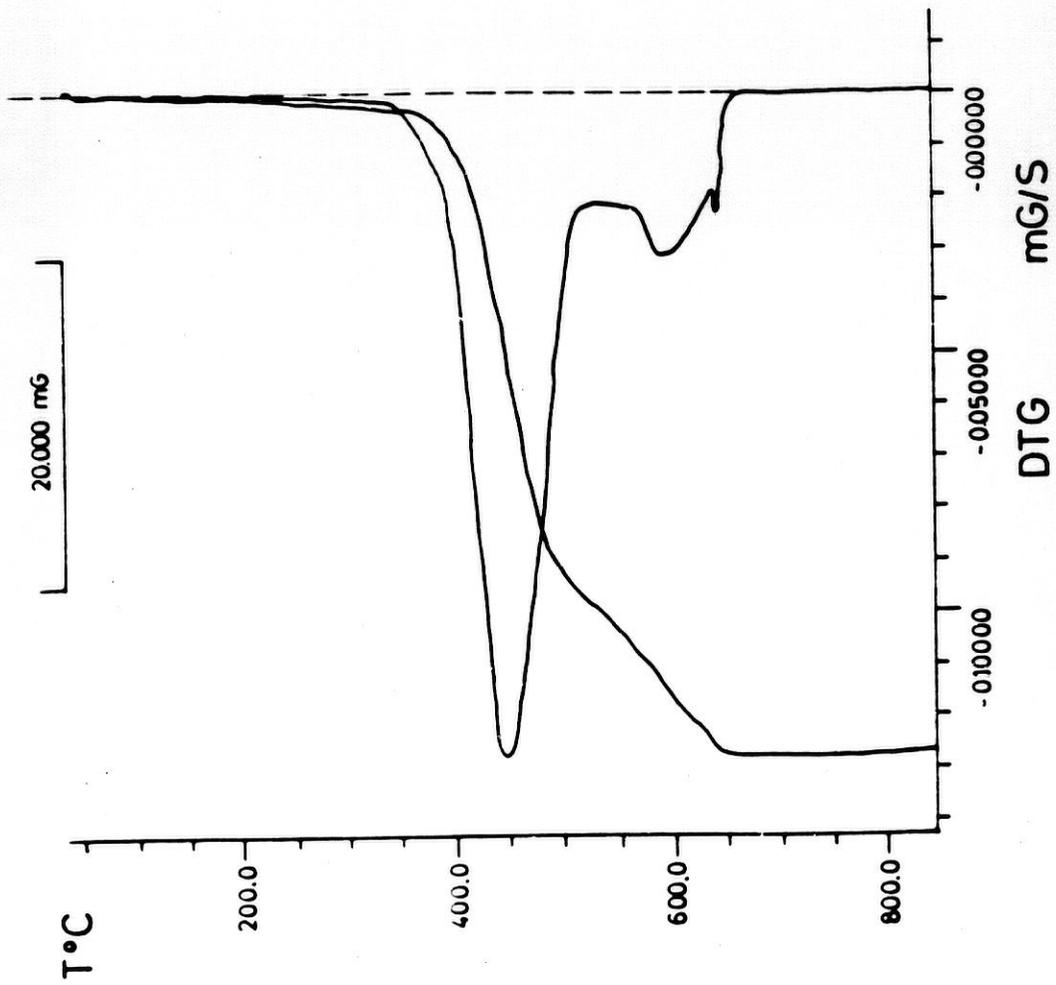
DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO RM

Fig. nº 21



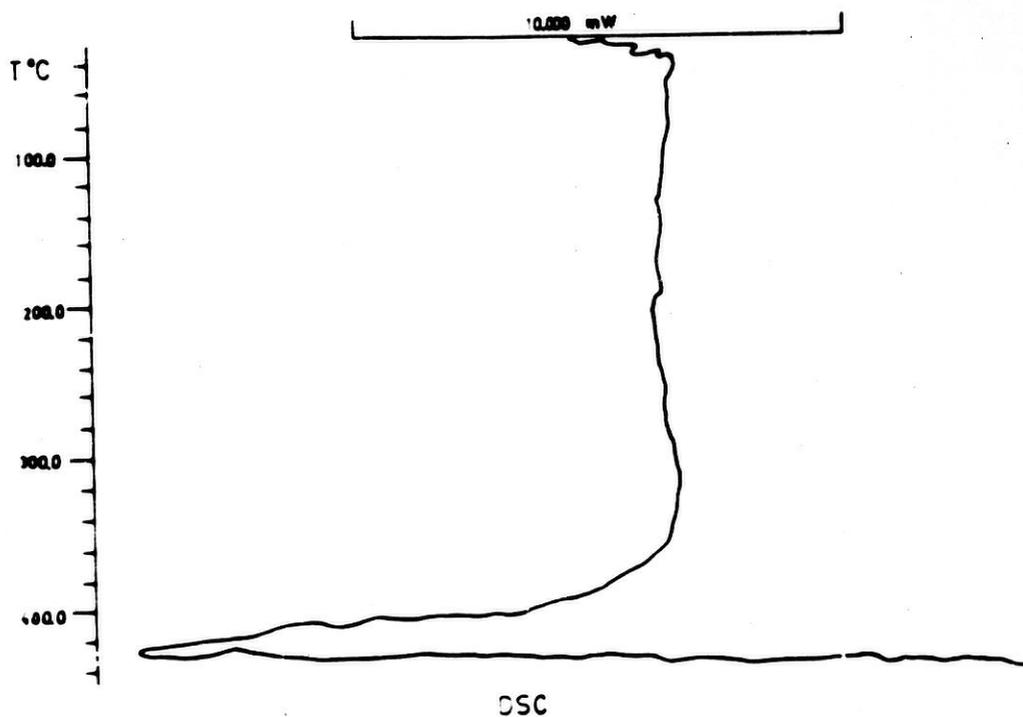
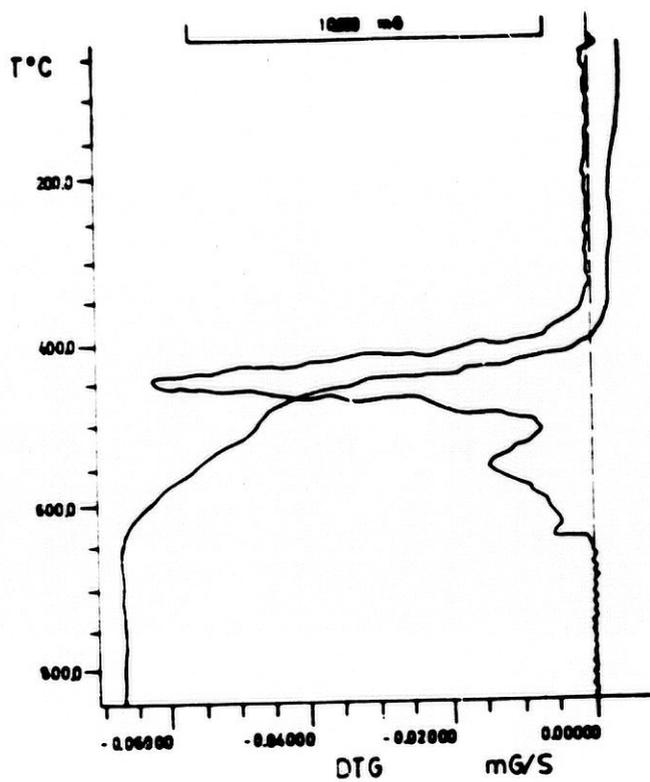
DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO JRC (a)

Fig. nº 22



DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO JRC (b)

Fig. nº 23



DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO MOA

temperaturas comprendidas entre 380 y 625° C, 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° C (JRC), 445° C (LAC), 440° C (RM), 440° C (JRC-a), 445° C (JRC-b) y 450° C (MOA).

Dichos valores son concordantes con los que da la bibliografía para la descomposición térmica del ácido úrico, 445° C.

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° C (LAC), 422,5° C (JRC-a), 422,7° C (JRC-b) y 424,3° C (MOA), -

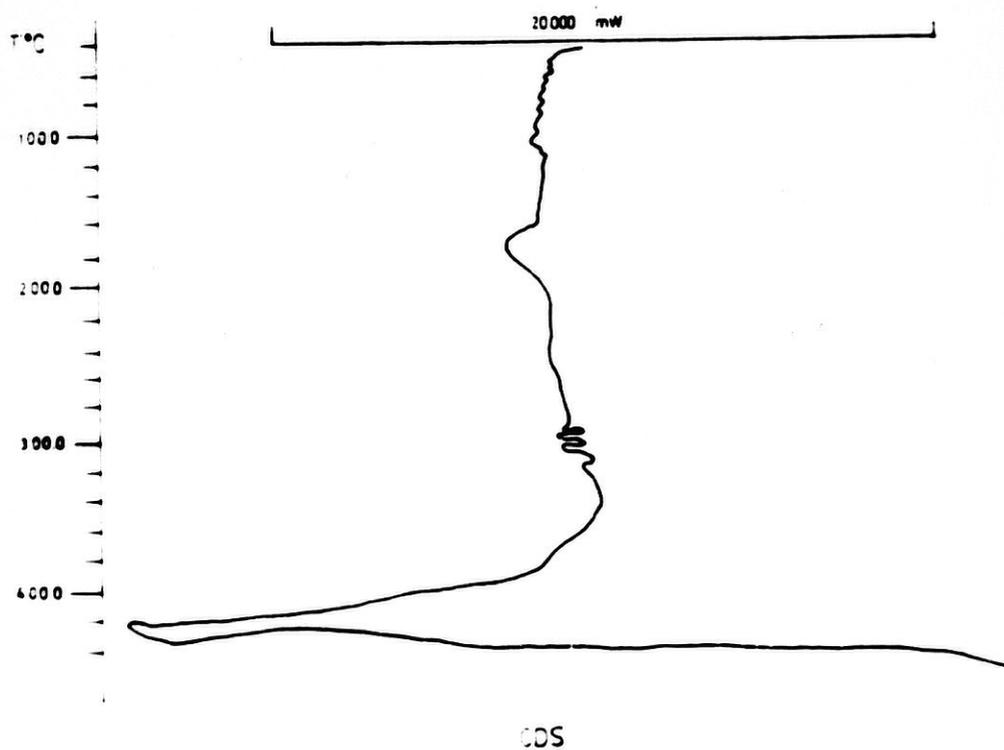
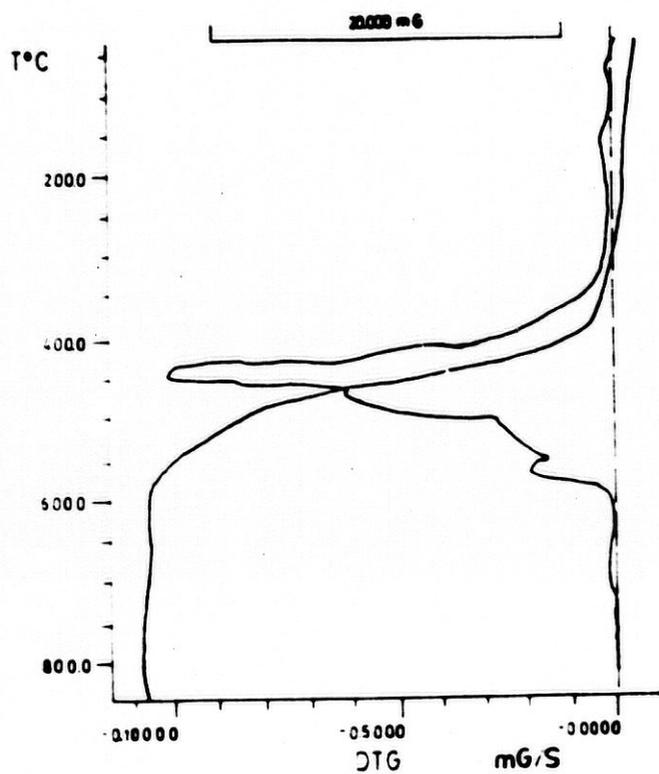
seguido de un fuerte efecto exotérmico (correspondiente a la pirolisis) que no ha podido completarse a causa de las limitaciones técnicas del equipo utilizado.- El efecto endotérmico indicado ha sido asignado en la bibliografía al comienzo de la demolición de la estructura cristalina del ácido úrico (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° C 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 n^{os} 25 al 29 aparecen recogidos los diagramas termogravimétricos de diferentes cálculos renales constituídos por ácido úrico y otros com

Fig. nº 24



DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO FGP

ponentes 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° C 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 ° C, probablemente apatito.

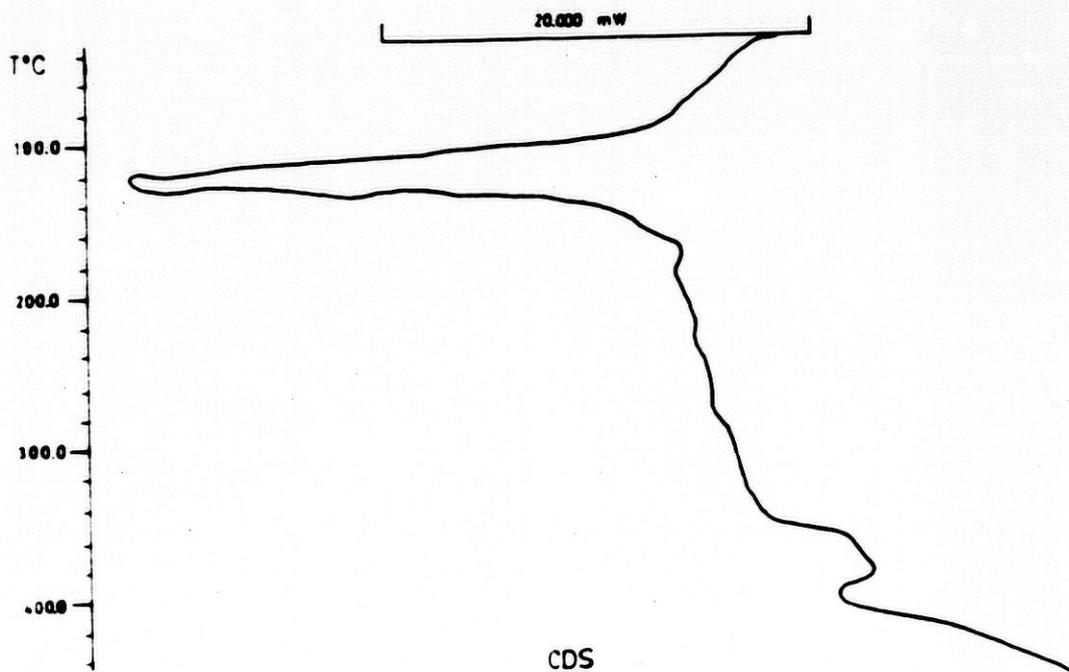
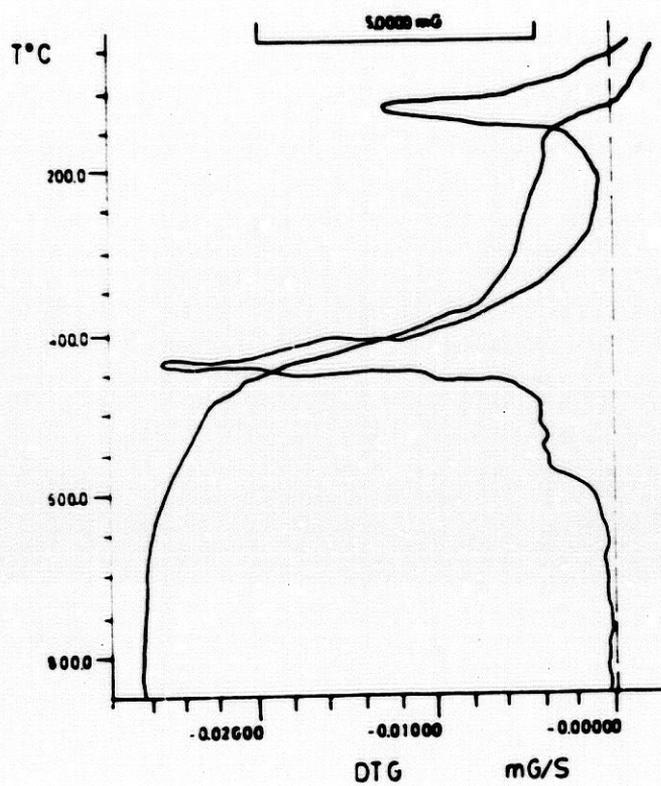
En el diagrama de C.D.S. de este cálculo aparece un intenso efecto endotérmico centrado a 118° C, que corresponde al proceso de deshidratación de la estruvita. A partir del área del citado efecto y teniendo en cuenta la proporción de este componente en el cálculo, se ha determinado la energía necesaria 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 -- OGR, 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 proce

so 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° C.

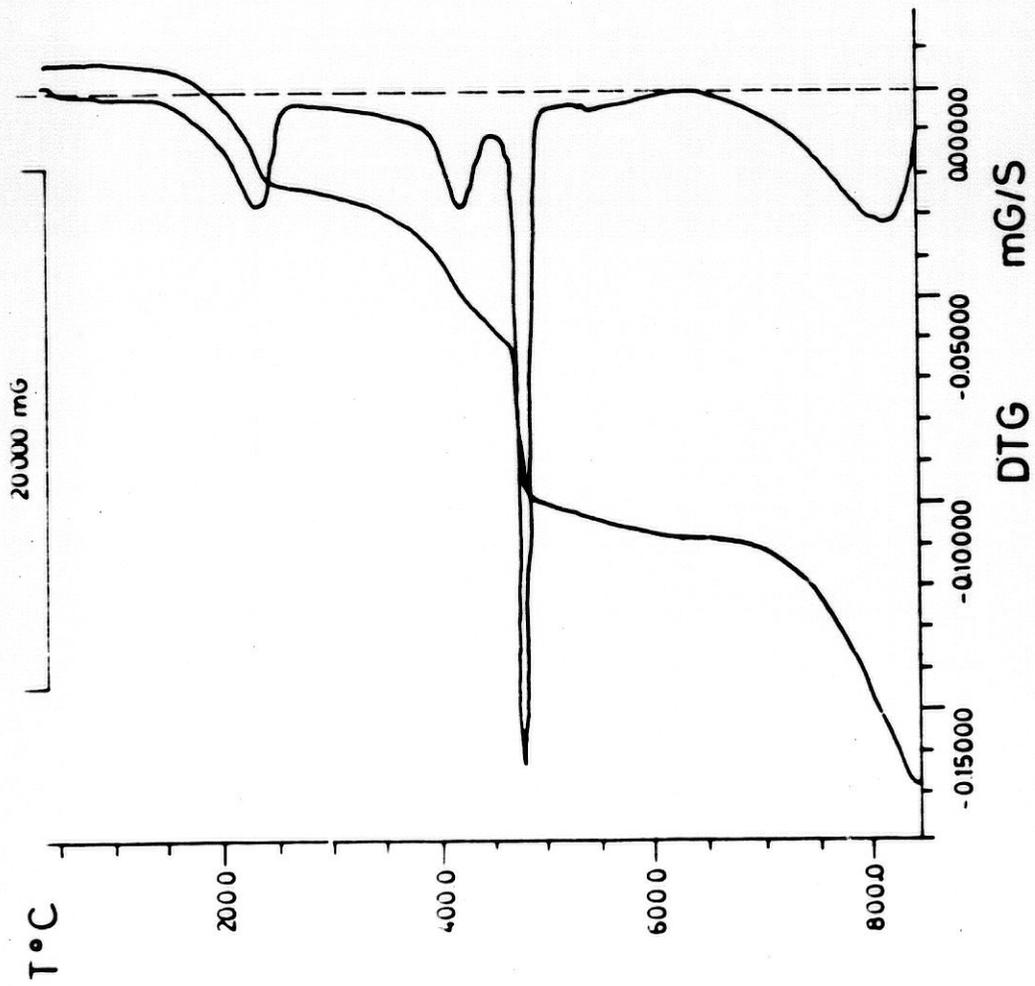
En la figura nº 27, aparecen recogidos los diagramas de T.G., D.T.G. y C.D.S. correspondientes al cálculo del paciente MLAG, los diagramas de T.G. y D.T.G. muestran efectos de pérdida de peso que pueden asignarse a la presencia de fosfatos, oxalatos y ácidoúrico, este último, probablemente, en muy pequeña 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, predominando este último, si bien no es posible determi -

Fig. nº 25



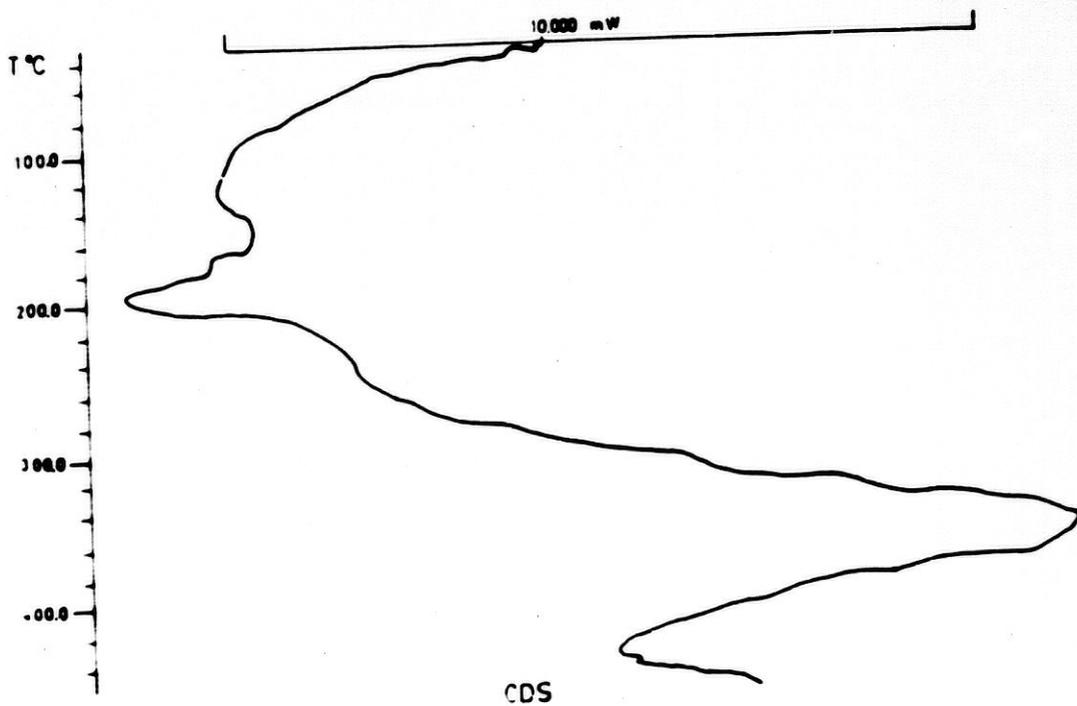
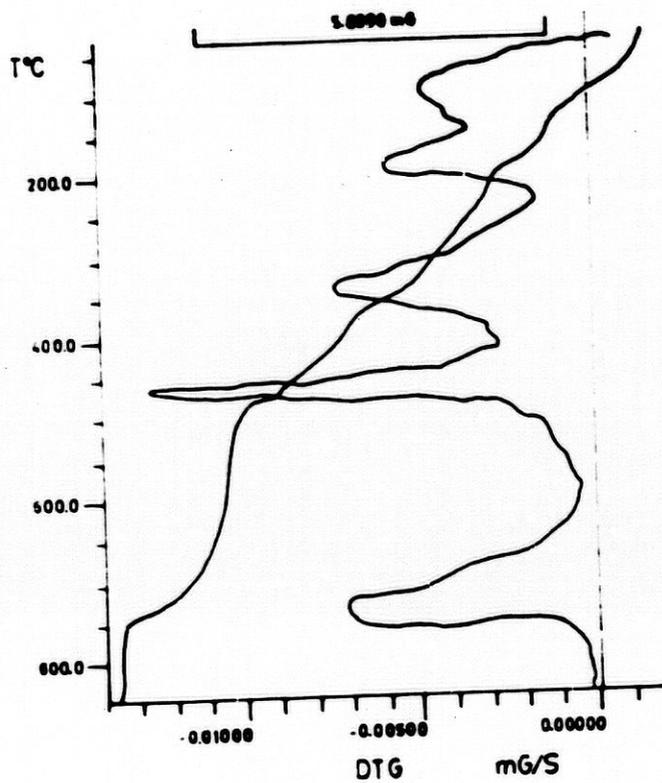
DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO FGV

Fig. nº 26



DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO CGR

Fig. nº 27



DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO MLAG

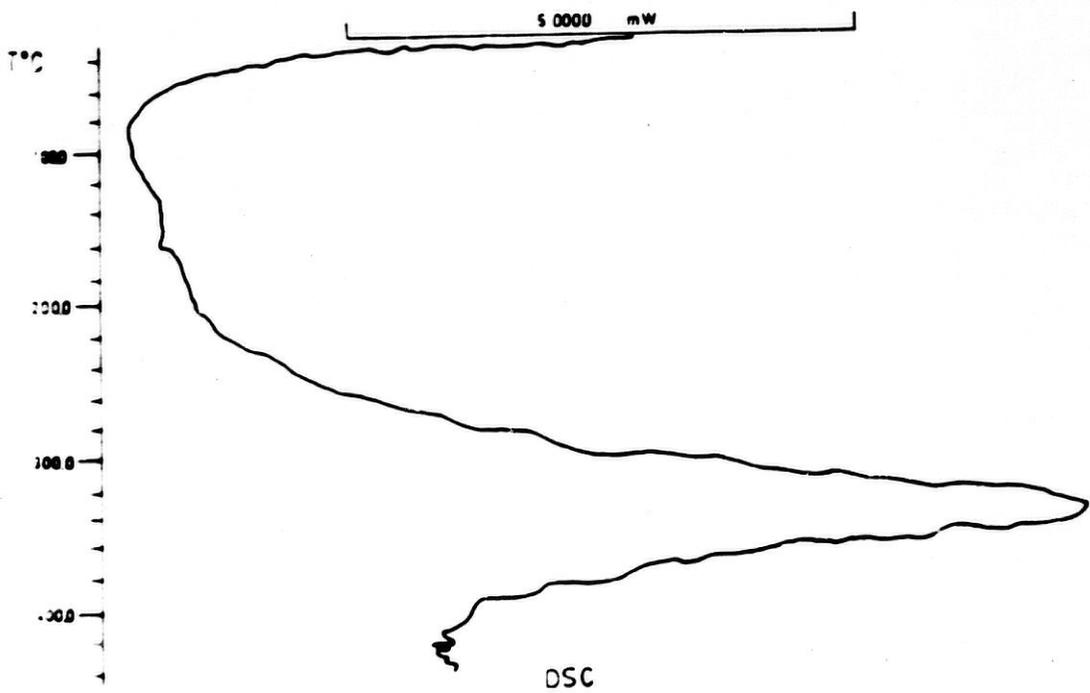
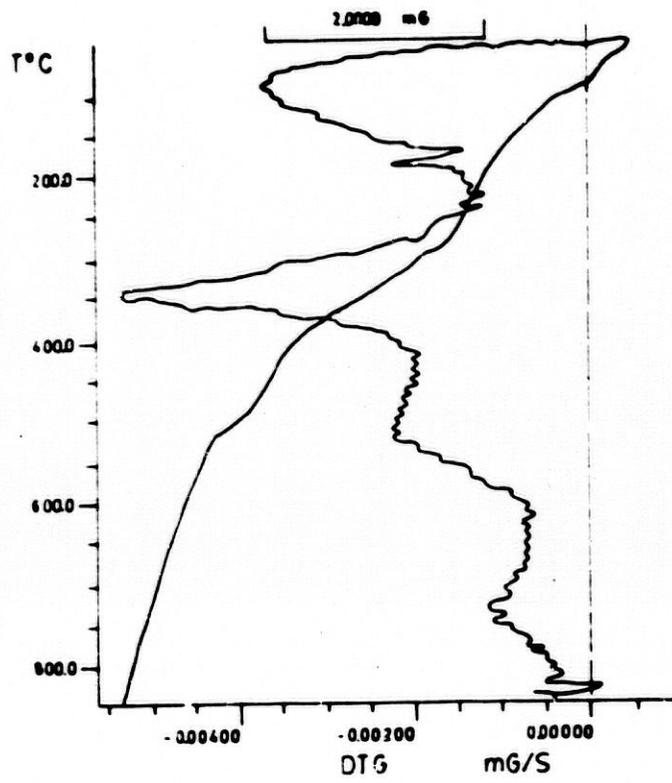
nar el porcentaje de cada uno de ellos, lo que sería - fácil si no hubiera un solapamiento entre los procesos de deshidratación de la estruvita y los oxalatos. El contenido en ácido úrico tampoco ha sido posible determinar, ya que el efecto de descomposición del mismo solapa con el de transformación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

En la figura nº 28 y 29 se recogen los diagramas de T.G., L.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	% Urico	% Estruvita	% Apatito
- JMA	9,5	10,7	79,8
- CVA	9,2	27,0	63,8

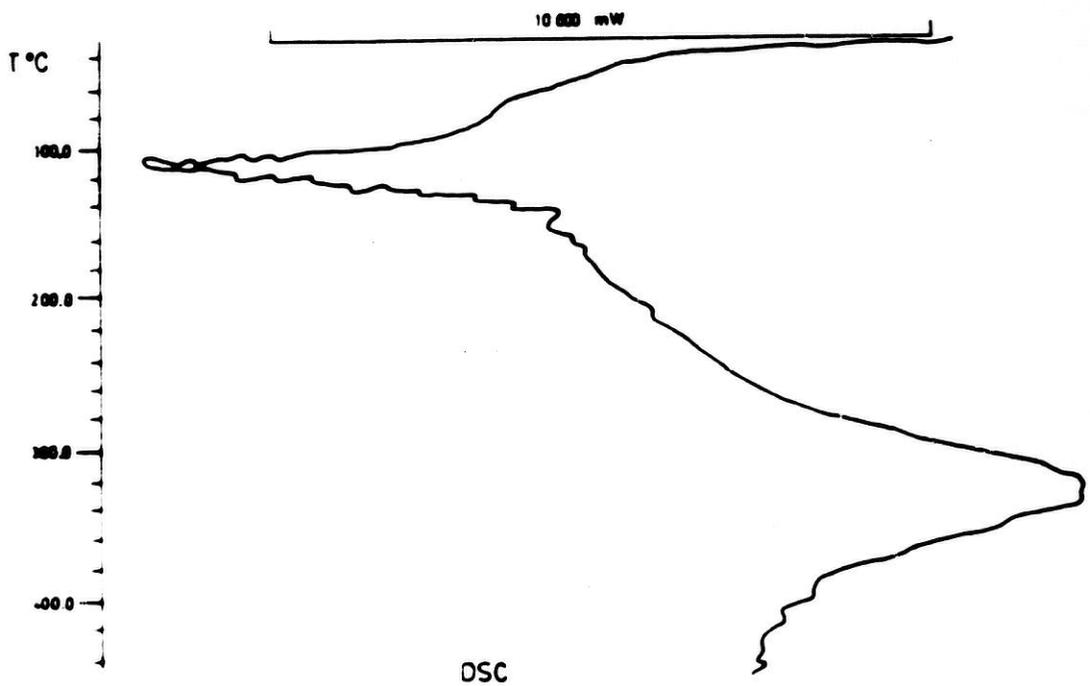
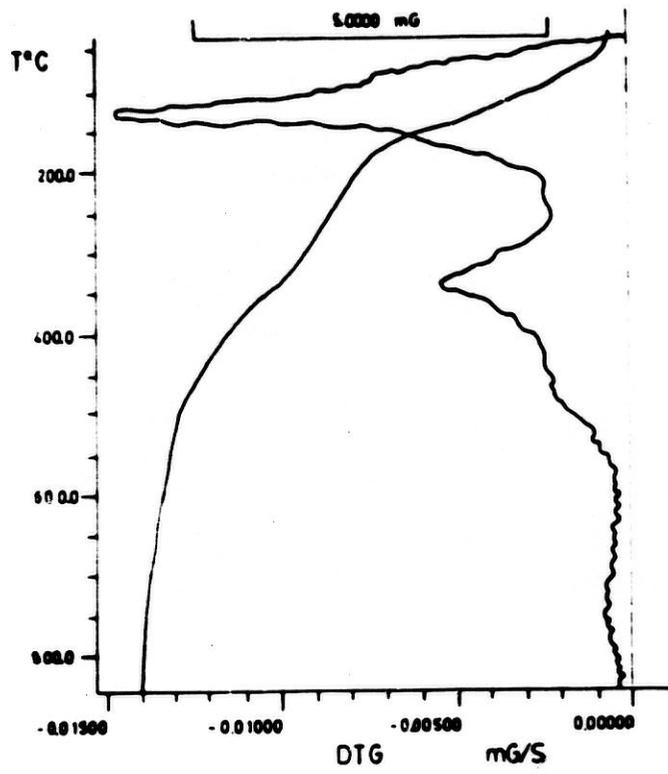
Asimismo hemos analizado los uratos sódico, potásico, amónico y diurato cálcico puros. Los resultados encontrados los tenemos en las figuras nº 30, 31,

Fig. nº 28



DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO JMA

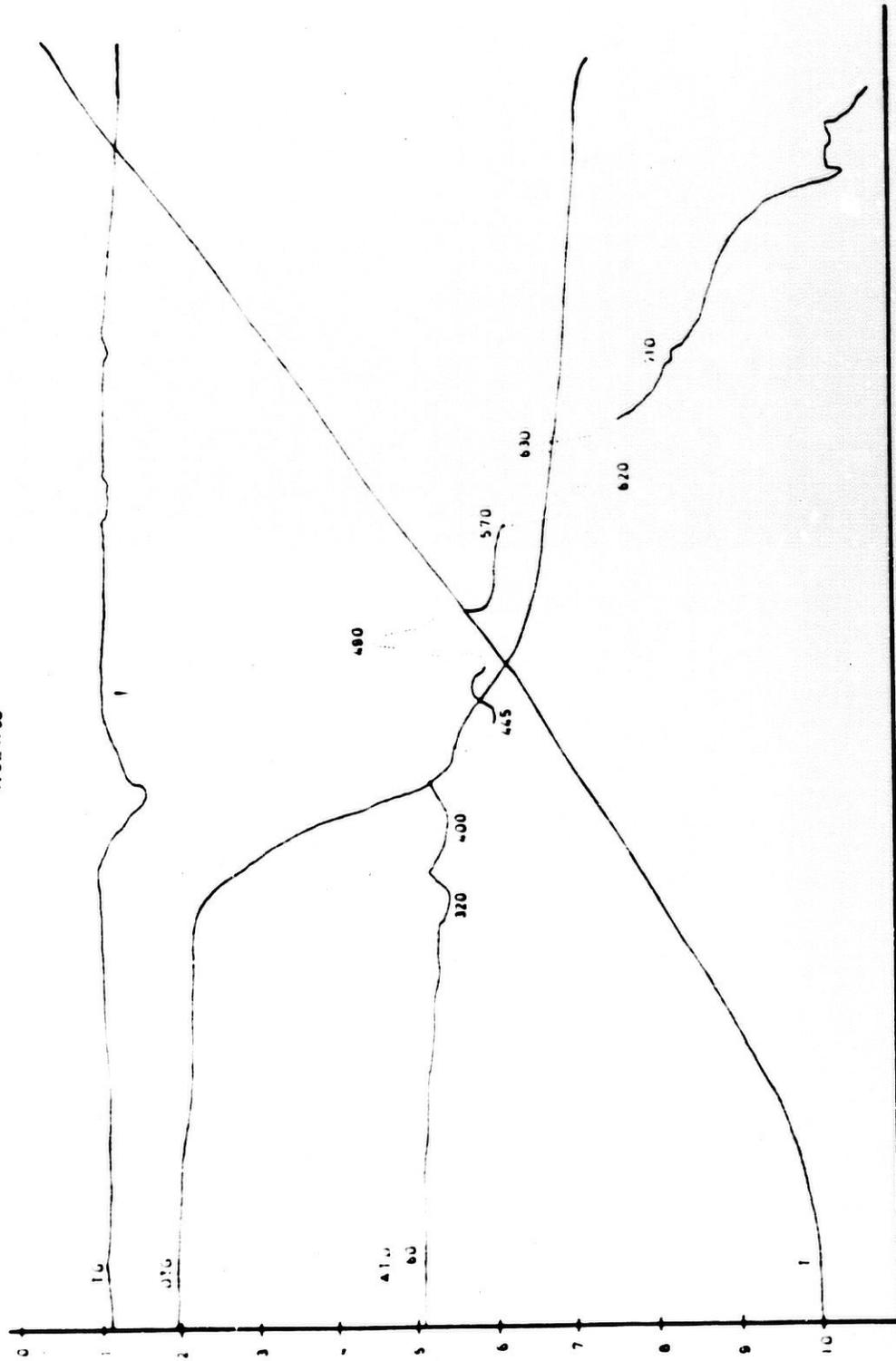
Fig. nº 29



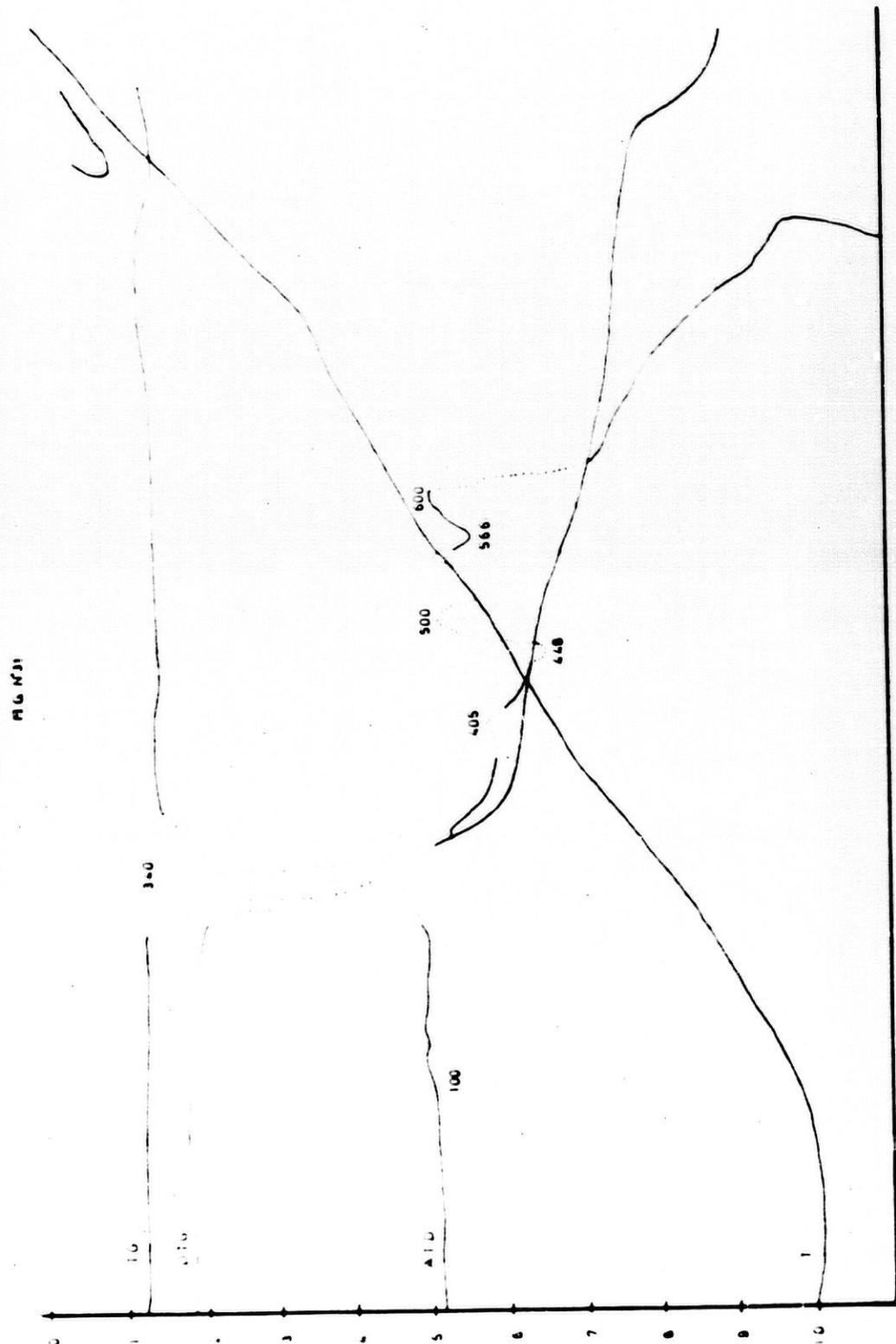
DSC

DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO CVA

FIG. N° 30



AID Y TG DEL URATO MONOSÓDICO



ATD Y IG DEL URATO POTASICO

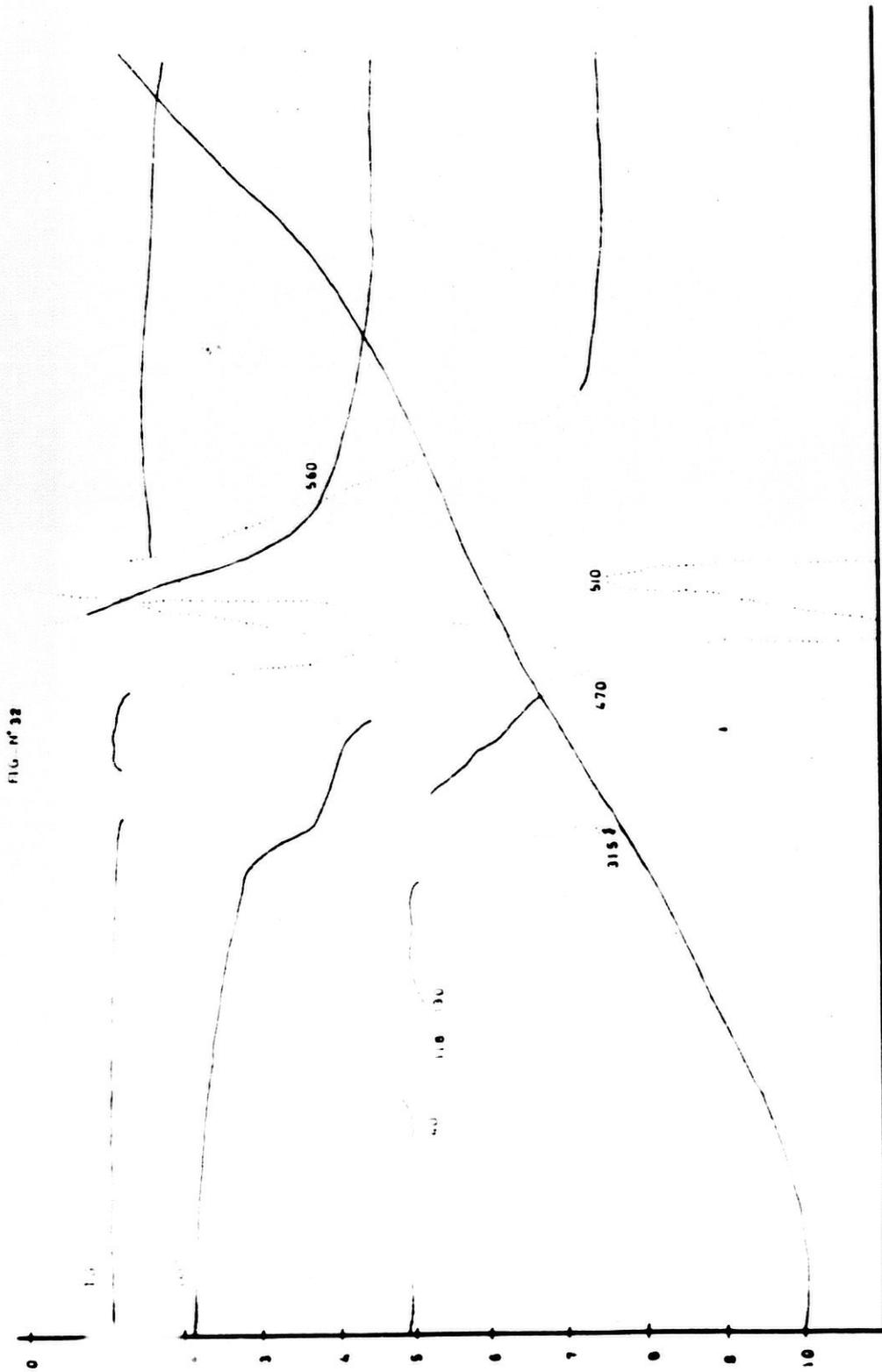
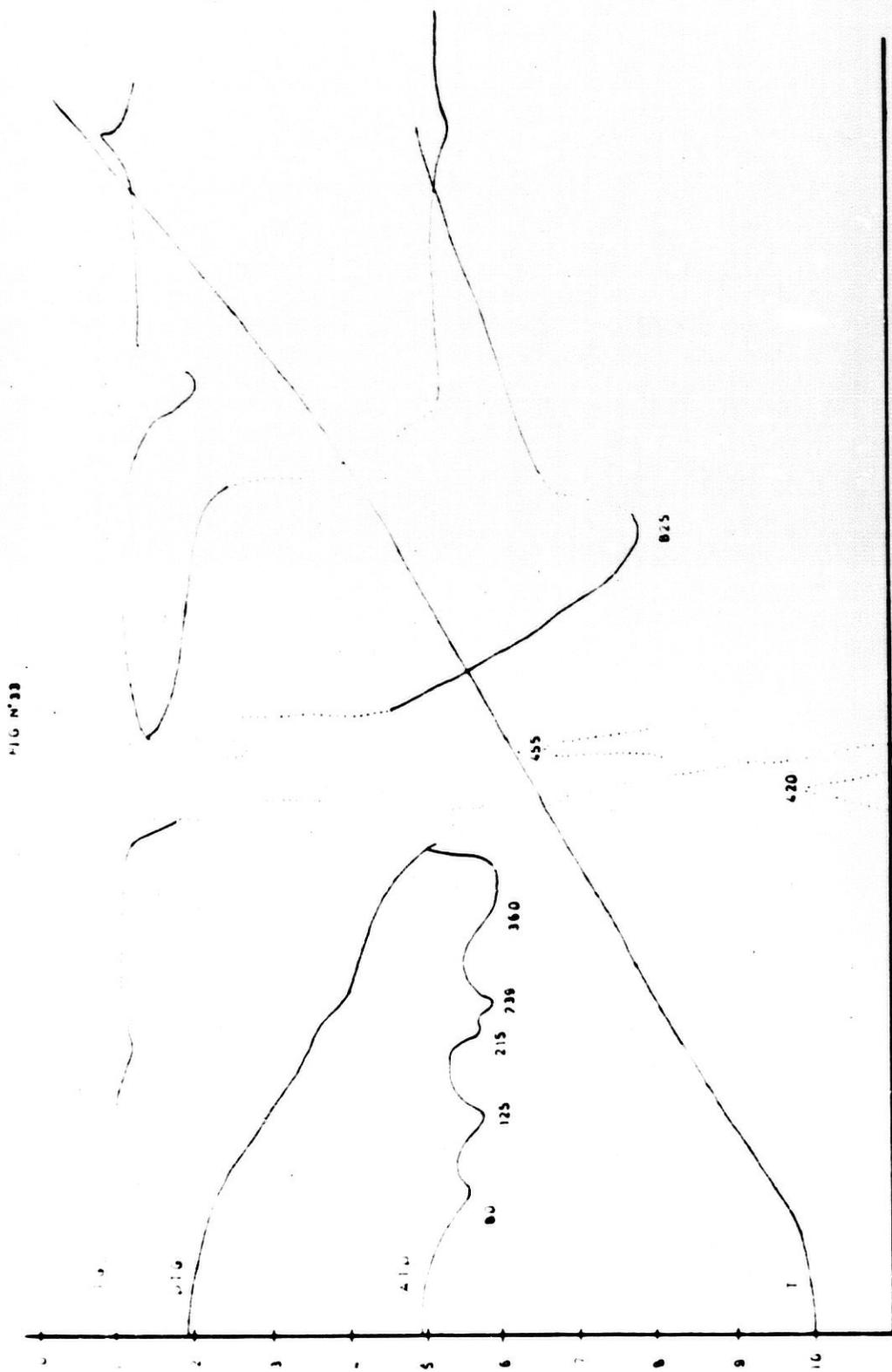


FIG. N° 32

ALD Y IG DEL URATO AMONICO



ATD Y TG DEL DIBRATO CALCICO

32, 33. Una evaluación conjunta de los mismos hemos re-
presentado en la tabla X, en donde apreciamos que esta
técnica constituye el método de elección para la deter-
minación de estos compuestos.

TABLA X

PATRONES TERMOGRAFICOS DE LOS URATOS

Uratos	Efectos endotérmicos	Efectos exotérmicos	Residuo
Sódico	320,400	570,630	32,4 %
	445,455	750	
Potásico	440	340,405	9,4 %
		540,590	
		600	
Amónico	315,470	510,560	0,00%
Cálcico	215,138	420,455	24 %
	360,825		

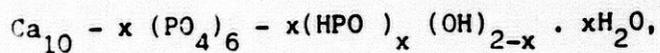
IV-3. COMPONENTES FOSFATICOS

IV-3. COMPONENTES FOSFATICOS EN LOS CALCULOS URINARIOS

Los fosfaros son los componentes litiásicos- que se encuentran con mayor frecuencia después de los- oxalatos. Aunque se han descubierto un total de 22 ti- pos de fosfatos en los cálculos, la mayoría son de pre- sentación excepcional y sólo 6 se presentan con relati- va frecuencia, según TORRES et al. (1982).

Los fosfatos cálcicos que precipitan en la o- rina son sales del ácido ortofosfórico ($H_3 PO_4$), y, - por tanto, ortofosfatos.

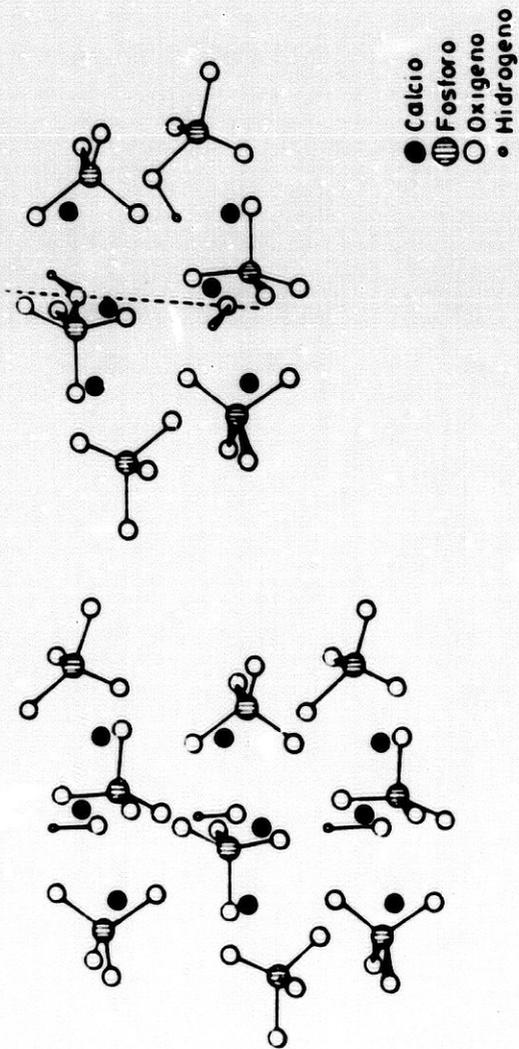
Estos compuestos se forman a pH ligeramente- básico, y entre ellos cabe destacar, en primer lugar, - la familia de las apatitas, que está formada por los - compuestos no estequiométricos de fórmula general:



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 existen - cia de más de 2 moléculas de agua.

La hidroxil-apatita puede presentar dos ti - pos de estructura, según se observa en la figura nº34.

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 Ca^{2+} , 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.; - GUILLEN, 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 p^álidas 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 u

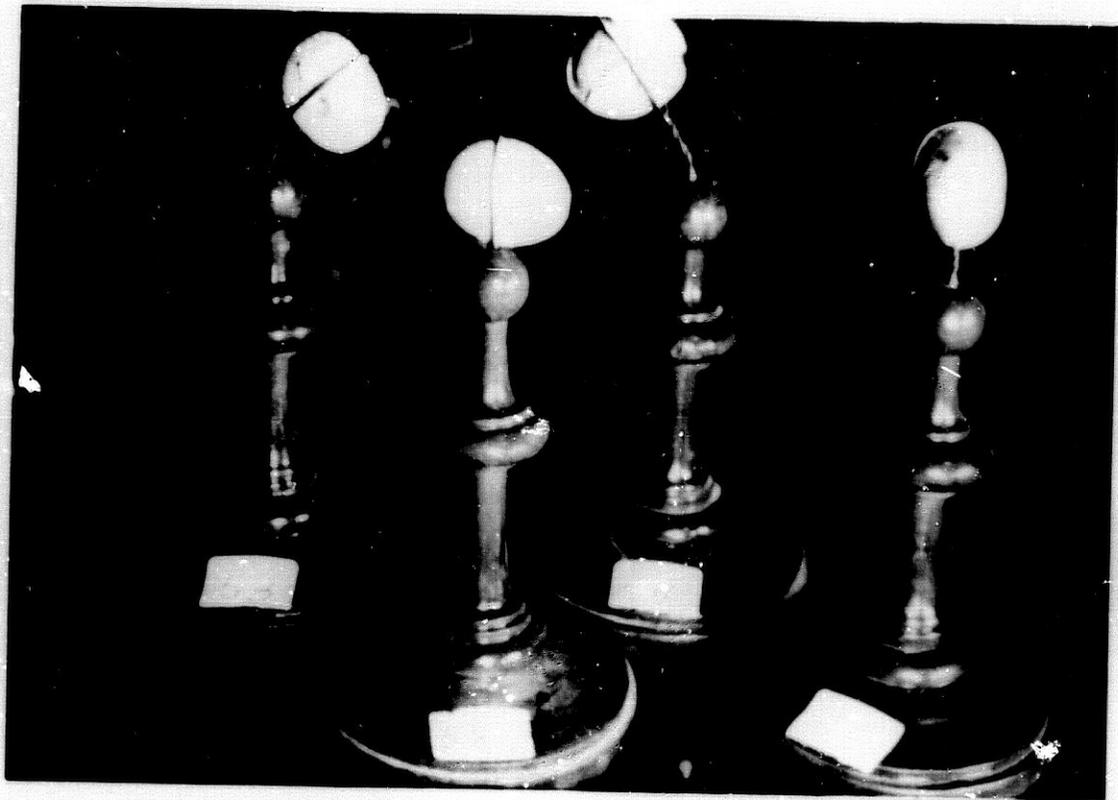
na consistencia muy dura, mientras que las fosfáticas -
son blanco-amarillentas y se parten fácilmente a la -
compresión manual o instrumental.

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



FOTOGRAFIA Nº 34.

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



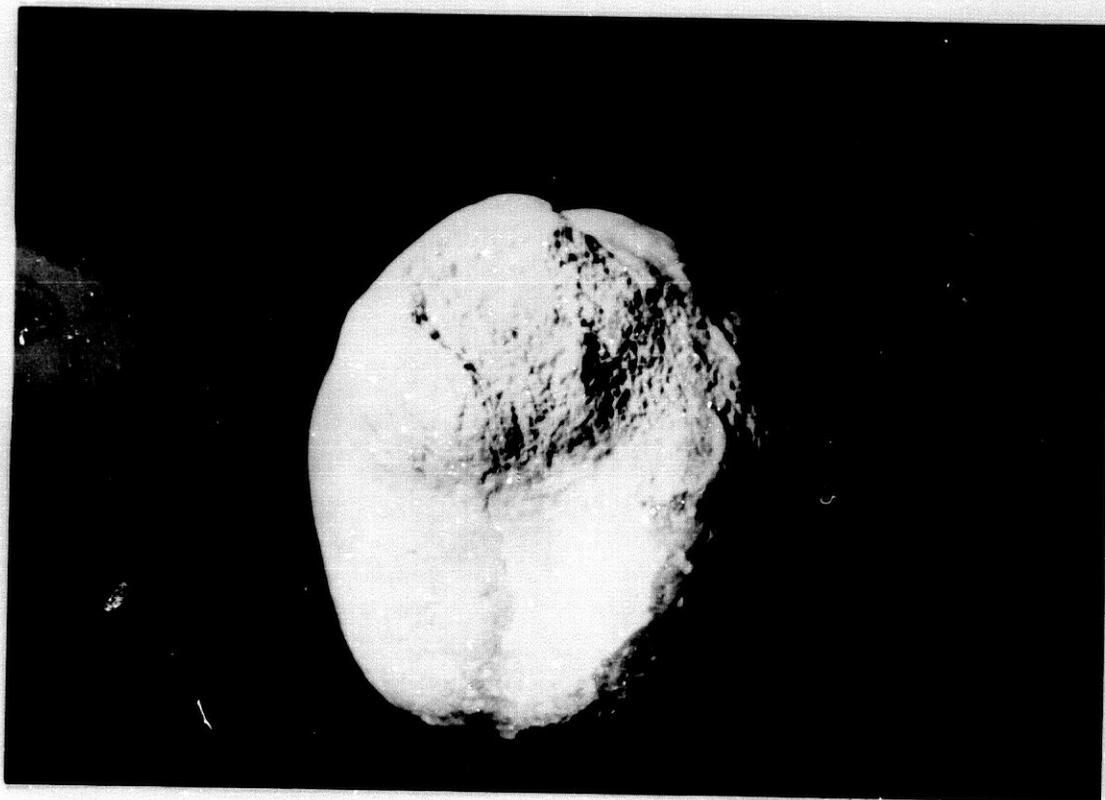
FOTOGRAFIA Nº 35.

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



FOTOGRAFIA 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.



FOTOGRAFIA N° 37.

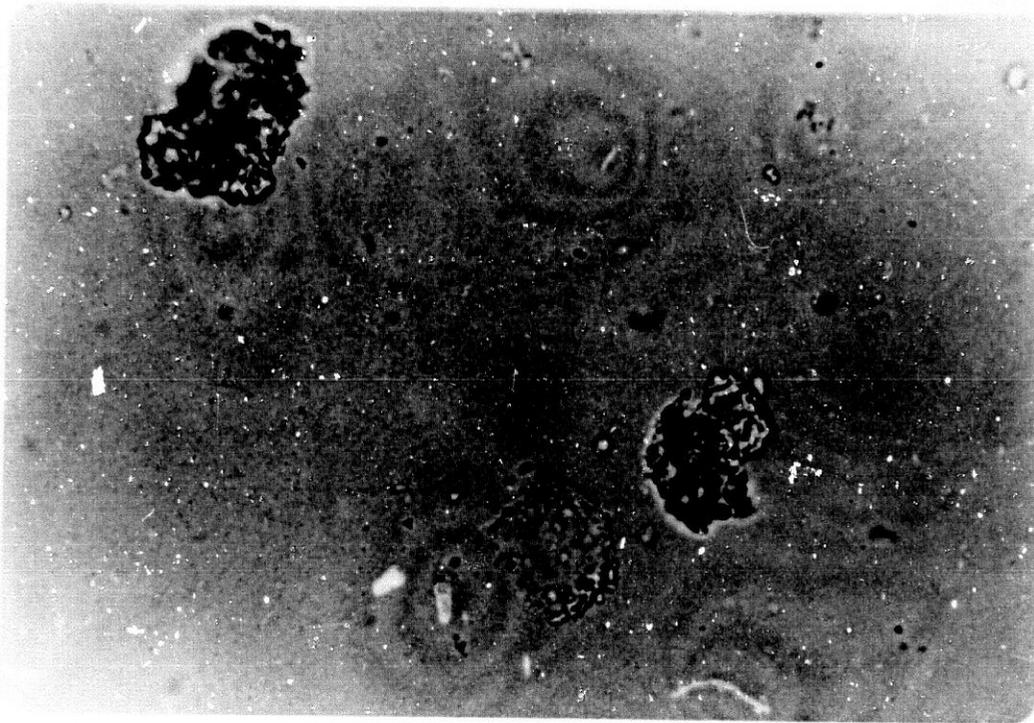
Cálculo fosfático vesical gigante.

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 Optico Diferencial es imposible diferenciar el hidroxiapatito del carbonatoapatito.

Los cristales de apatito (hidroxia y carbonato-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 bálamo 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.



FOTOGRAFIA N^o 38.

Cristales de hidroxiapatito al Análisis Opti
co Diferencial. Nicolés paralelos. 100 X.

En 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 amaril
lo 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 componen-
tes que presentan este fenómeno.

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

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

En la lámina delgada adopta una disposición-
granular, amorfa en el núcleo y estratificada en peri-
feria, aunque formando capas irregulares con lobula --
ciones que se introducen en las capas contiguas. Esta-
estructura ha sido denominada por PRIEN, E.L.; PRIEN,-
E.L., J.R. (1968) como "laviforme o selenita", ya que-
recuerda a la de la lava o a la de la superficie lu -
nar.

Con nicolés paralelos toma una coloración a-
marillenta y se extinguen con nicolés cruzados, a seme-
janza del hidroxiapatito. A diferencia de este último-
componente se asocia más con la estruvita y componen -
tes afines formados en una orina infectada por bacte -
rias ureolíticas (próteus...), mientras que el hidro -

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



FOTOGRAFIA Nº 39.

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

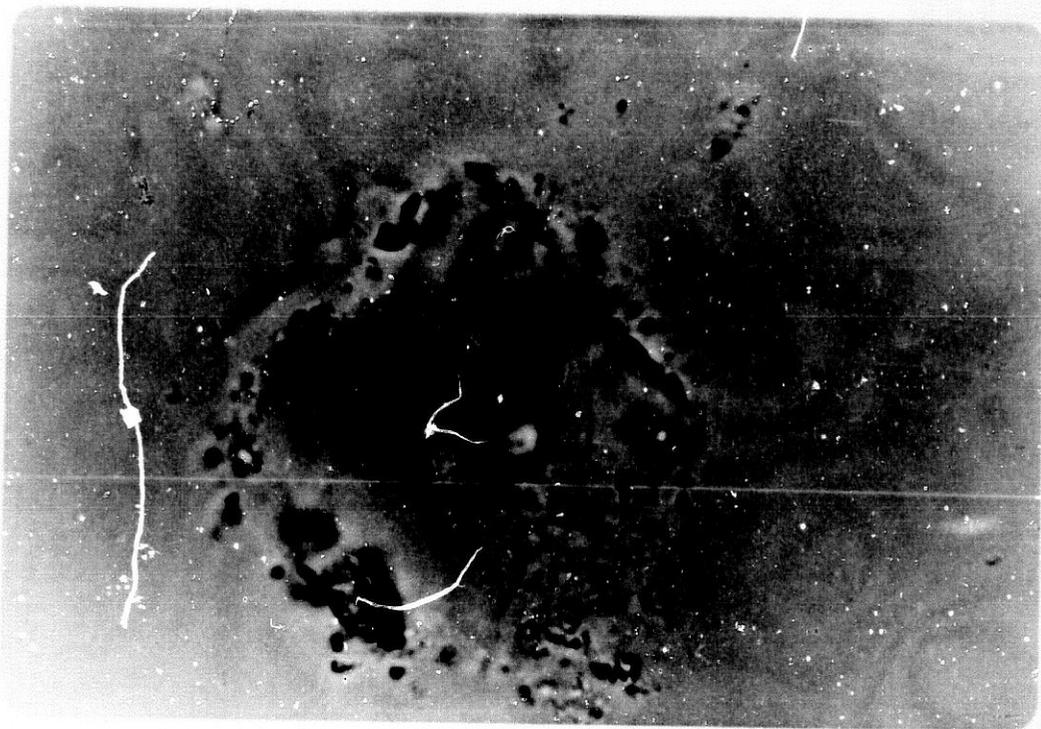
IV-3, 3. La Estruvita o Fosfato Amónico Magnésico se encuentra en el 11,76 % de los cálculos analizados por PINTO, B.; GUILLEN, M. (1976) y en el 15,7 % de la se -

rie 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.

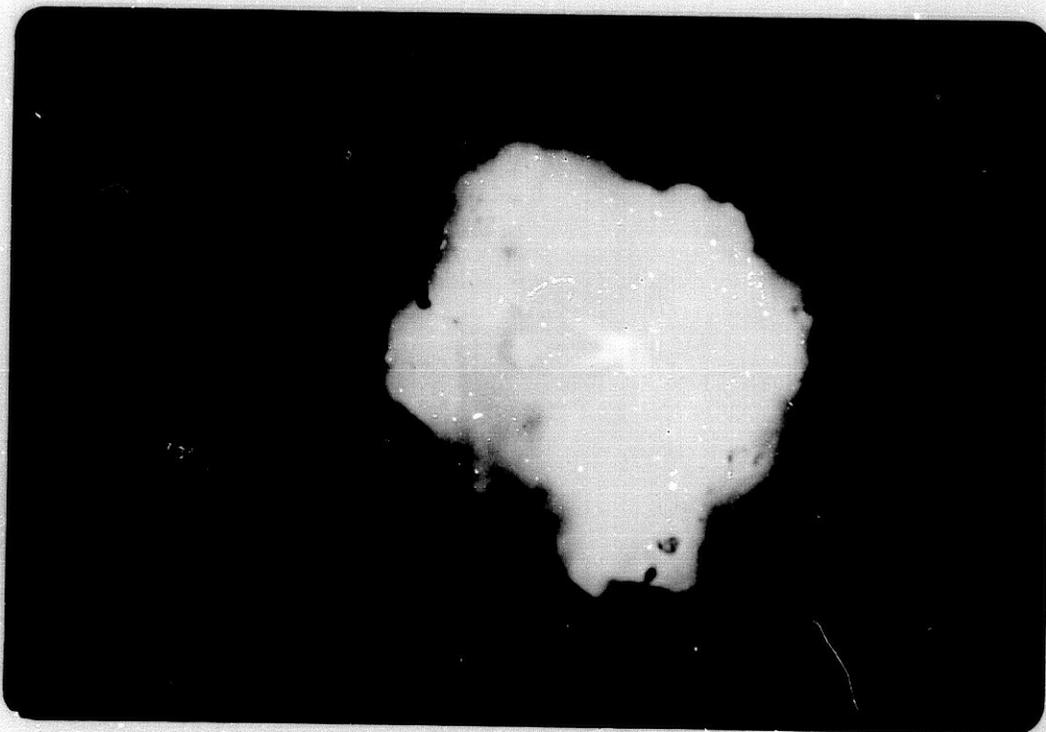
No suele haber cálculos de estruvita pura, - sino que se hallan siempre mezclados con proporciones importantes de fosfato-cálcico apatito en su forma esferolítica y menos veces con urato amónico.

Al Análisis Optico 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} 40- y 41.



FOTOGRAFIA Nº 40.

Cristal de estruvita que destaca muy débil -
mente en la fotografía debido a su índice de refrac --
ción muy semejante al del líquido de inclusión. Nico -
lés paralelos. 150 X.



FOTOGRAFIA N° 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, dispues -
tos irregularmente en el núcleo y en capas concéntri -
cas irregulares en la periferia con microporosidades.-
Fotografía n° 42.

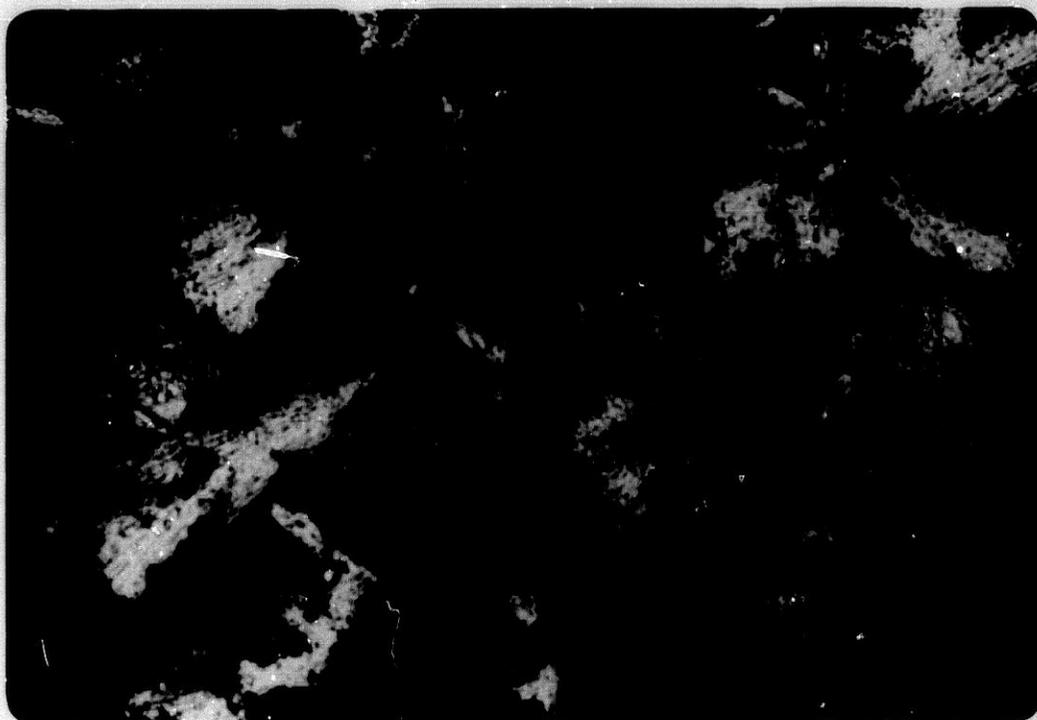


FOTOGRAFIA Nº 42.

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 -

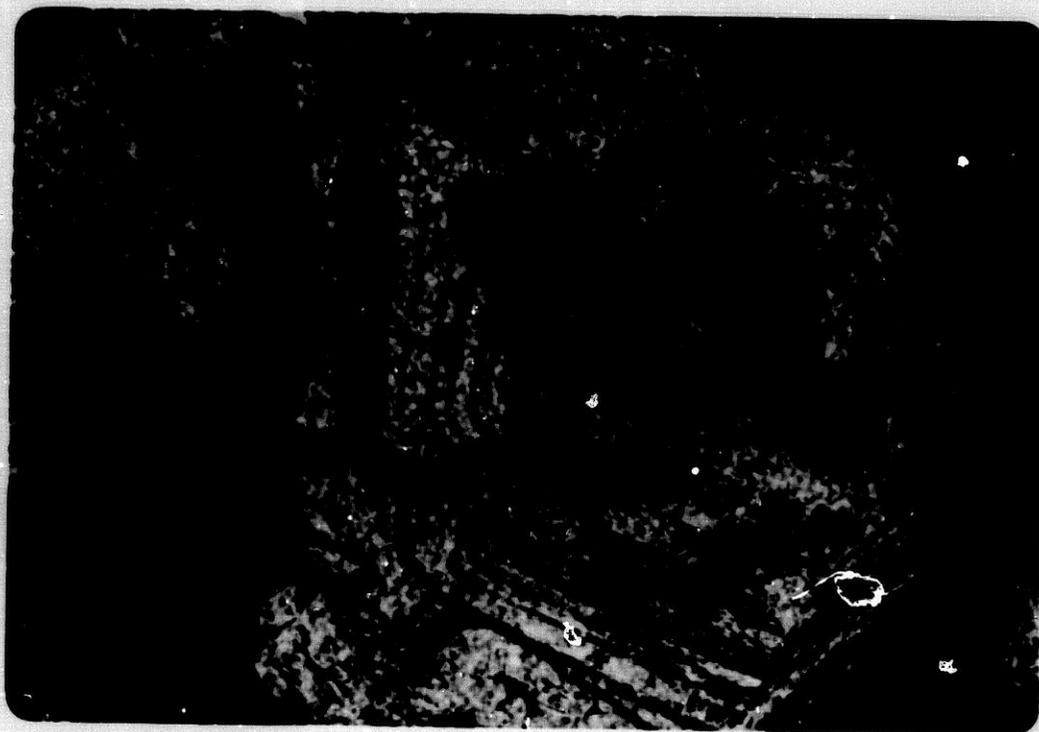
una zona central constituida por estruvita y que ésta sea sustituida por otros componentes en la periferia - que no sean los componentes derivados de la estruvita - como son la newberyta o el apatito y el urato amónico o sódico. Fotografía nº 43.



FOTOGRAFIA Nº 43.

Lámina delgada con cristales de estruvita y urato amónico.

IV-3, 4. La newberyta se caracteriza por presentar con el Análisis Optico 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.

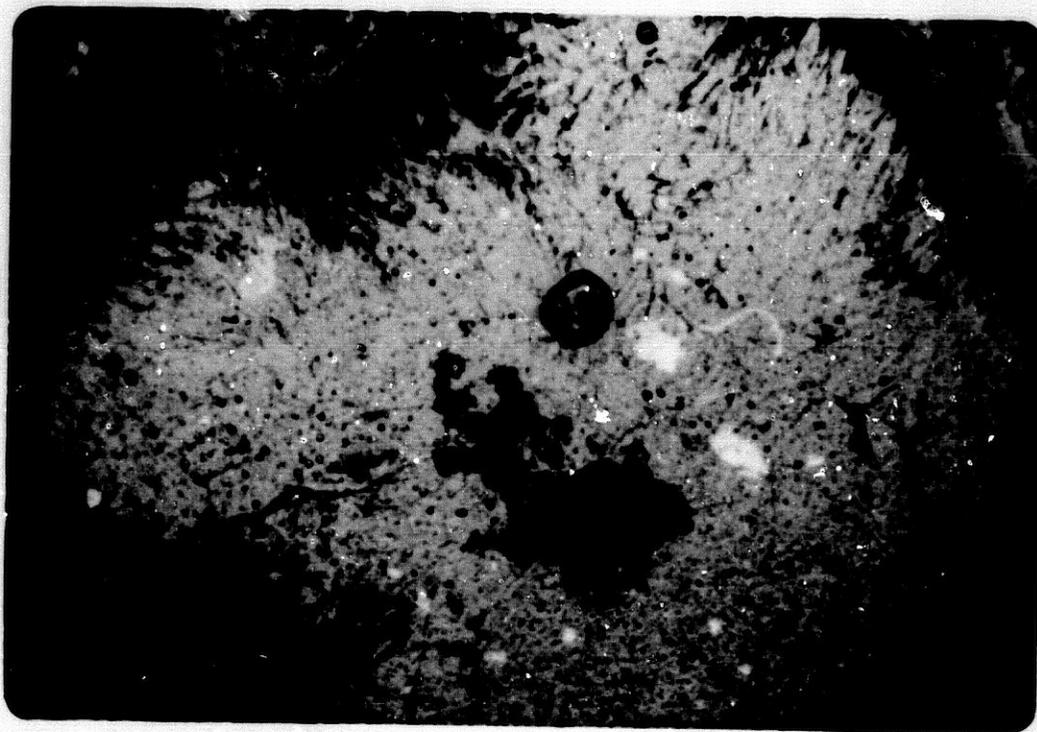


FOTOGRAFIA Nº 44.

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.



FOTOGRAFIA Nº 45.

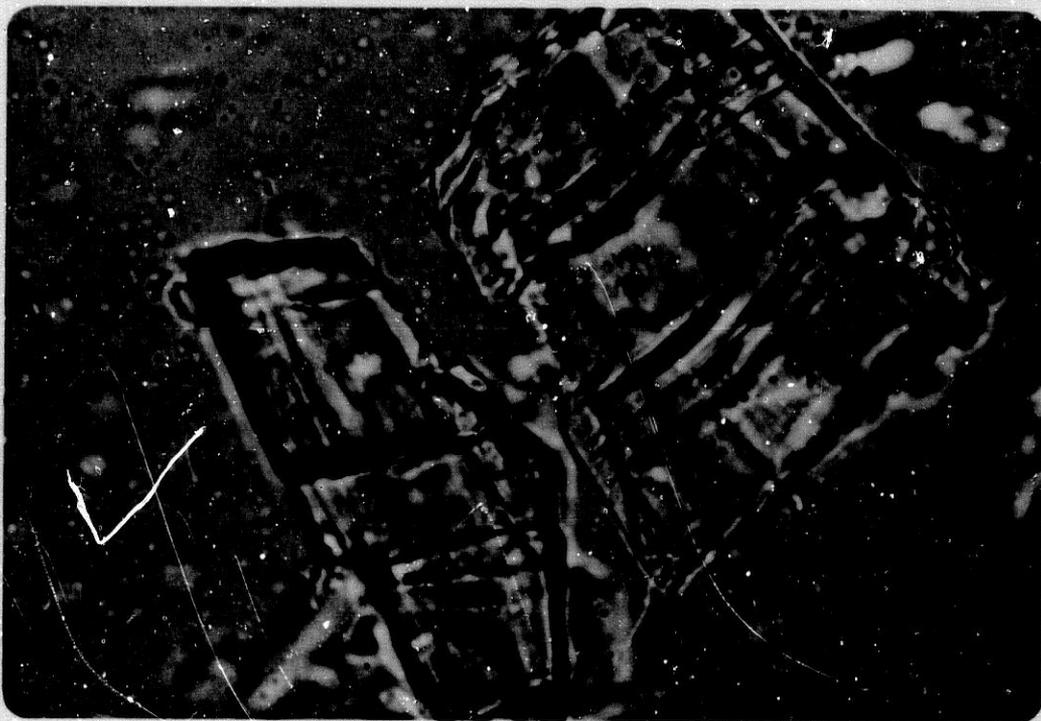
Lámina delgada en la que se muestra newberyta en el núcleo.

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 ortorrómbi - cos piramidales o prismáticos con colores verdes, blan - cos, plateados, etc. Puede verse como cristales de es - truvita fragmentados según MIÑON-CIFUENTES, J.; SAN -- TOS, 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 constituyen - te 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 Optico Diferencial sus crista - les son en la mayoría incoloros, otros pardo-amarillen - tos y en ocasiones amarillos. Su relieve es bajo, lige - ramente 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 tam - bién 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 po - demos apreciar en la fotografía n° 46.



FOTOCRAFIA N° 46.

Brushita al Análisis Optico 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 e -
jes ópticos de 85° 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 radialmen-
te en "abanico o escobilla" o mostrando claramente una
disposición de largas fibras maclares, cuyo eje mayor-
suele ser perpendicular al de la capa subyacente. Foto-
grafía nº 47.



FOTOGRAFIA Nº 47.

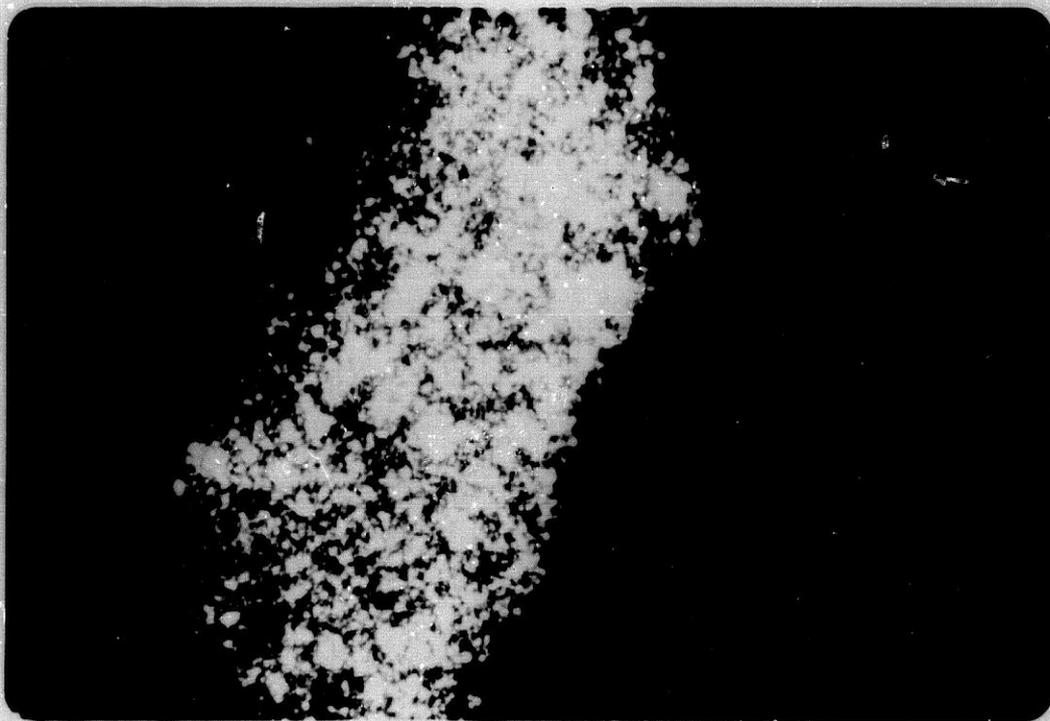
Lámina delgada mostrando cristales de brushita dispuestos radialmente en escobilla.

Pueden presentarse constituyendo la totali -
dad de una capa en toda su circunferencia y no acompa -
ñada en la misma por ningún otro componente, o también
formando pequeños acúmulos radiales o ramilletes entre

mezclados con otros componentes.

IV-3, 6. La Whitlockita, al Análisis Optico Diferen --
cial, sus cristales son en su mayoría incoloros o gri-
sáceos, muy raramente amarillentos.

La forma usual es la irregular, algunas lami-
nares, pero resultante de la unión de pequeños granuli-
tos. Su hábito es hexagonal. Su relieve es alto y su -
birrefringencia es baja, de manera que los colores de-
interferencia que presentan son el negro, esto es, po-
sición 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 me-
diante esta técnica es su color grisáceo con nicolés -
cruzados. Fotografía nº 48.

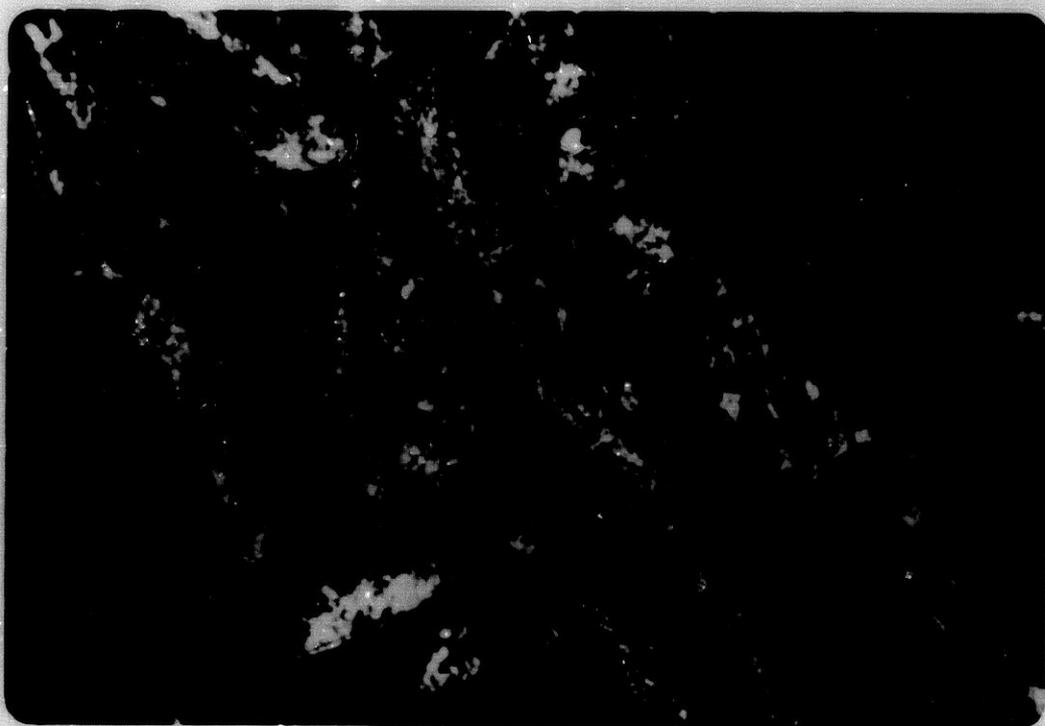


FOTOGRAFIA Nº 48.

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 pro-

porción 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 interca
lan con otras capas, generalmente de apatito. Se obser
va con un color gris azulado brillante y un tamaño muy
pequeño de sus cristales que le dan un aspecto compac
to, como podemos apreciar en la fotografía nº 49.



FOTOGRAFIA N° 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.

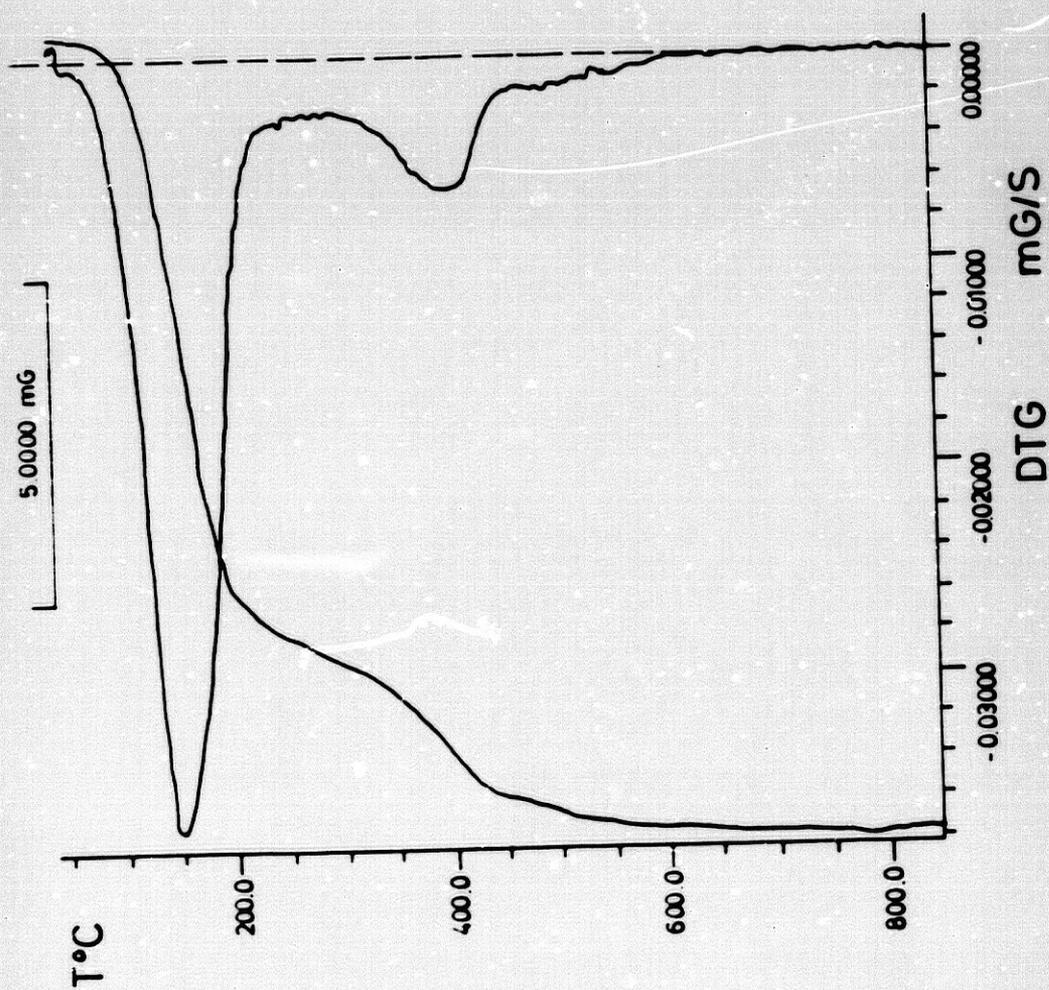
Para el estudio de los diagramas térmicos de los cálculos renales que contienen iones fosfatos, en los diversos tipos de compuestos en los que se puede presentar este ión en dichos cálculos, se ha efectuado una clasificación previa de los mismos, atendiendo a su composición.

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.

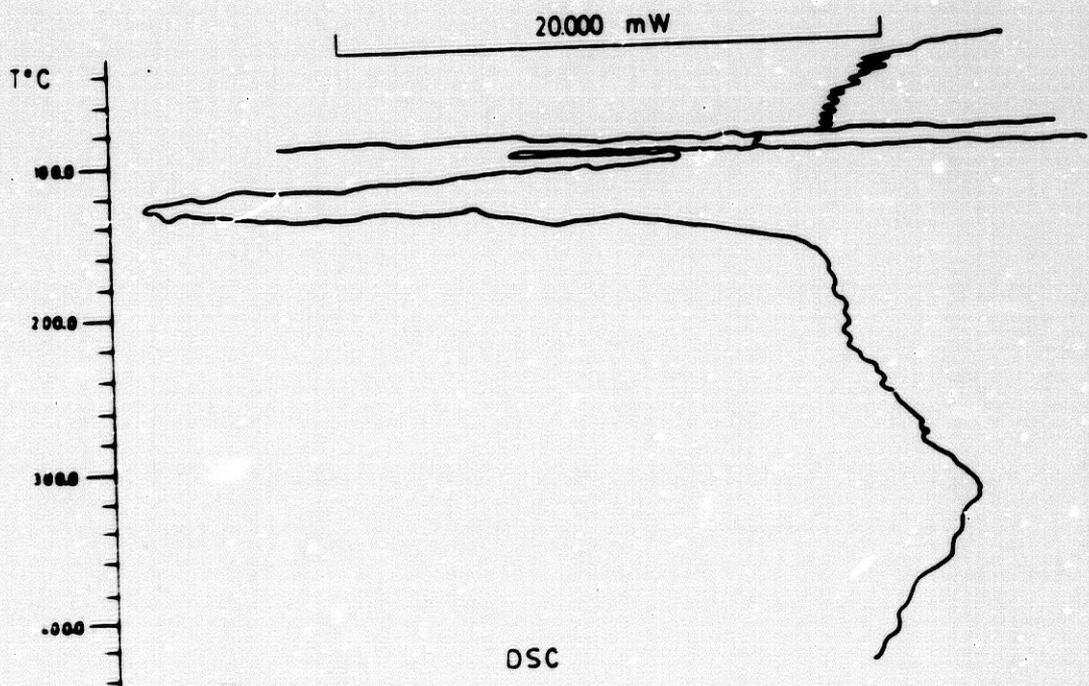
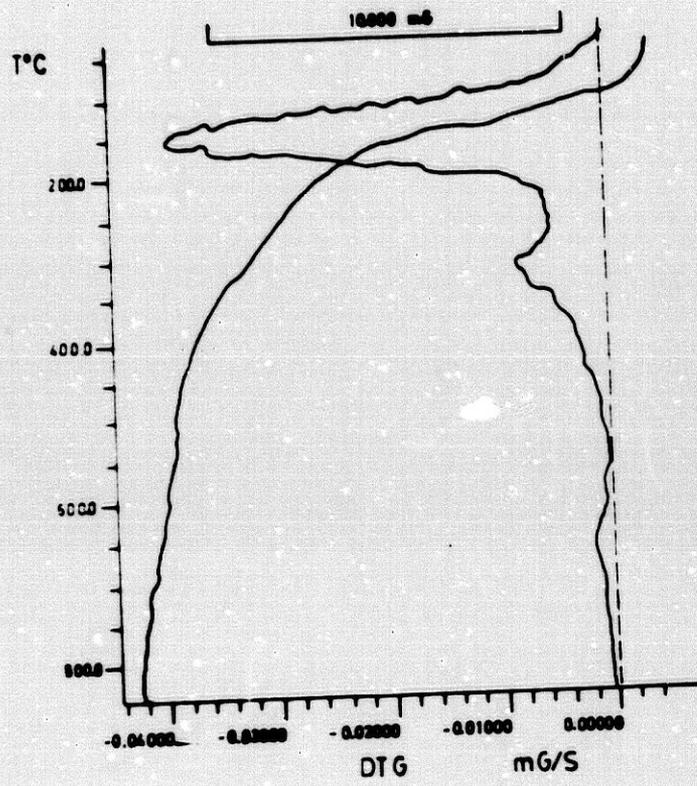
En la figura n^o 35 aparecen los diagramas de T.G. y D.T.G. del cálculo correspondiente al paciente AGR. El diagrama T.G. presenta dos efectos de pérdida de peso en el intervalo de temperaturas comprendido entre 35° C y 550° C; el primero de ellos presenta un máximo a 150° C que corresponde a un proceso de deshidratación, y al segundo centrado a 400° C, probablemente-

Fig. nº 35



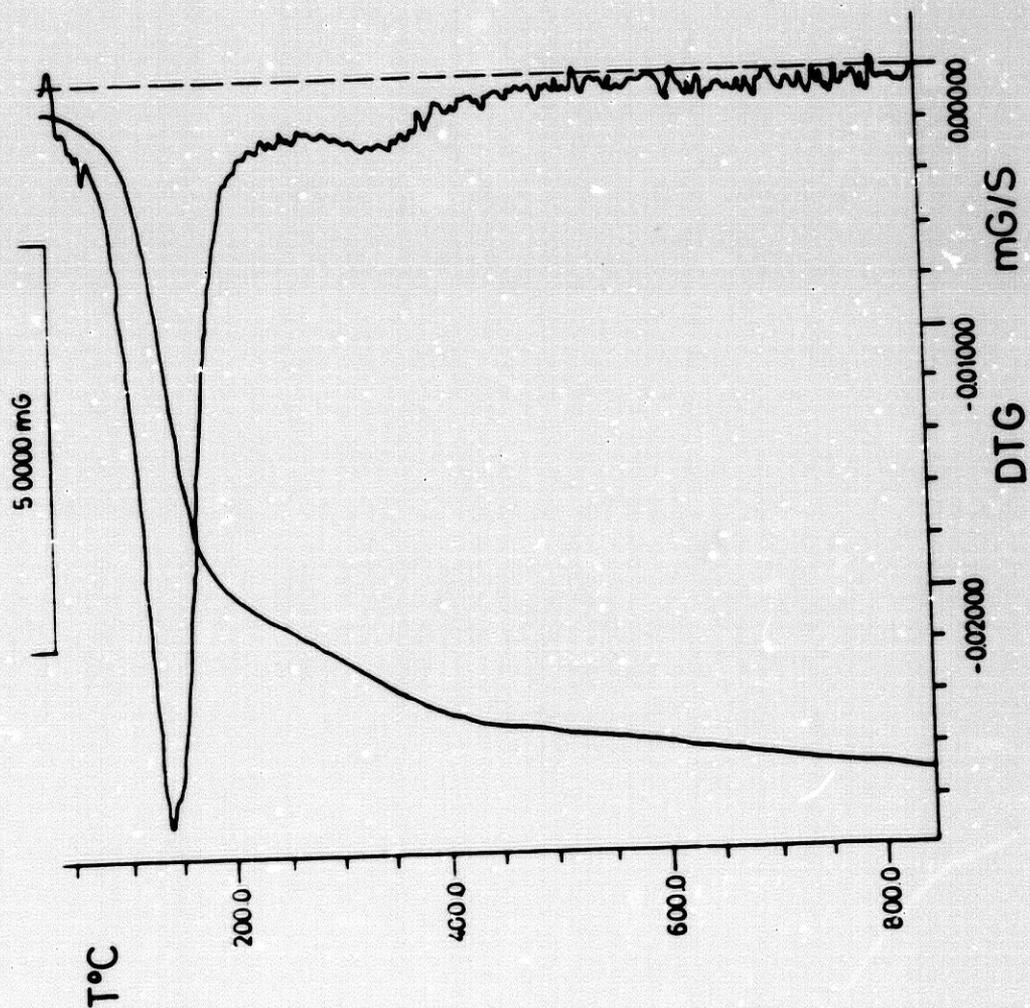
DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO AGR

Fig. nº 36



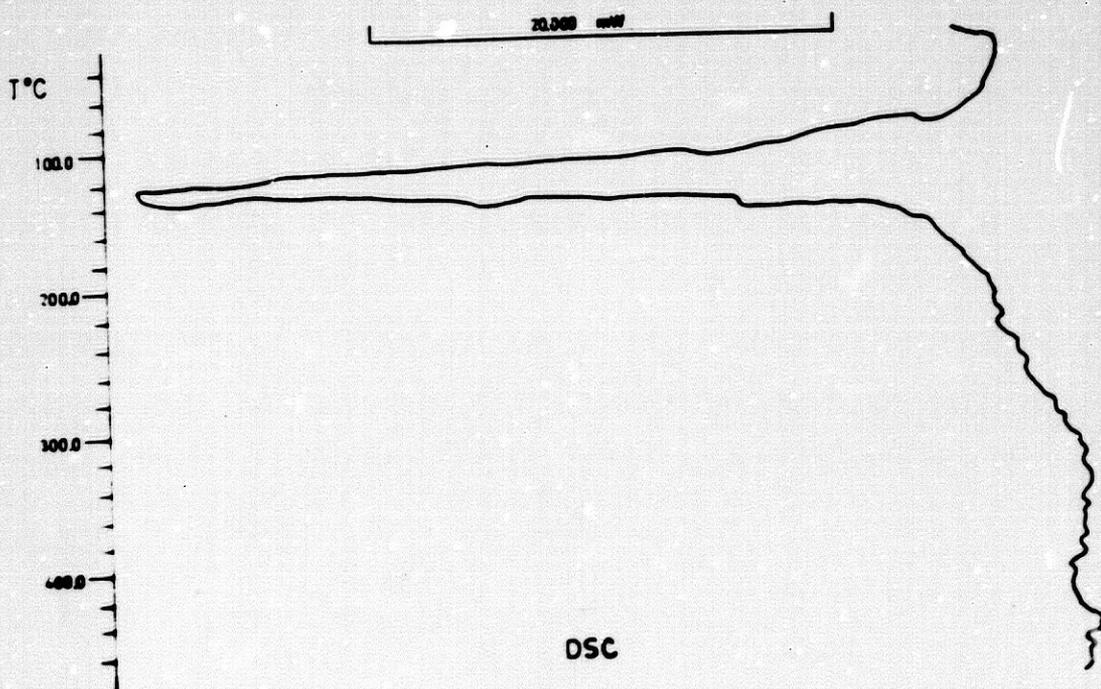
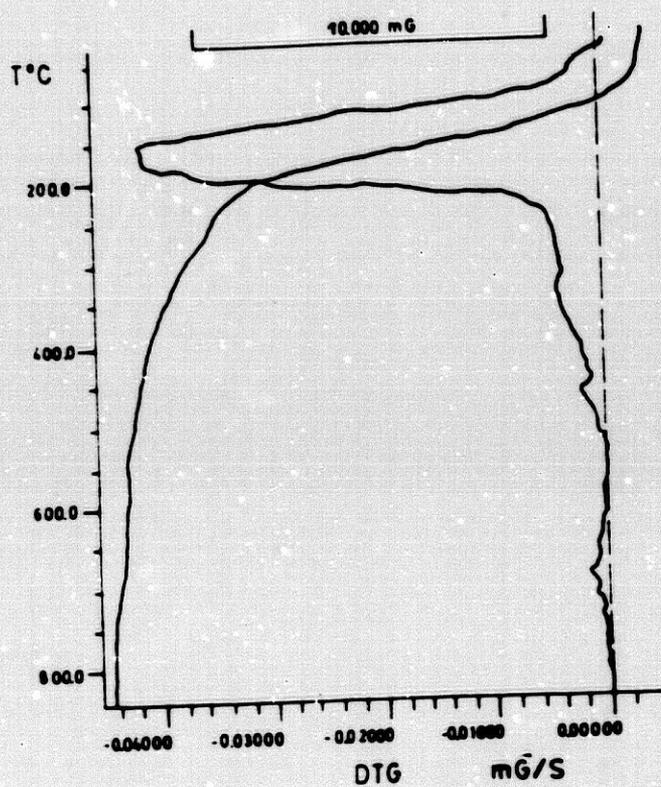
DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO SRDG

Fig. nº 37



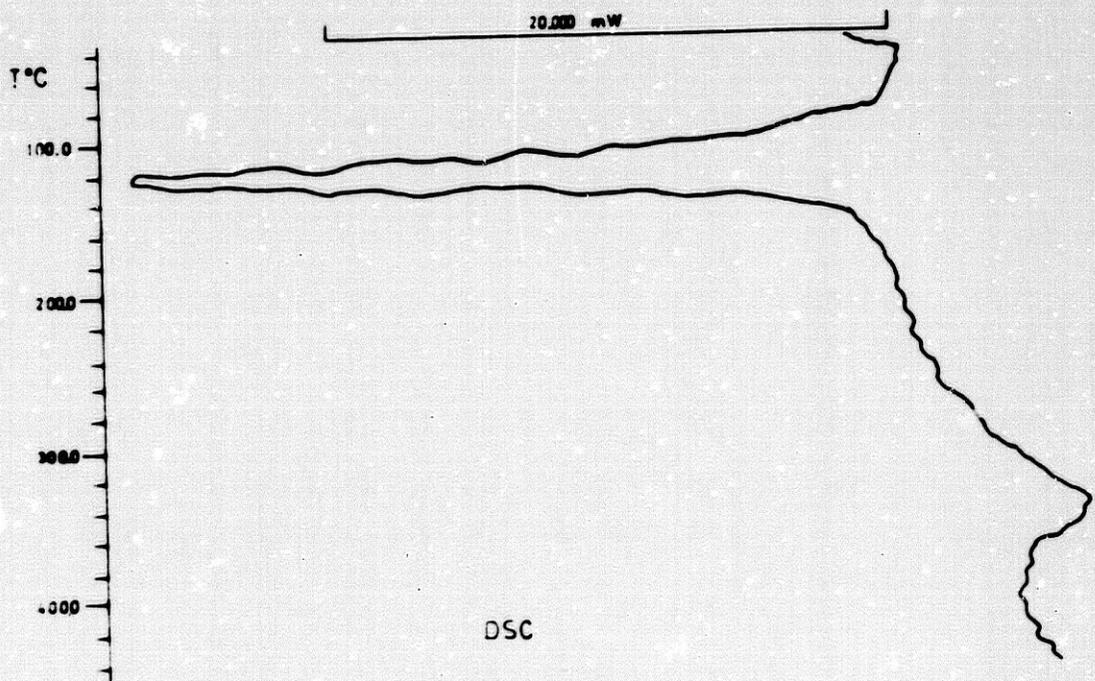
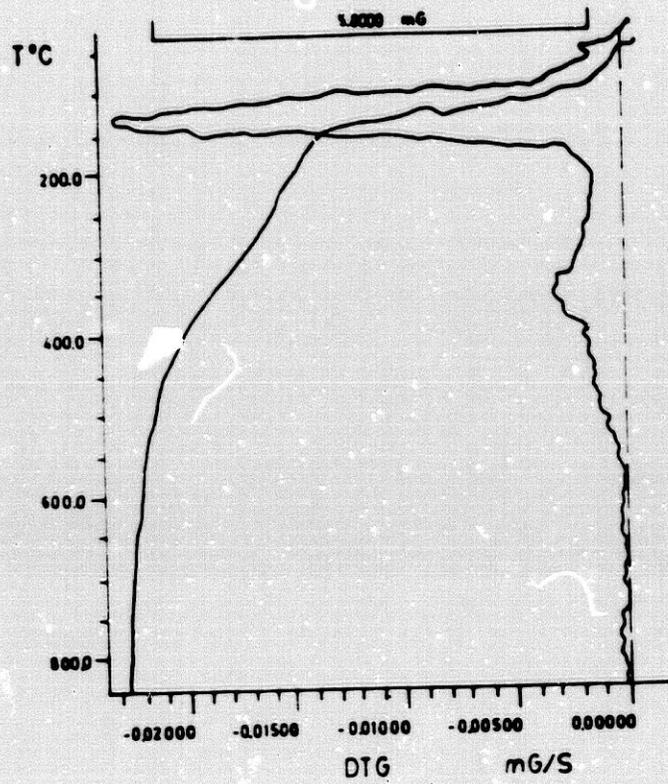
DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO AAP

Fig. nº 38



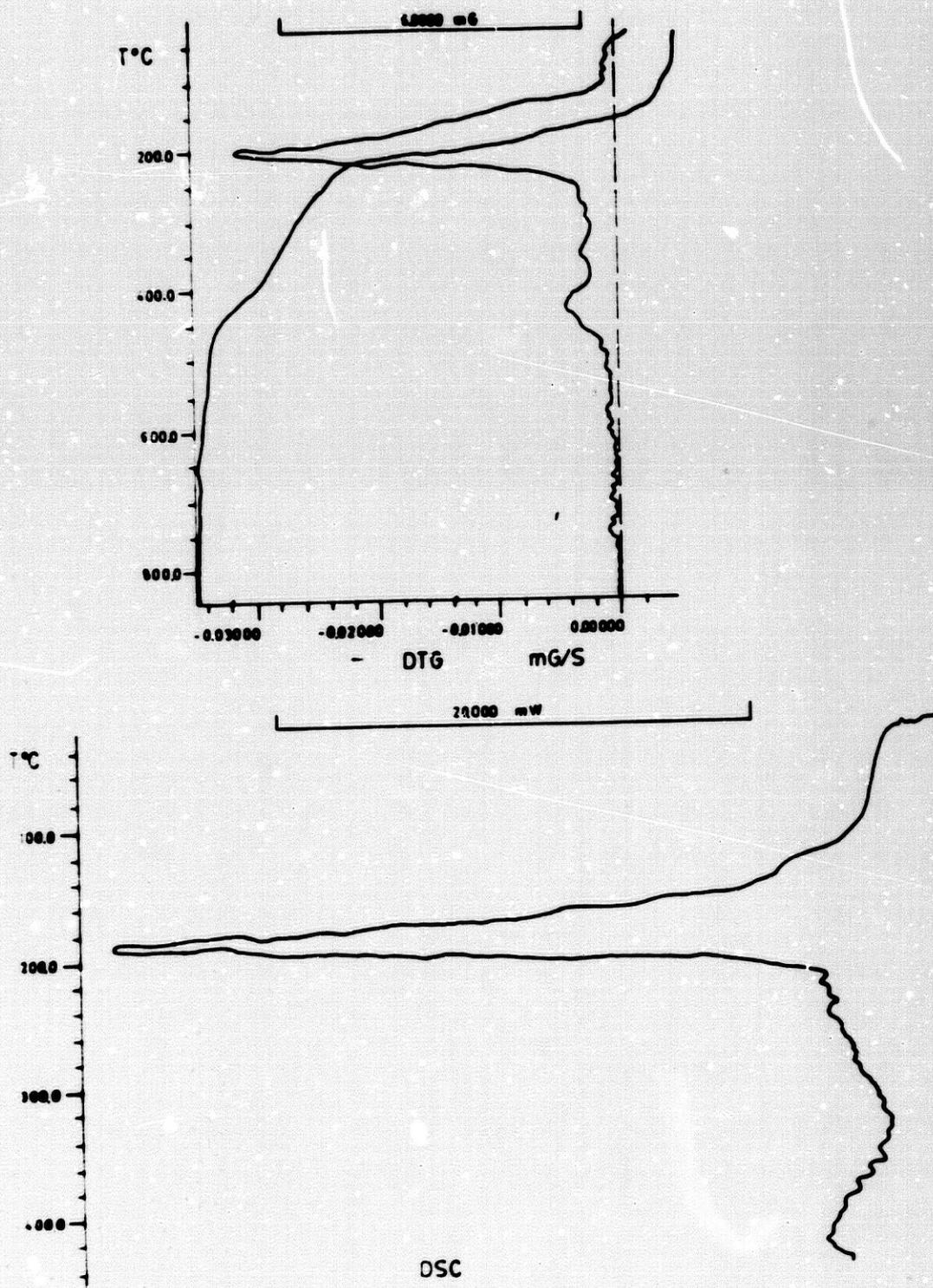
DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO MMS

Fig. nº 39



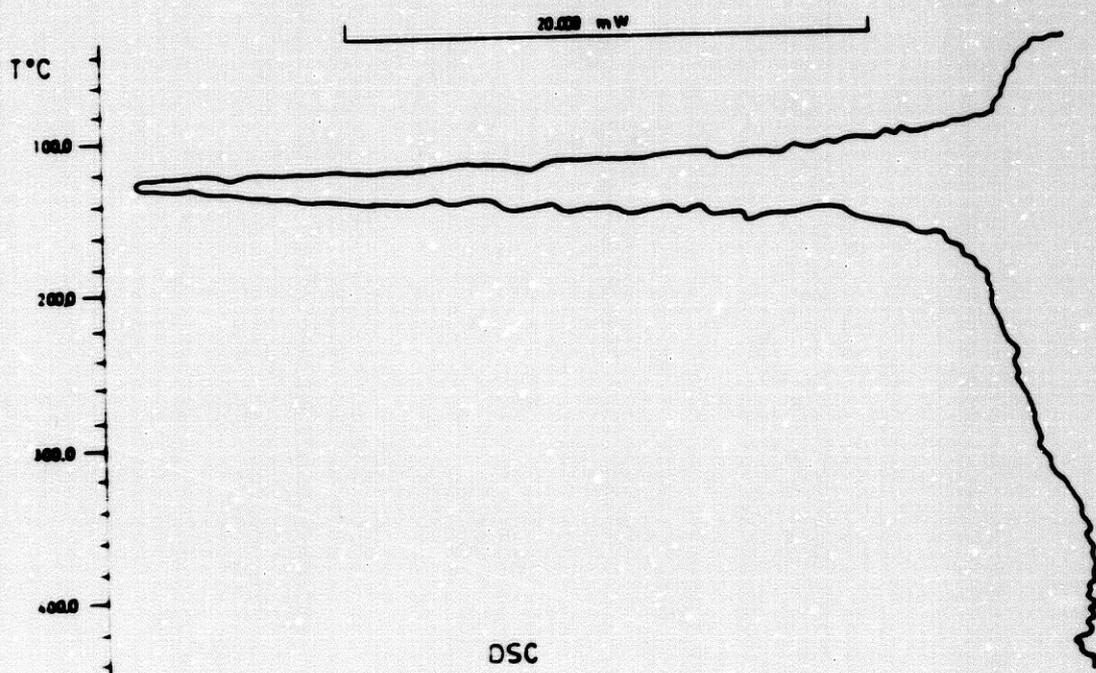
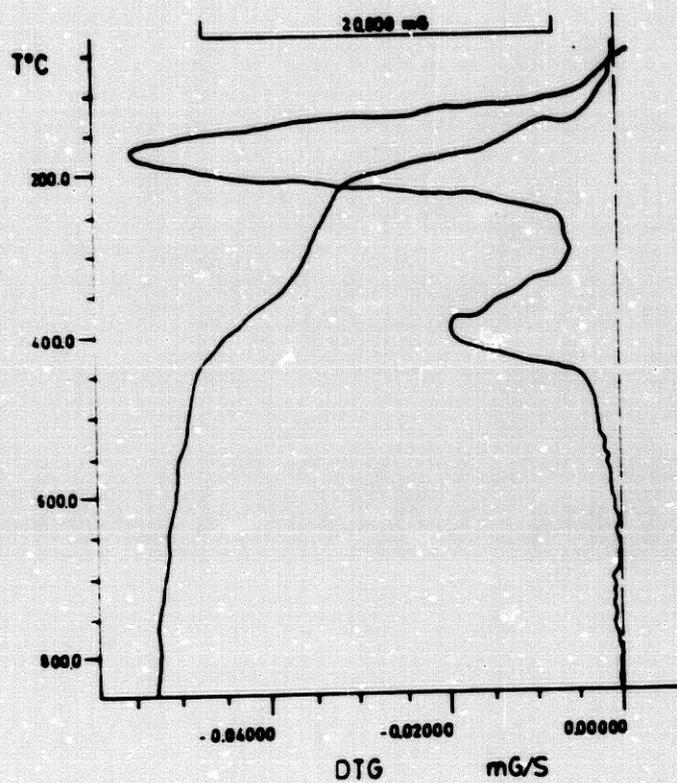
DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO CPA

Fig. nº 40



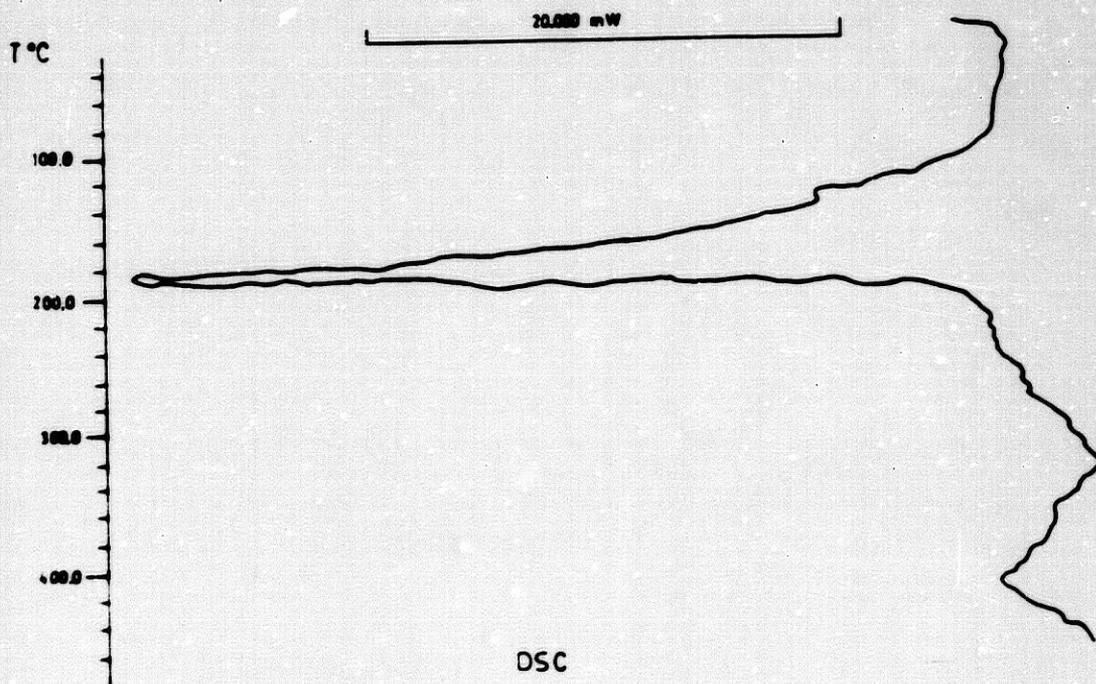
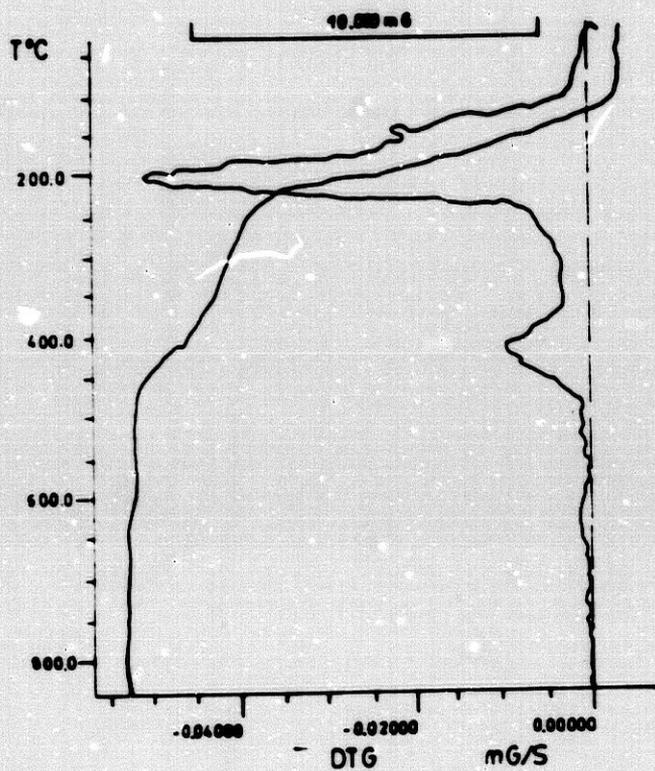
DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO JLBS

Fig. nº 41



DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO JNS

Fig. nº 42



DSC

DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO 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° C, 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

<u>Muestra</u>	<u>% Estruvita</u>	<u>% Materia inerte</u>
- 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

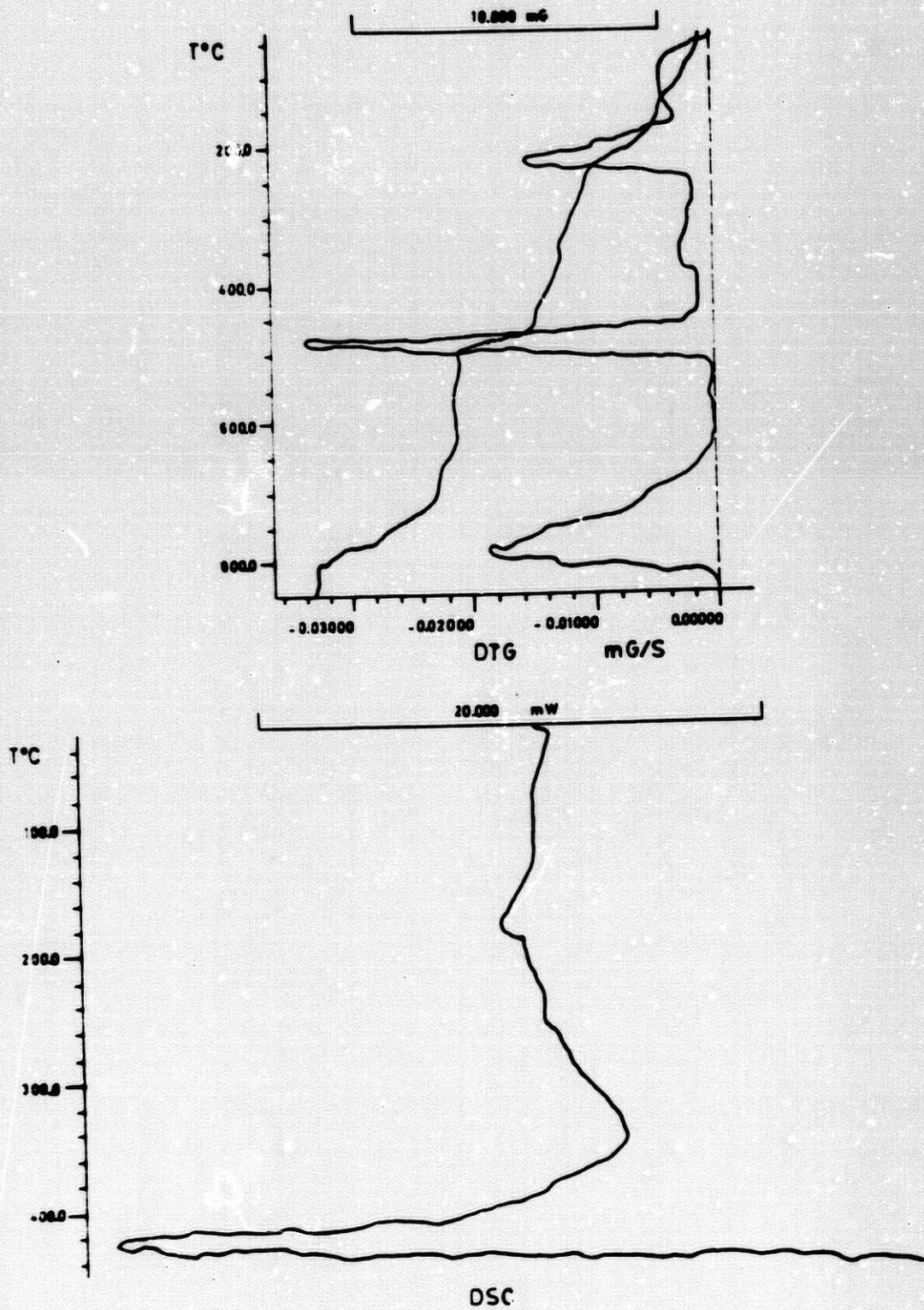
En las figuras n^{os} 43 a 50 se recogen los diagramas termoanalíticos de los cálculos correspondientes a los pacientes FGP, MSJ, AML, RRR, MCFC, JSV, IVR y MCC, respectivamente. Cada uno de estos diagramas muestra claramente la presencia de oxalatos, dado que aparecen todos los efectos descritos anteriormente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

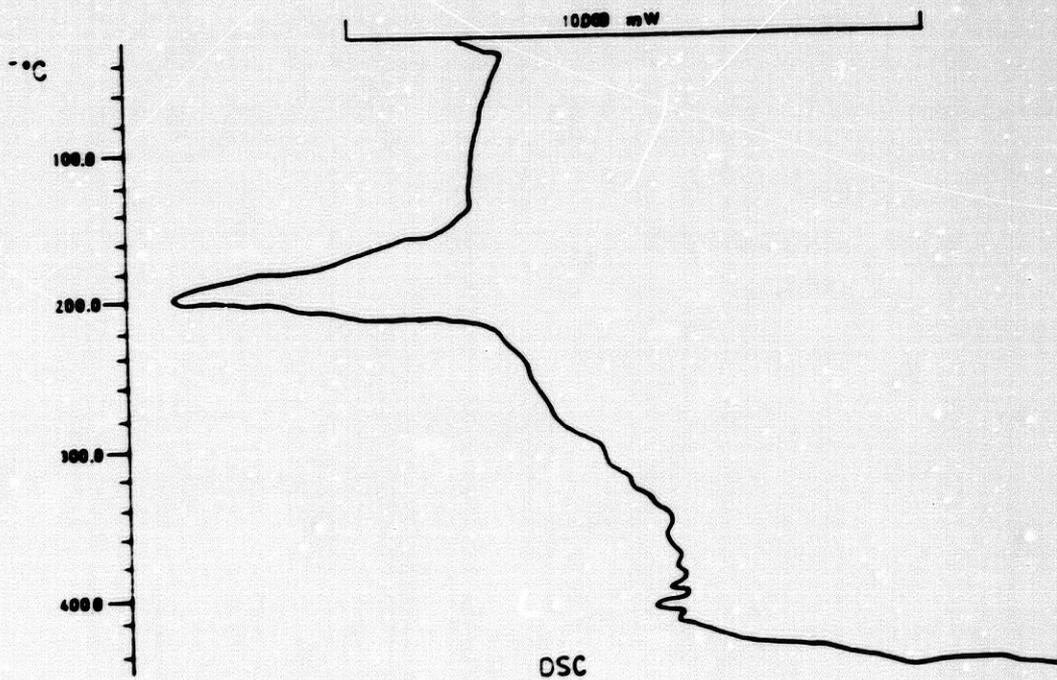
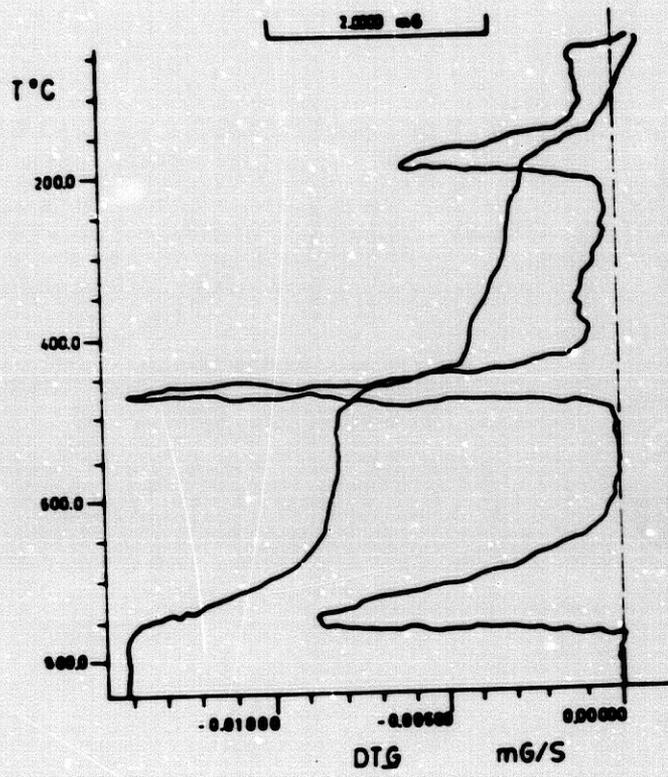
En la tabla XII, se recogen los datos correspondientes a estos cálculos.

Fig. nº 43



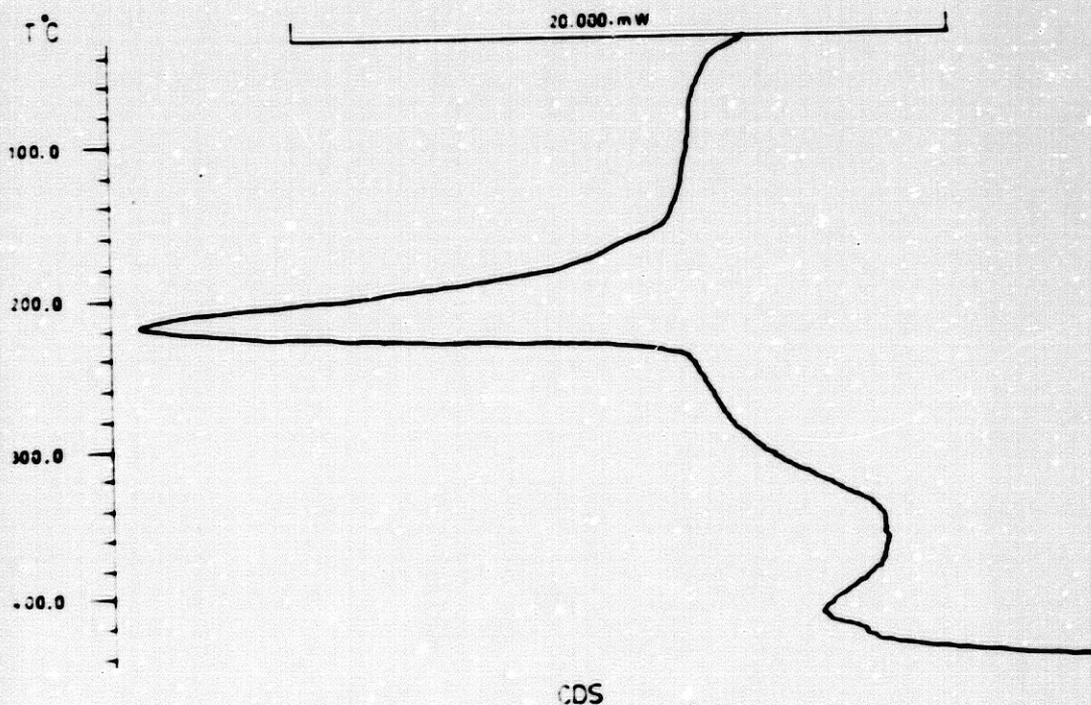
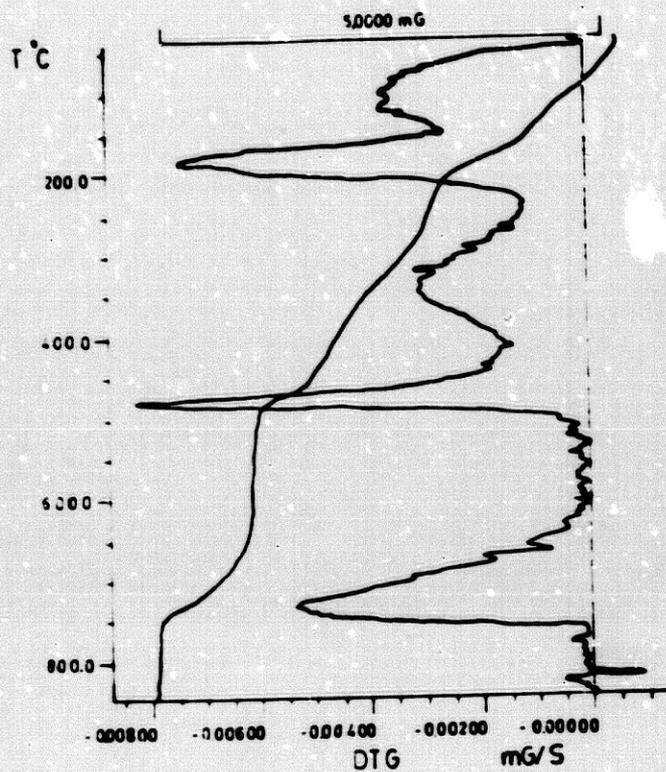
DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO FGP

Fig. nº 44



DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO MSJ

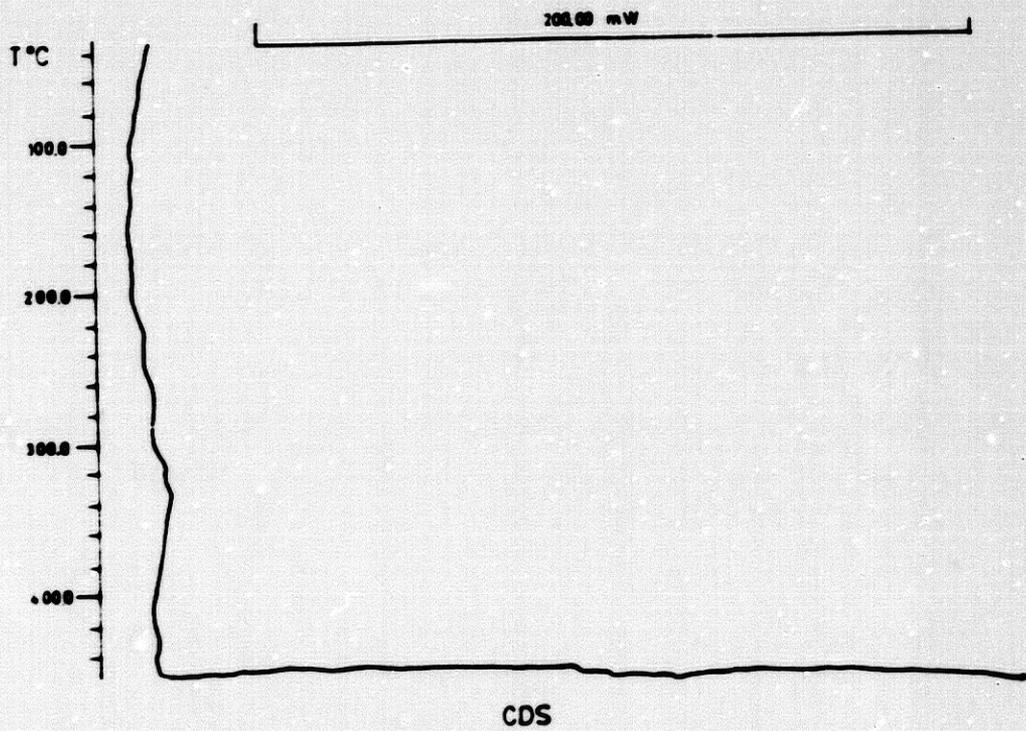
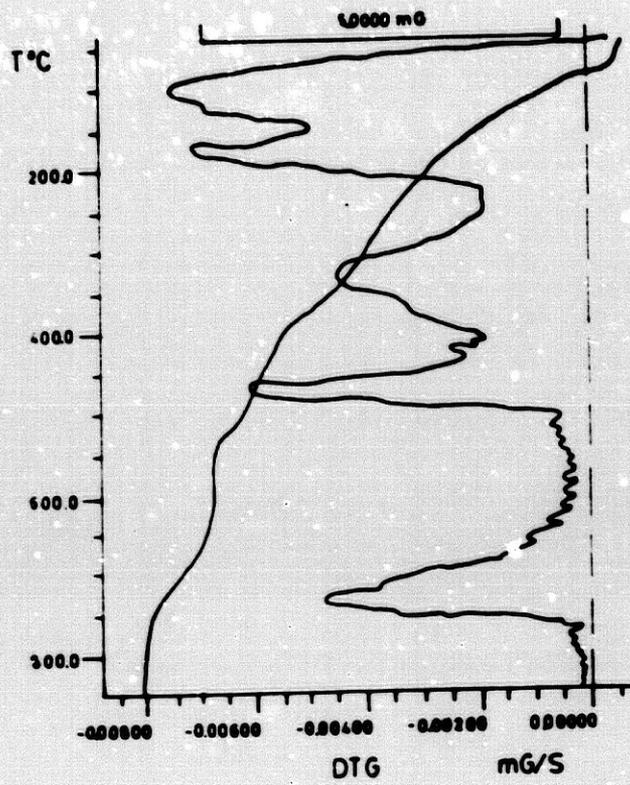
Fig. nº 45



CDS

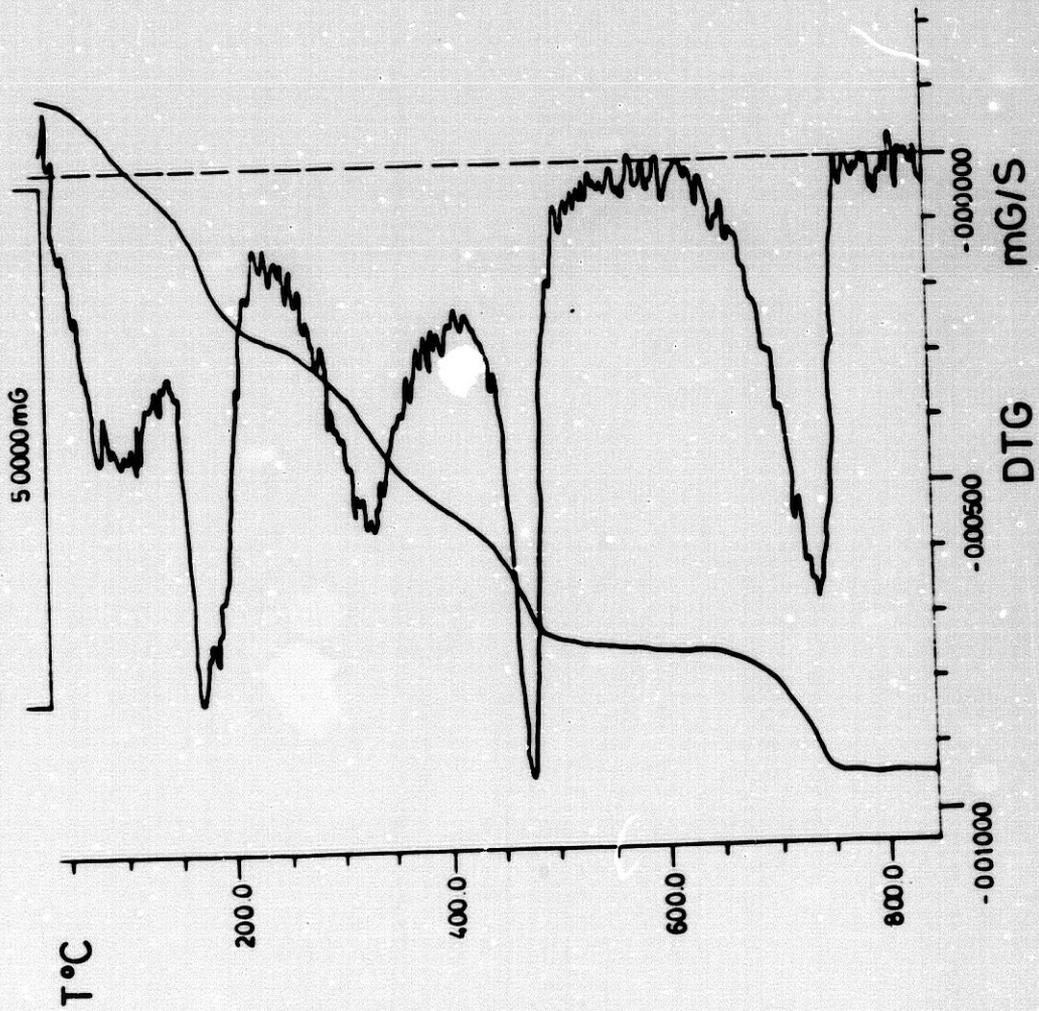
DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO AML

Fig. nº 46



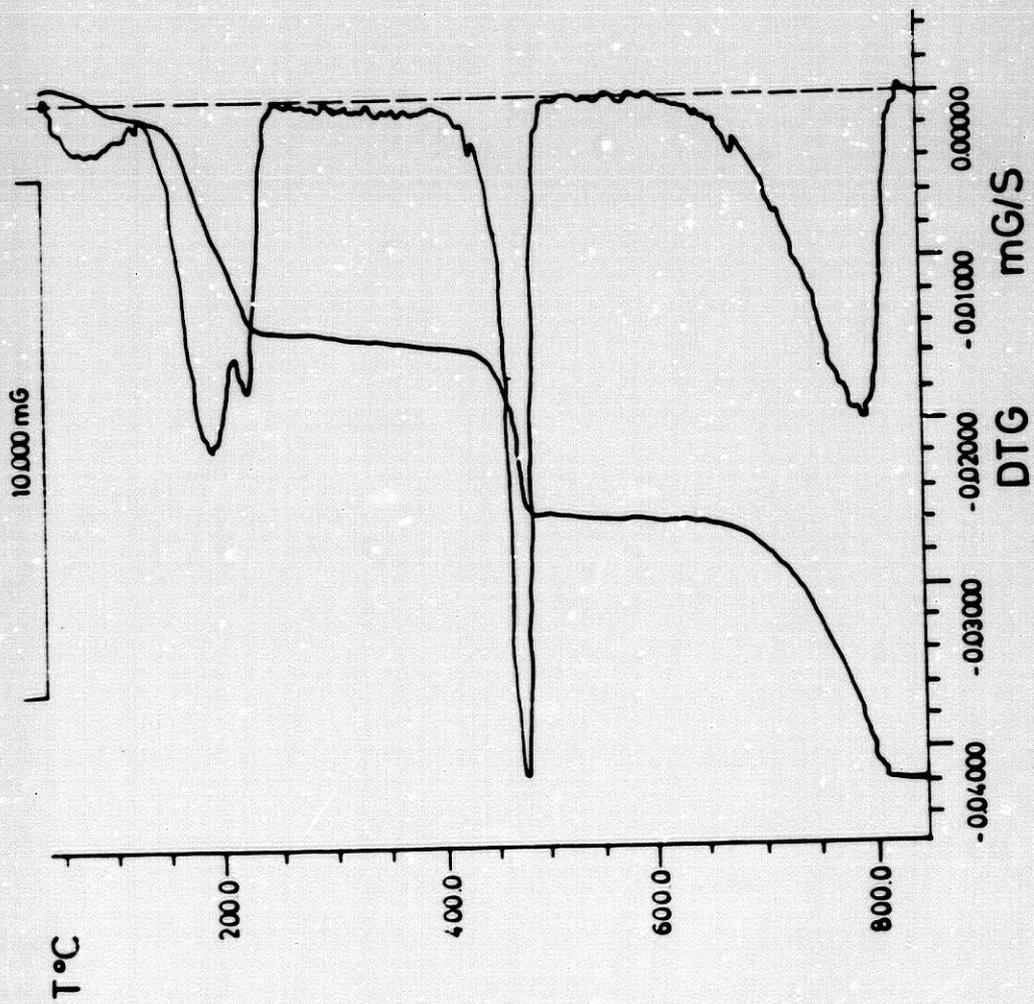
DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO RRR

Fig. nº 47



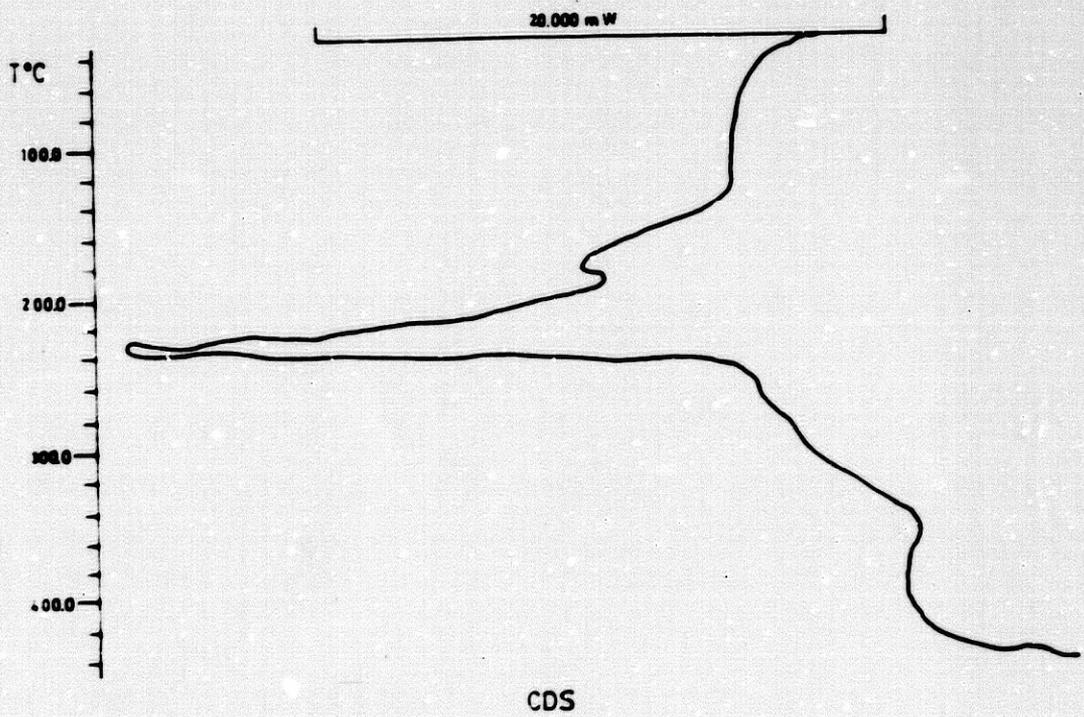
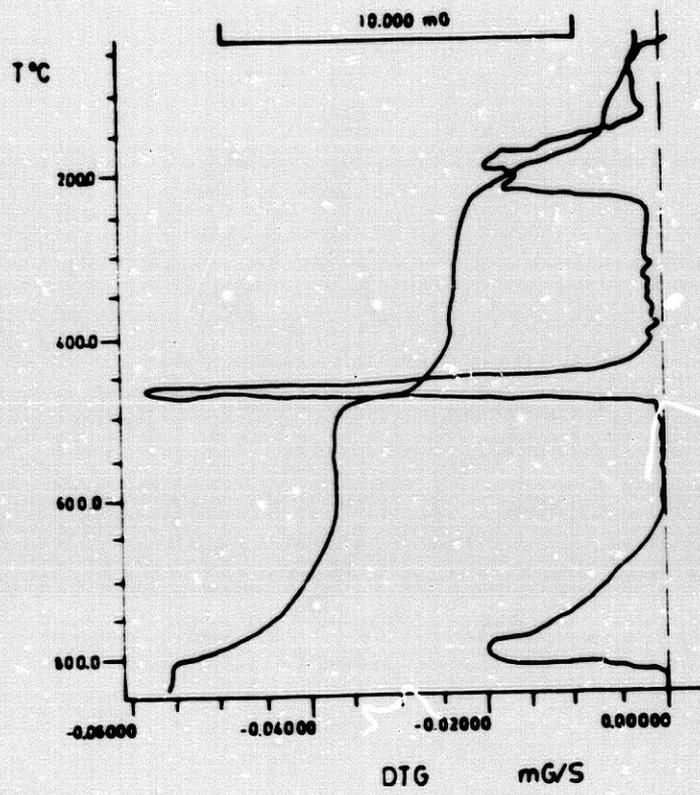
DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO MCFC

Fig. nº 48



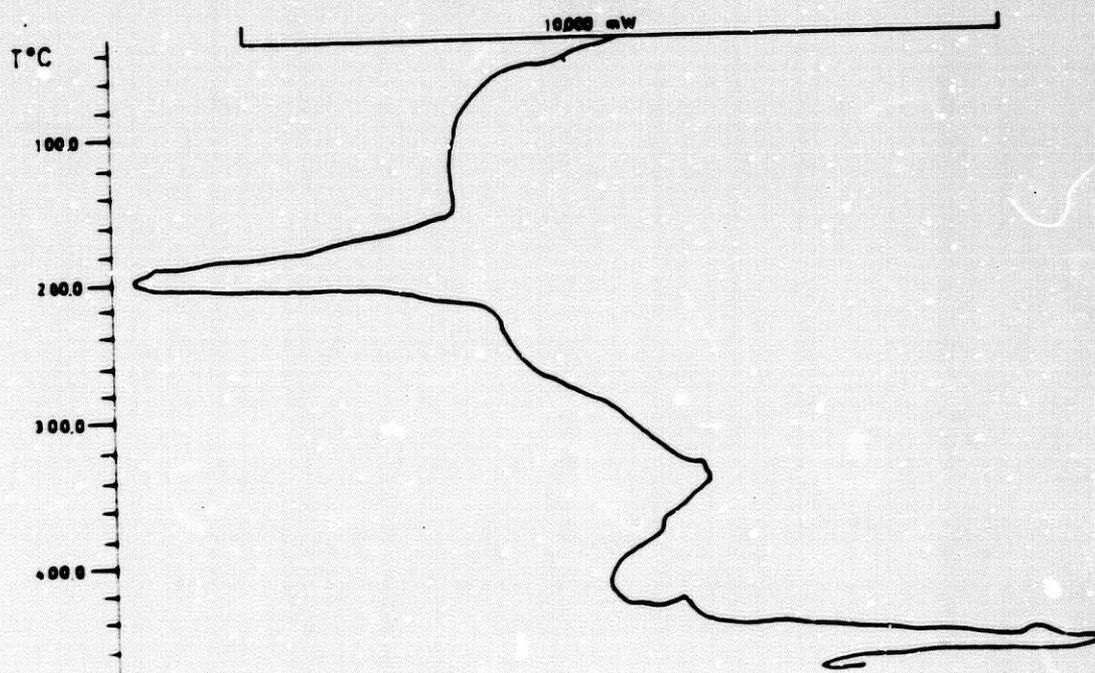
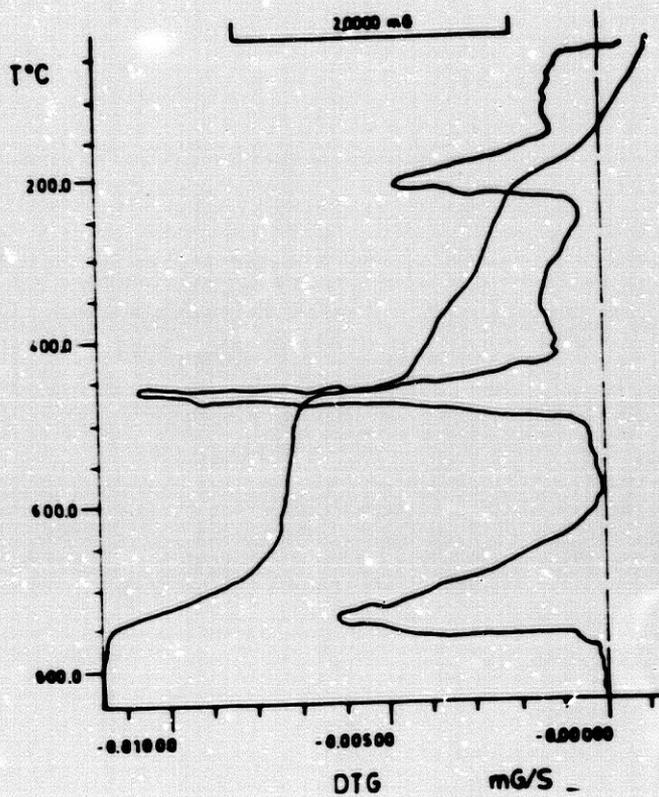
DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO JSV

Fig. nº 49



DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO IVR

Fig. nº 50



CDS

DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO MCC

TABLA XII

CONTENIDO DE OXALATO, AGUA Y MATERIA INERTE

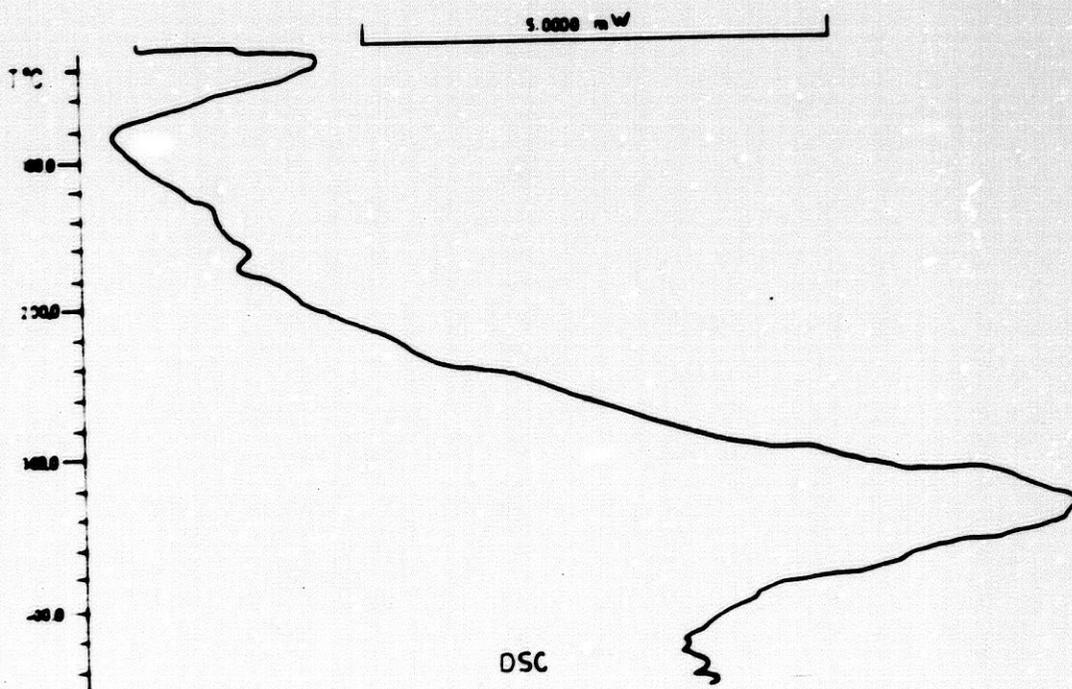
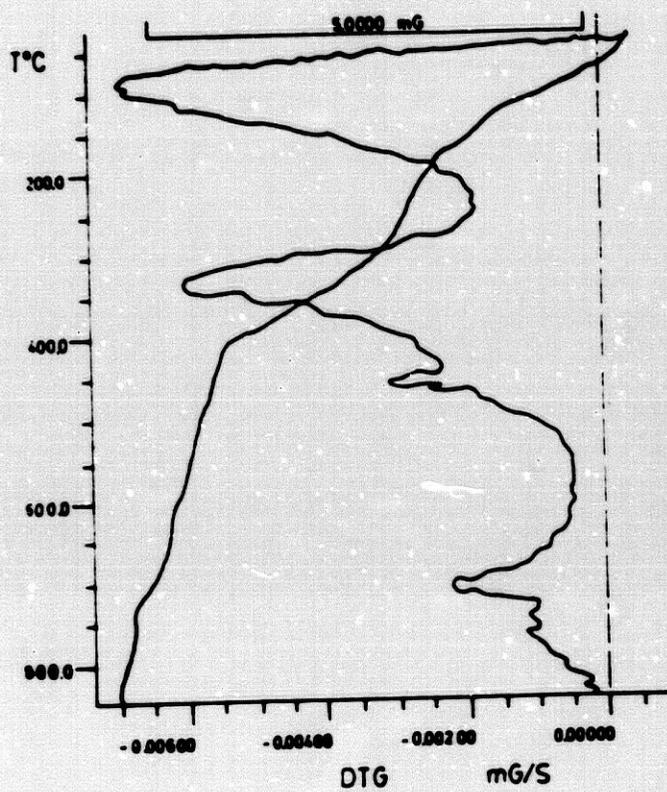
Muestra	% Oxalato	% Agua	% Materia inerte
- FGP	34,4	10,4	55,6
- MSJ	55,3	12,3	32,4
- AML	14,8	10,2	75,0
- RRR	12,8	14,2	73,0
- MCFC	14,3	9,2	76,5
- JSV	73,3	17,7	3,1
- IVR	65,5	17,7	16,8
- MCC	34,9	9,4	55,7

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° C, 340° C y 700° C. 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° C 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.

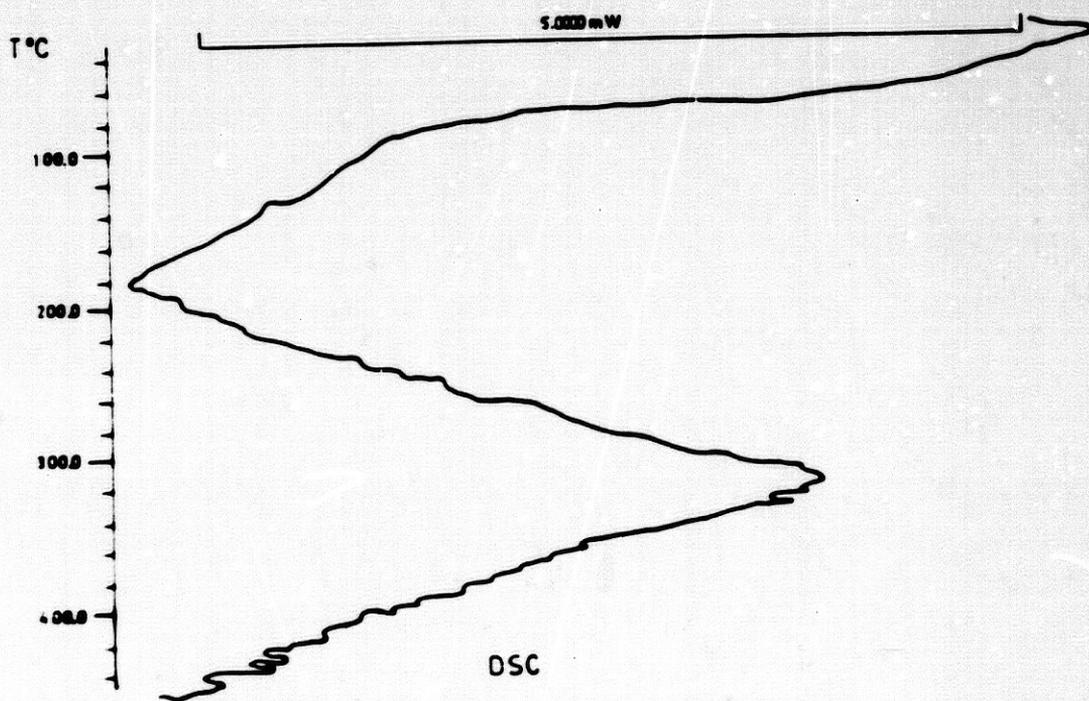
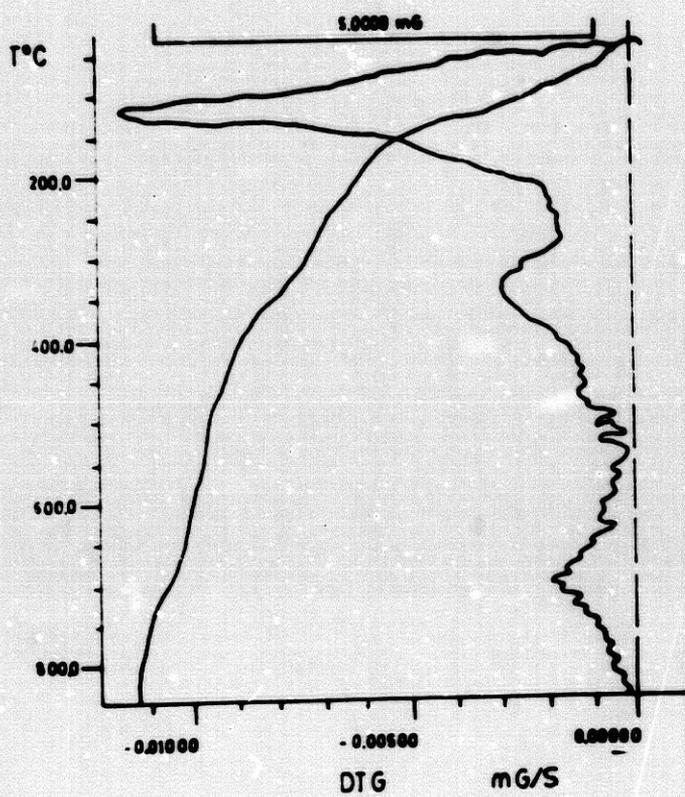
En la figura n^o 54 se han recogido los dia -

Fig. nº 51



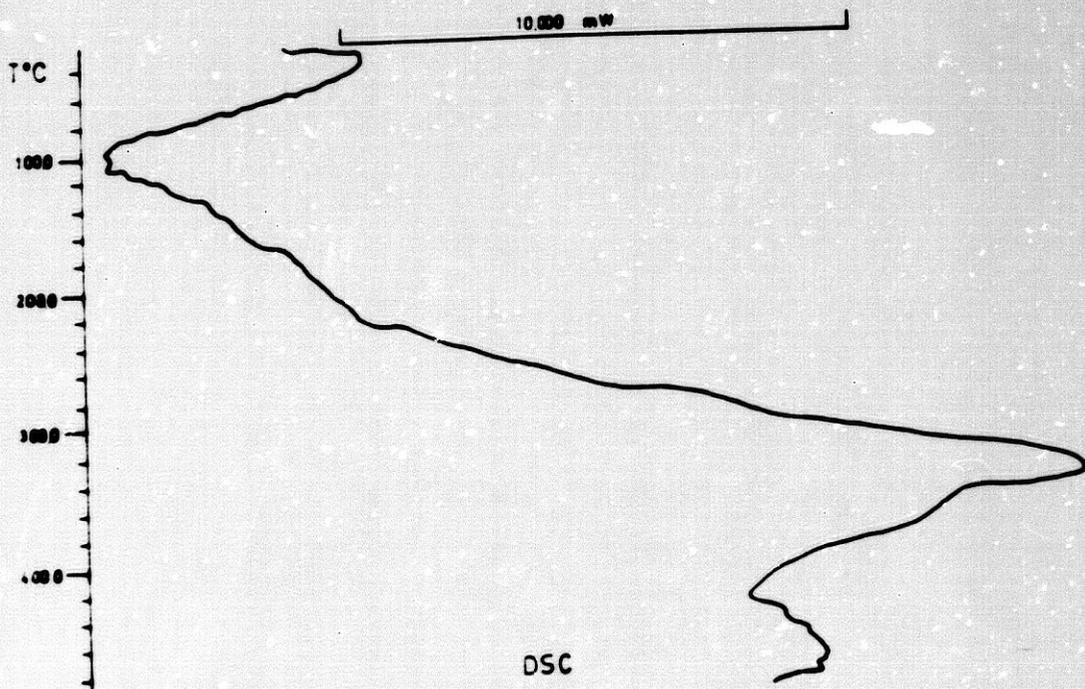
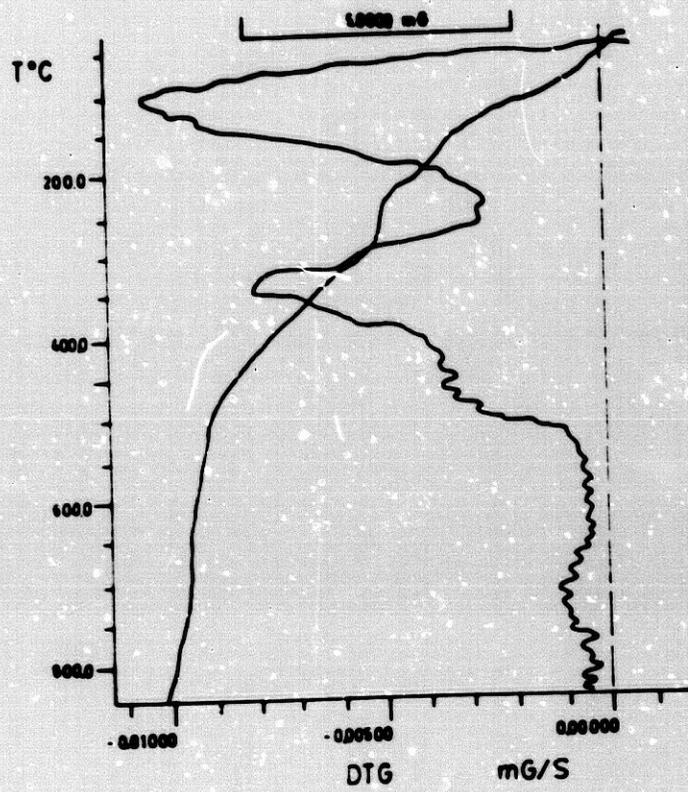
DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO JLMM

Fig. nº 52



DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO LGG

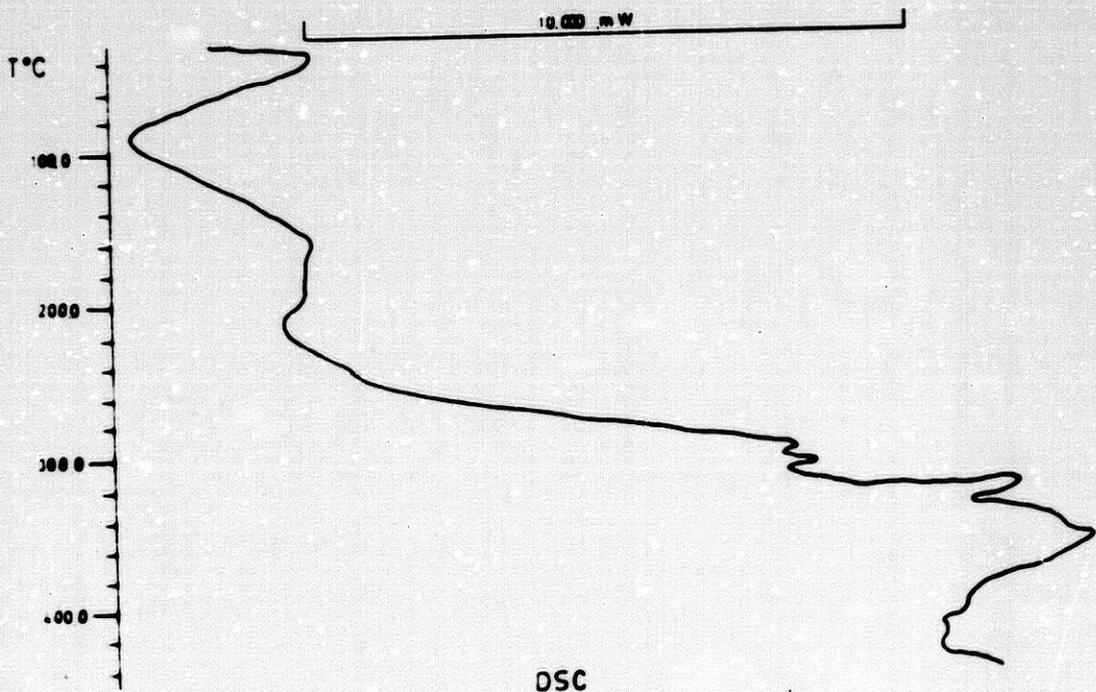
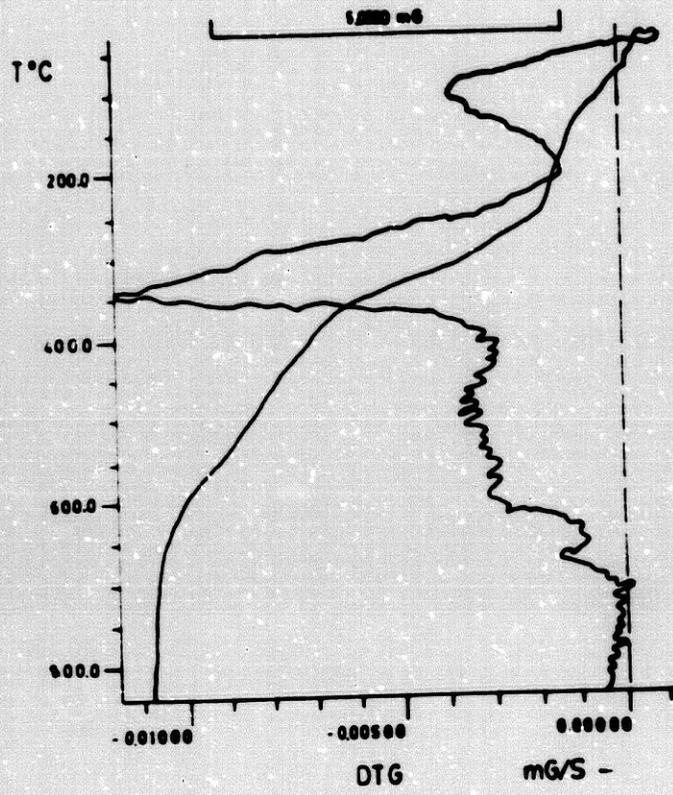
Fig. nº 53



DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO JLF

gramas de T.G., D.T.G. y C.D.S. correspondientes al --
cálculo del paciente DSS. Al igual que en los tres ca-
sos 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 oxa-
latos, predominando algún tipo de urato hidratado como
componente no inerte, posiblemente ácido úrico dihidra-
to.

Fig. nº 54



DSC

DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO DSS

IV-4.COMPLEMENTES CISTINICOS

IV-4. COMPONENTES DE CISTINA EN LOS CALCULOS GENITO-U- RINARIOS.

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.



FOTOGRAFIA Nº 50.

Aspecto macroscópico de cálculo de cistina -
coraliforme.



FOTOGRAFIA N° 51.

Aspecto macroscópico del cálculo oval de cis
tina. Destaca su aspecto cereo y su color amarillo.

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

los cálculos vesicales de gran volúmen. 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 "cereo", y al corte su interior es compacto con colores semejantes.

Al Análisis Optico Diferencial, sus cristales son incoloros o blanco-grisáceos con forma de prismas hexagonales cortos, muchas veces distorsionados, o con forma de tablonos. 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.



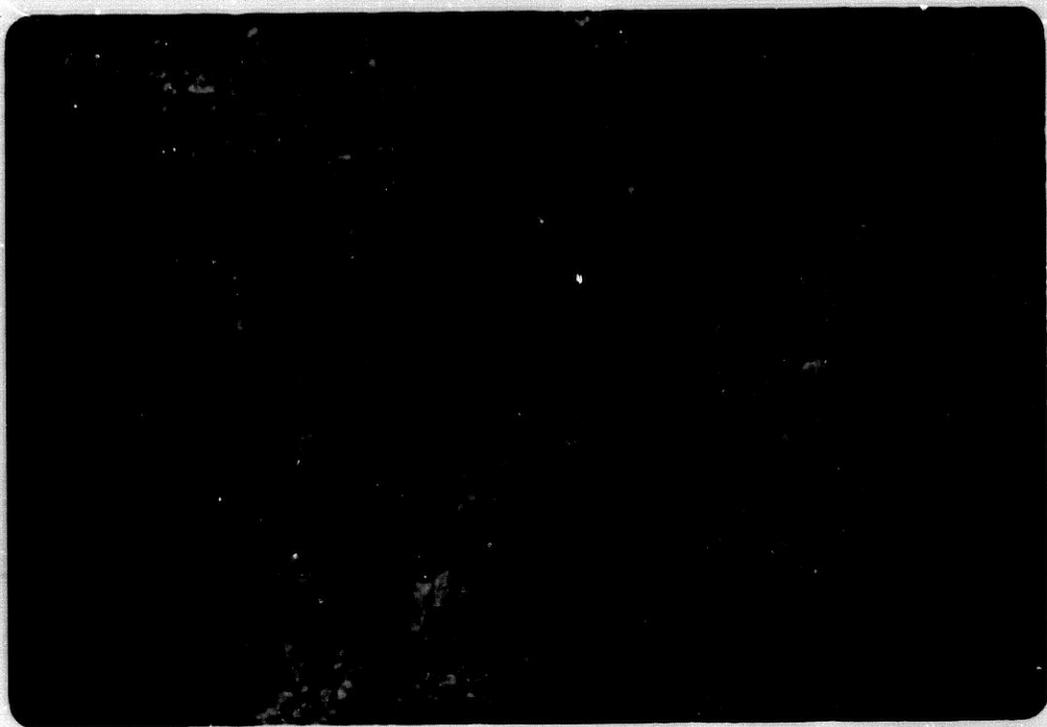
FOTOGRAFIA N° 52.

Cristal de cistina. Nicolés cruzados. 120 X.

Su figura de interferencia es la de los cristales 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 más pequeños, casi siempre de hábito prismático (tablones) y mal acoplados, de manera que dejan entre sí muchas oquedades. Fotografía nº 53. .



FOTOGRAFIA Nº 53.

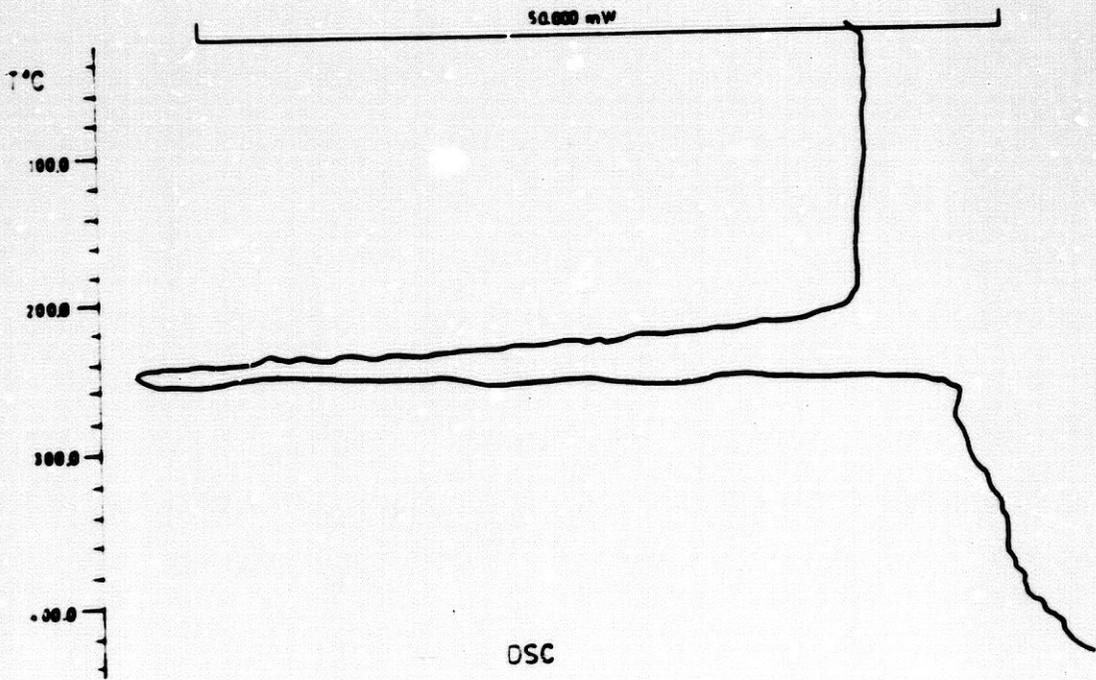
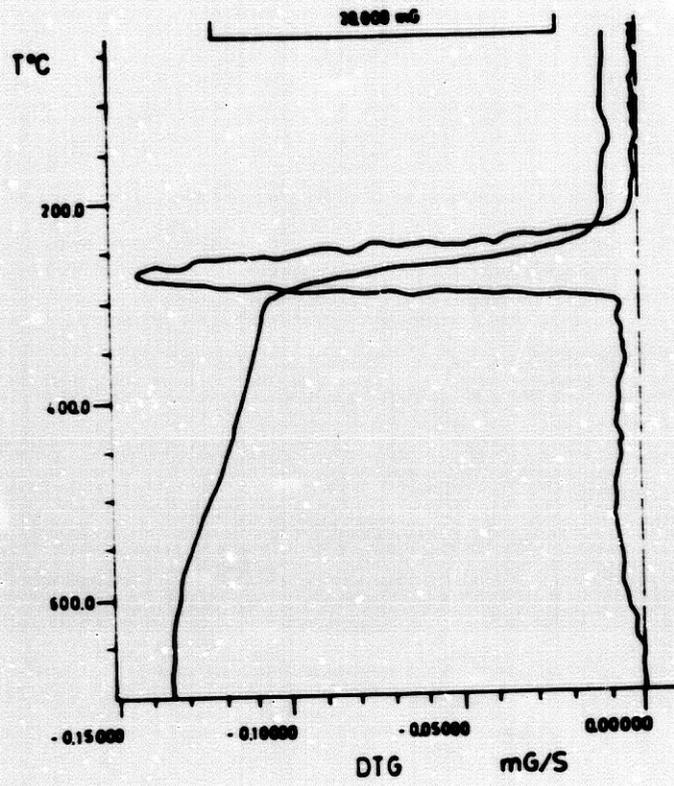
Lámina delgada correspondiente a un cálculo-
de cistina donde se aprecian cristales de hábito pris-
mático mal acoplados.

IV-4, 2. METODOS TERMICOS.

Er 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 co
mo era de esperar.

Por otra parte, el diagrama de C.D.S. corres-
pondiente a este cálculo, presenta un fuerte efecto en
dotérmico centrado a 242º C, característica de esta -
sustancia.

Fig. nº 55



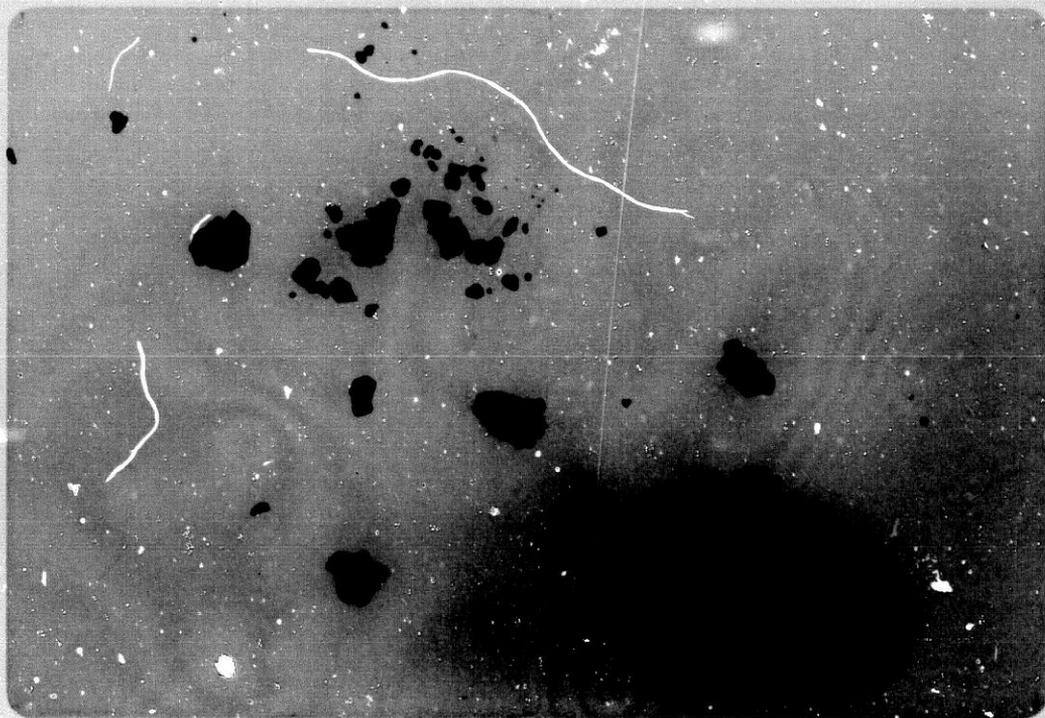
DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO JMM

IV-5.0 TROS COMPONENTES

IV-5. OTROS COMPONENTES INTEGRANTES DE LOS CALCULOS GENITO-URINARIOS.

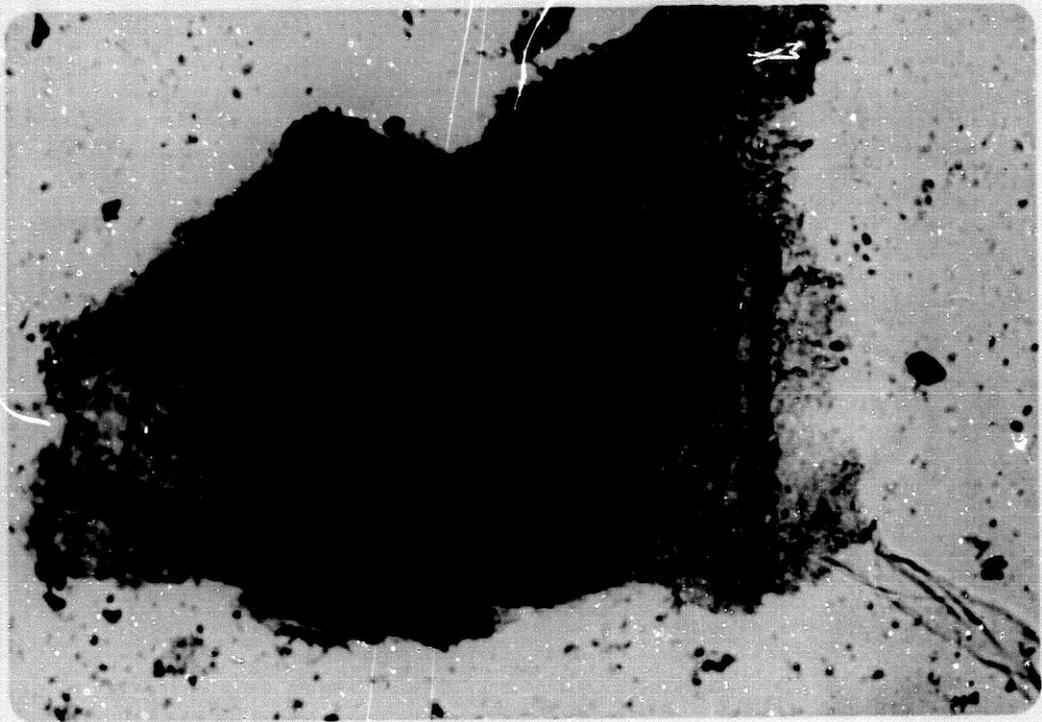
IV-5, 1. La existencia de bilirrubinato cálcico, constituyendo la periferia de un cálculo urinario, se considera un hallazgo excepcional, siendo la primera descripción la realizada por RODRIGUEZ REBOLLO, T. et al. (1985). HERRING, L.C. (1962), en su serie de 10.000 -- cálculos sólo encontró seis cálculos 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.



FOTOGRAFIA N° 54.

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



FOTOGRAFIA Nº 55.

Cristal de bilirrubina al Análisis Óptico Di
ferencial. Nicolés paralelos. 160 X.

Normalmente estos granos son opacos y algu -
nos presentan manchas birrefringentes, lo que probableme

mente 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 (RODRIGUEZ REBOLLO, T. et al., 1985) o bien presentarse como cristal único.

IV-5, 2. METODOS TERMICOS.

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° C y 600° C.

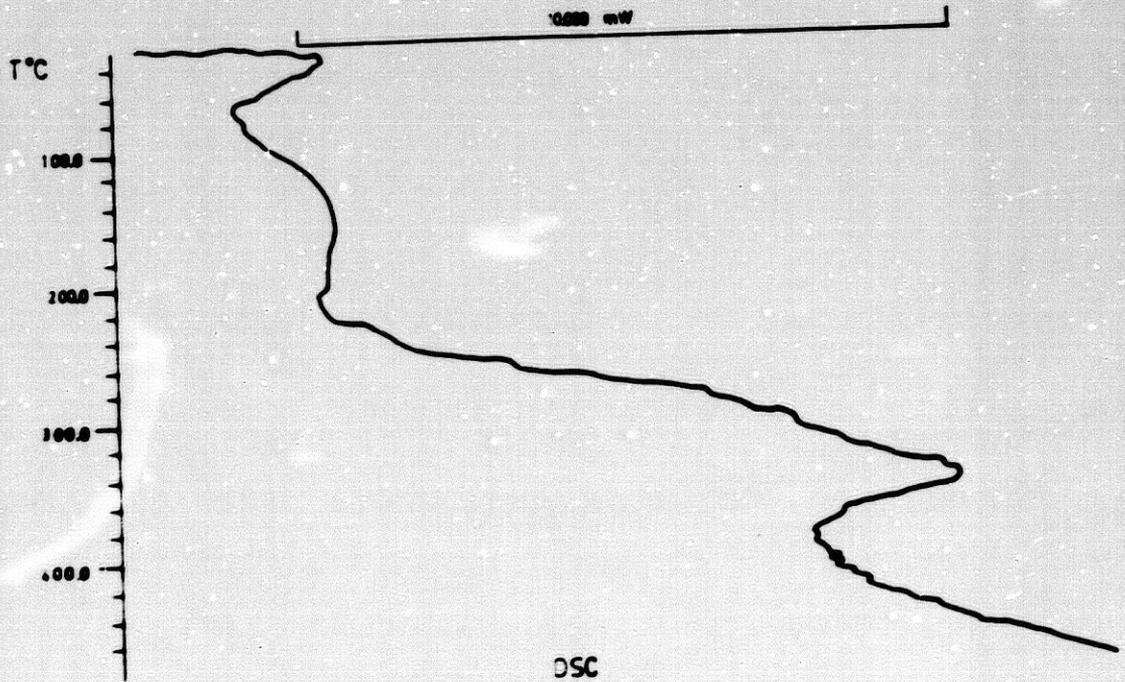
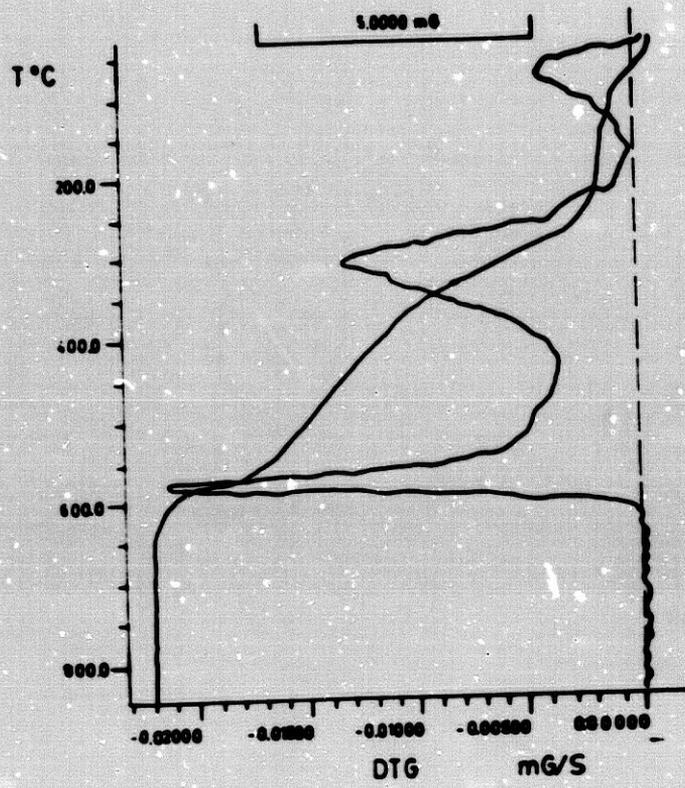
El bajo contenido en residuo del primero de los cálculos y la ausencia de aquel en el cálculo del paciente JAM, nos inducen a pensar en que dichos cálculos presentan en su composición algún componente orgánico. Entre éstos, además del ácido úrico, el colesterol y la bilirrubina son dos compuestos que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

sentarse formando parte de cálculos renales.

En la revisión bibliográfica efectuada, podemos encontrar el diagrama de T.G. del colesterol (CURNI 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.

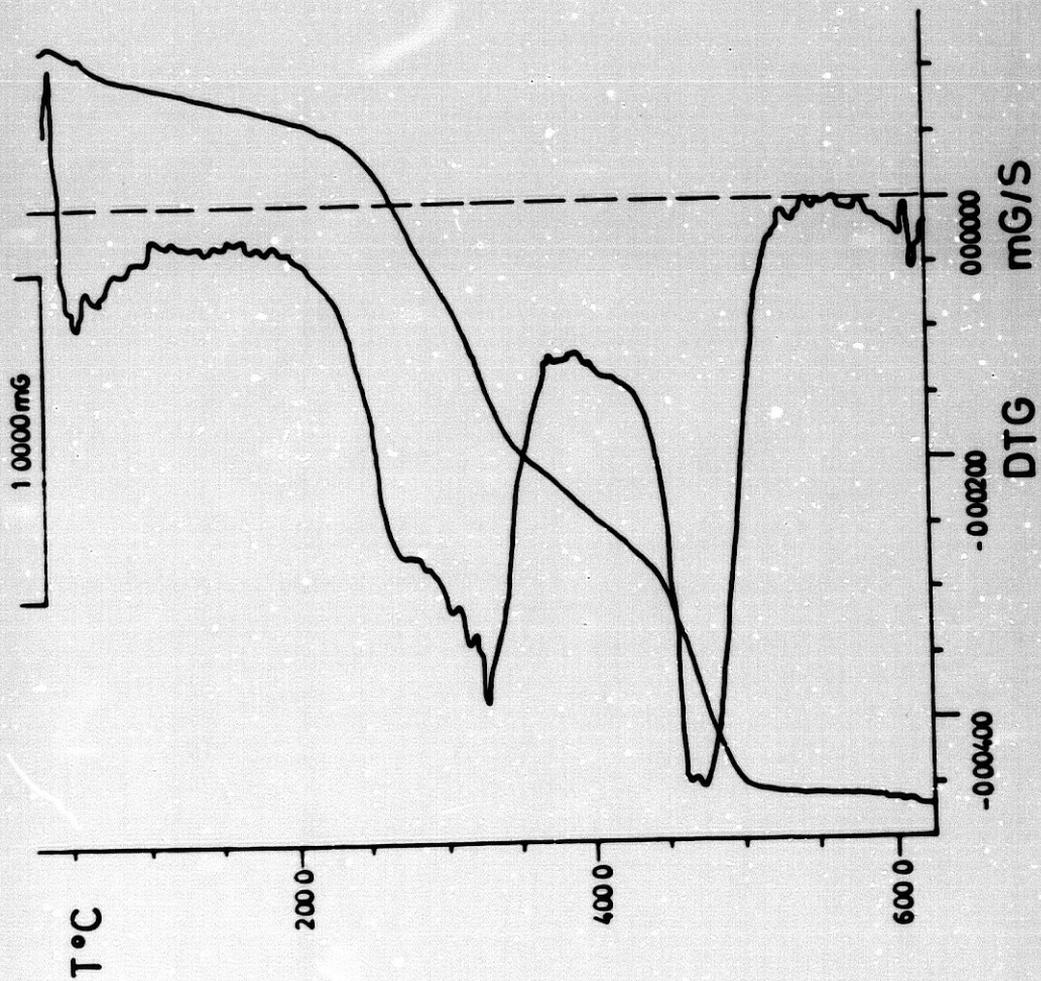
Al comparar ambos termogramas, con los correspondientes de los cálculos renales DSS(a) y JAM, puede observarse la gran similitud entre los mismos, pudiéndose afirmar que ambos cálculos están en su mayor parte constituidos por bilirrubina. No obstante en el cálculo renal del paciente DSS (a), la bilirrubina 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



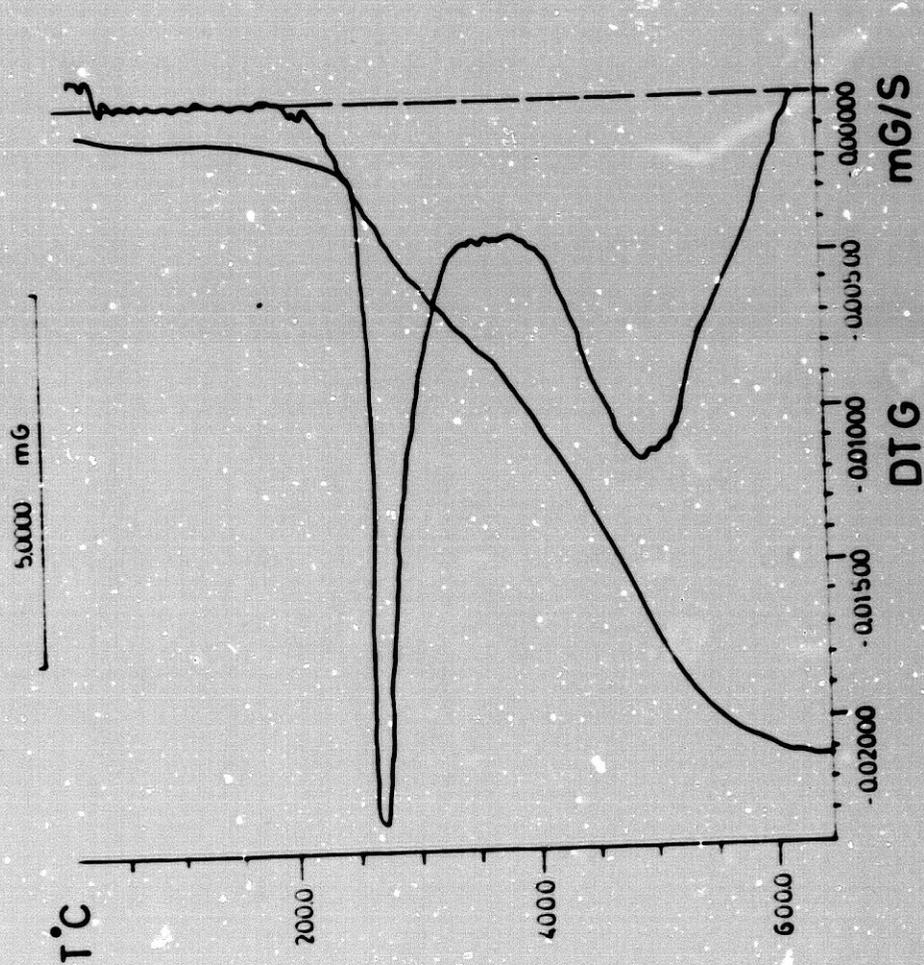
DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO DSS (a)

Fig. nº 57



DIAGRAMAS TERMICOS DEL CALCULO JAM

Fig. nº 58



DIAGRAMAS TERMICOS DE LA BILIRRUBINA

IV-6. ESTUDIO DE LOS RESIDUOS

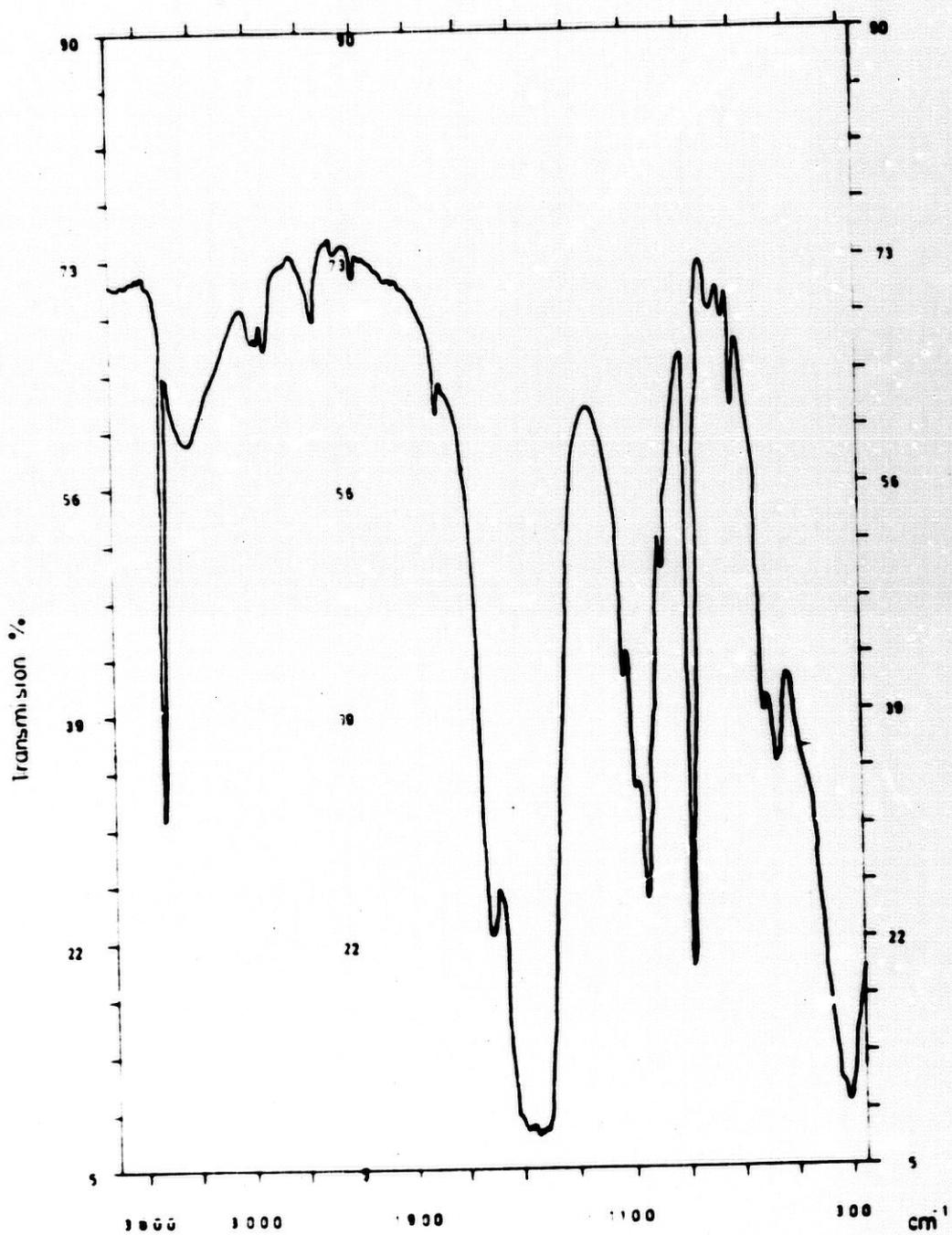
Hemos visto como en la inmensa mayoría de -- los casos, salvo en aquellos cálculos constituidos por componentes íntegramente orgánicos, queda un residuo - térmico, que c bien no se ha afectado por dicho trata- miento o es el producto de la acción del calentamiento por descomposición de un compuesto primitivo. 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 infrarro- jos 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 CCM, 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 composi - ción es algo distinta pues presentan asimismo ácido ú-

Fig. nº 59



DIAGRAMAS DE IR DEL RESIDUO DEL CALCULO FVA

Fig. nº 60

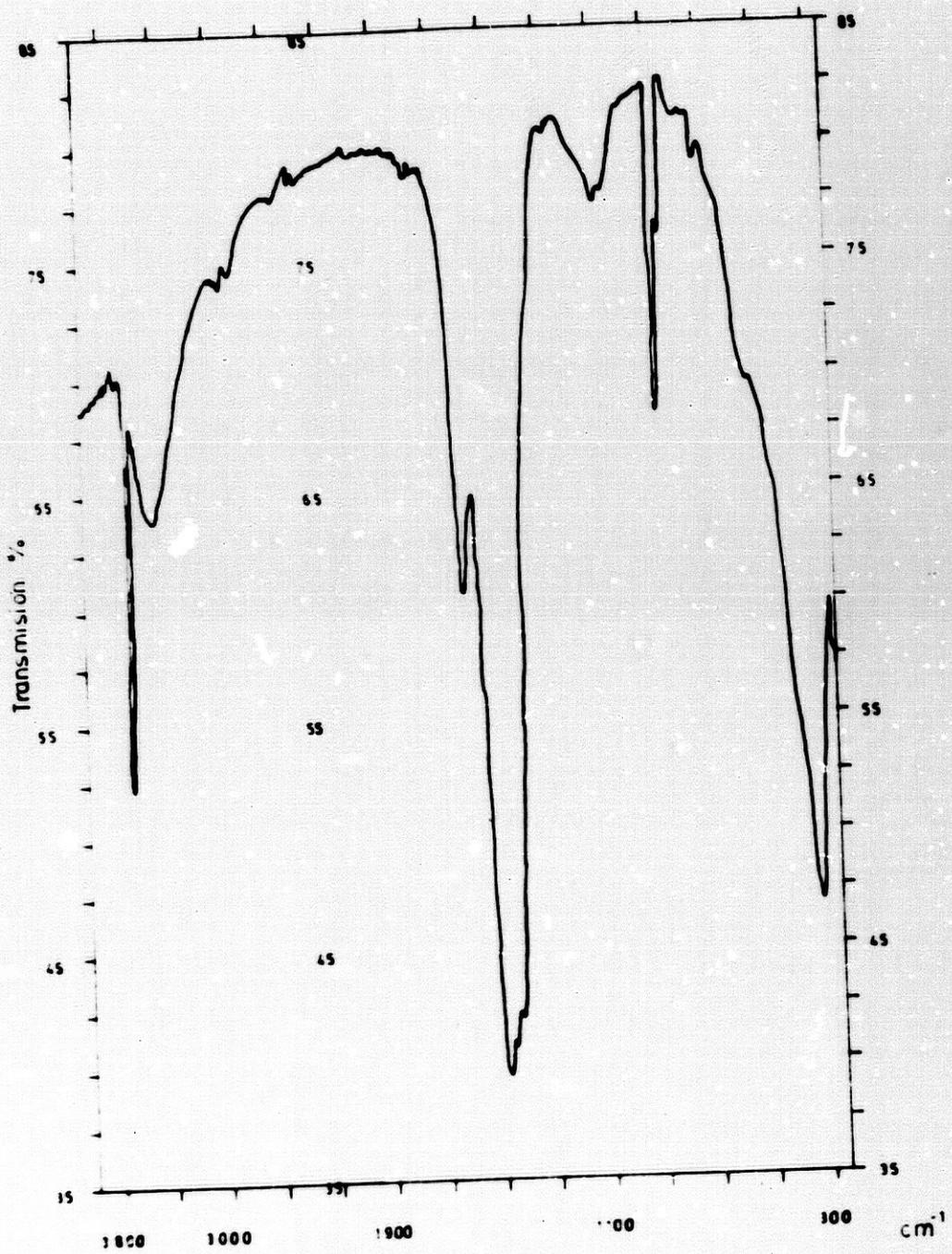


DIAGRAMA DE IR DEL RESIDUO DEL CALCULO CLM

Fig. nº 61

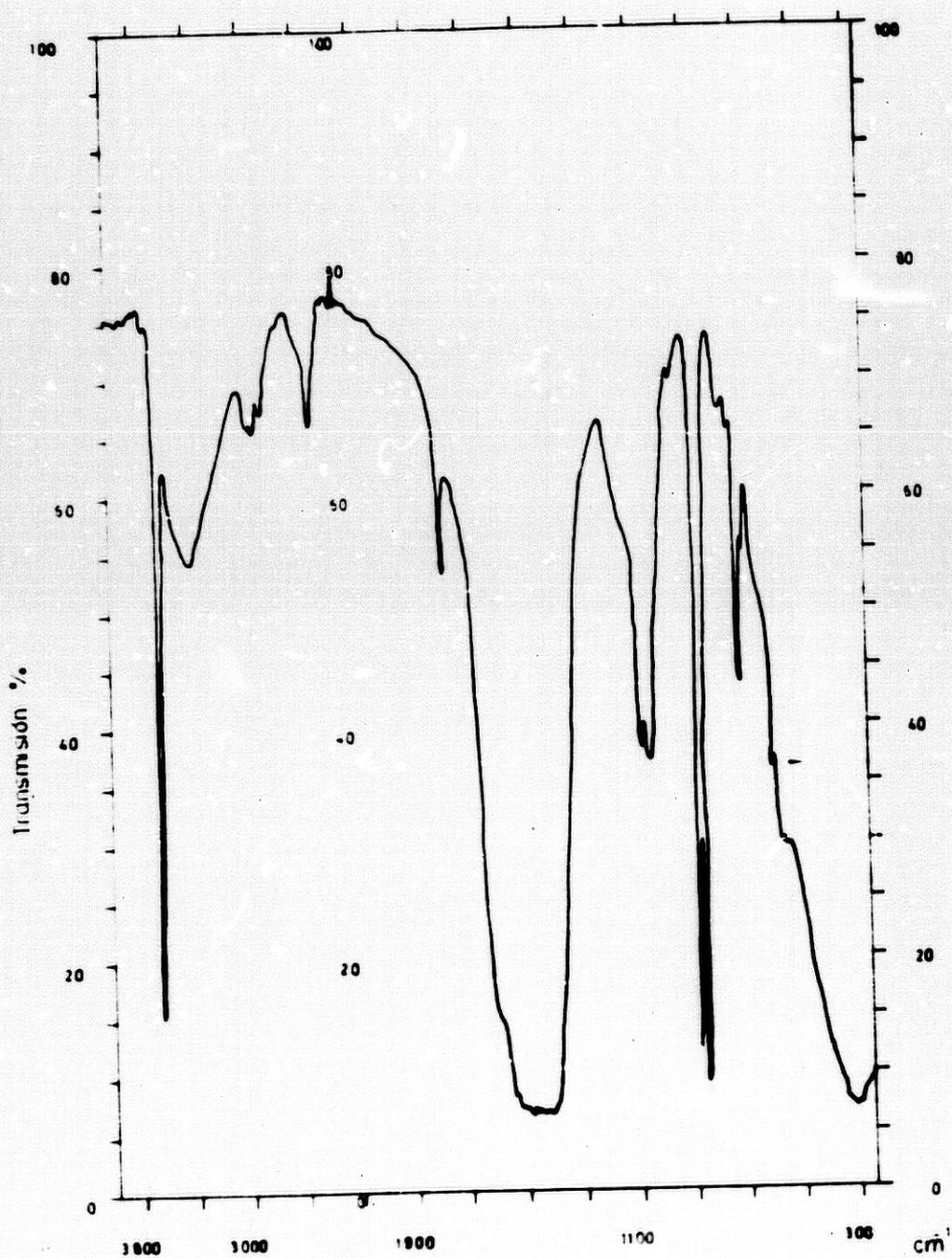


DIAGRAMA DE IR DEL RESIDUO DEL CALCULO CGM

Fig. nº 62

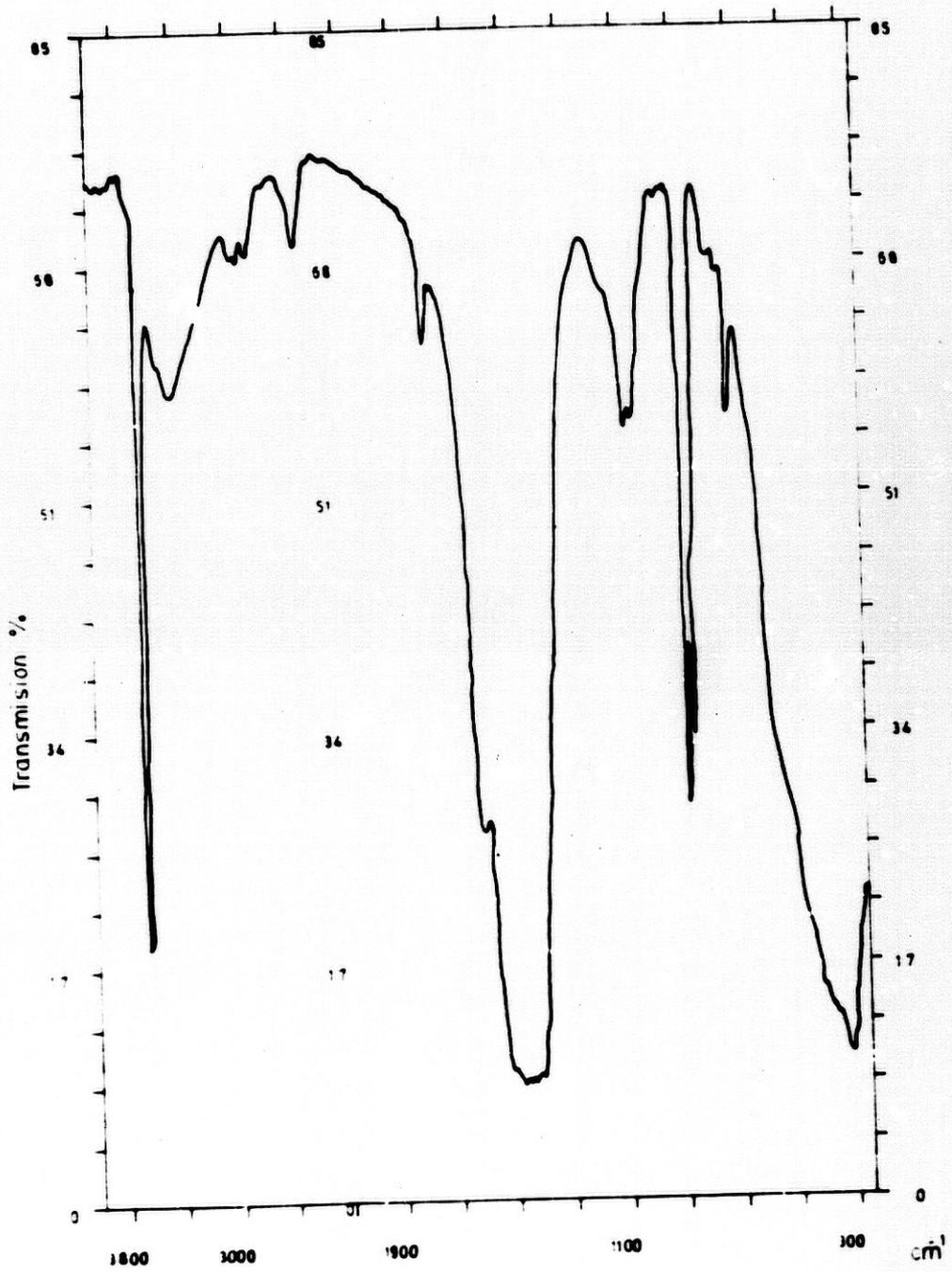


DIAGRAMA DE IR DEL RESIDUO DEL CALCULO CGR

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

En las figuras n^{os} 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 n^{os} 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 n^o 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 n^o 69, apreciamos el diagrama de IR correspondiente al residuo del cálculo-

Fig. nº 63

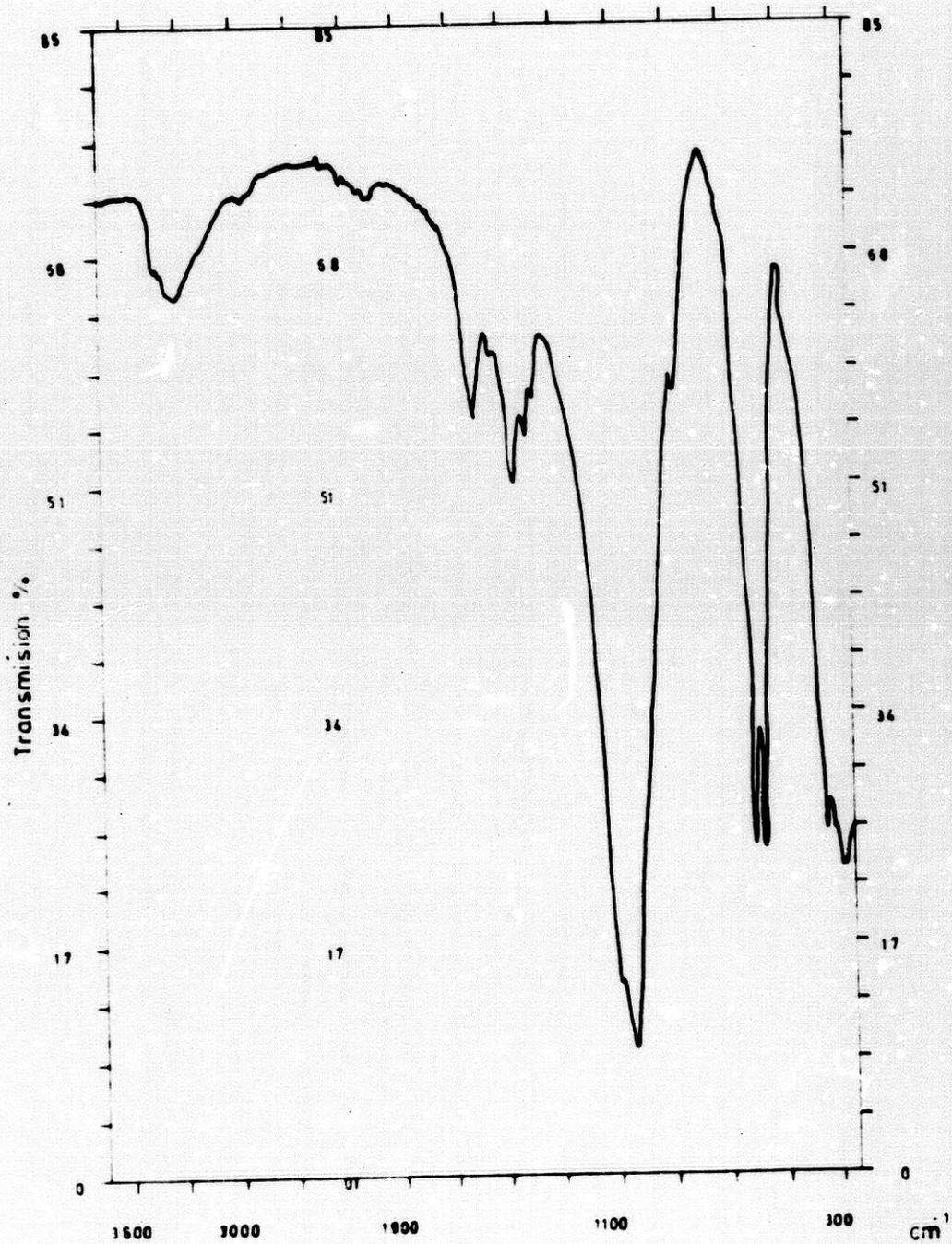


DIAGRAMA DE IR DEL RESIDUO DEL CALCULO SRDG

Fig. nº 64

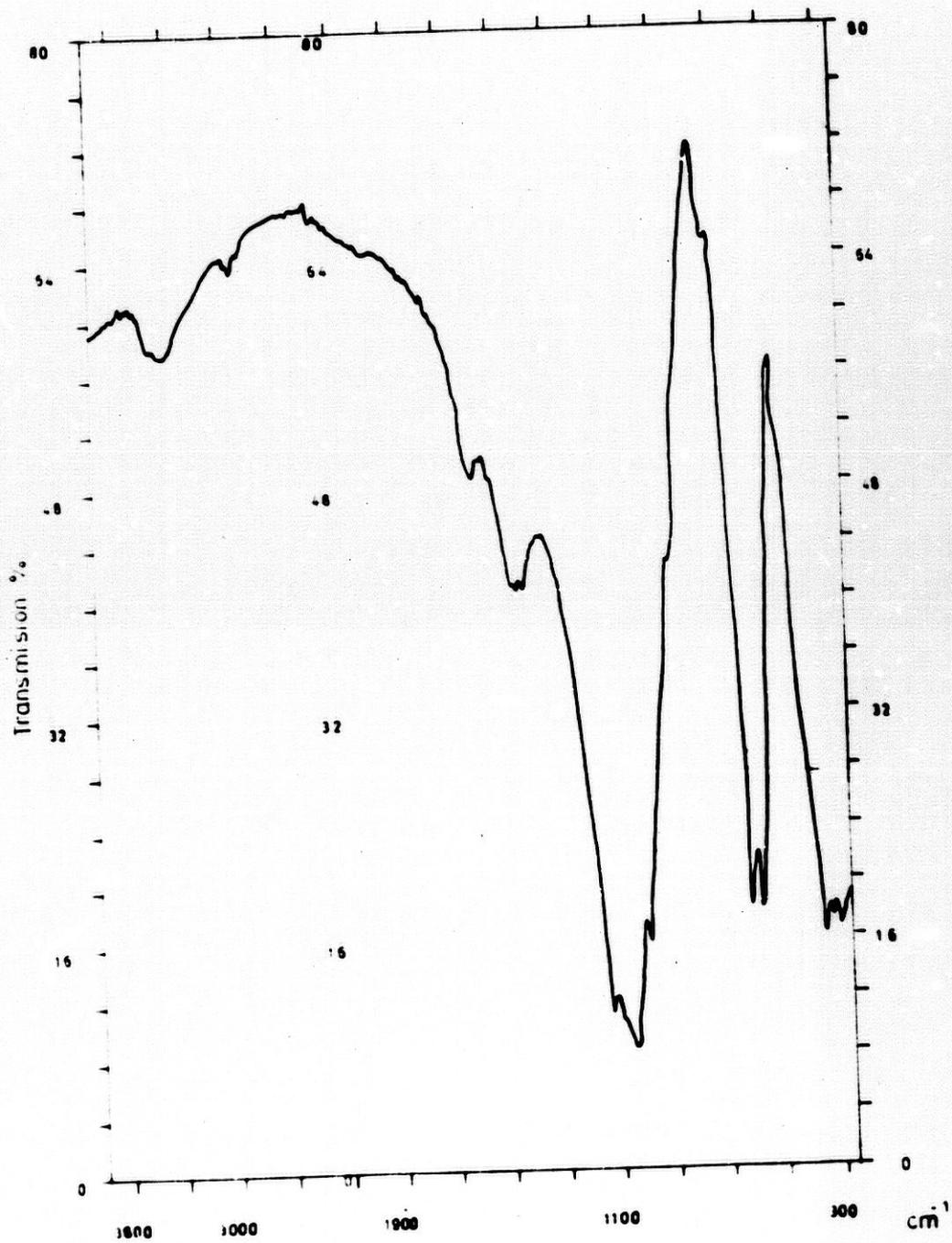


DIAGRAMA DE IR DEL RESIDUO DEL CALCULO MMS

Fig. nº 65

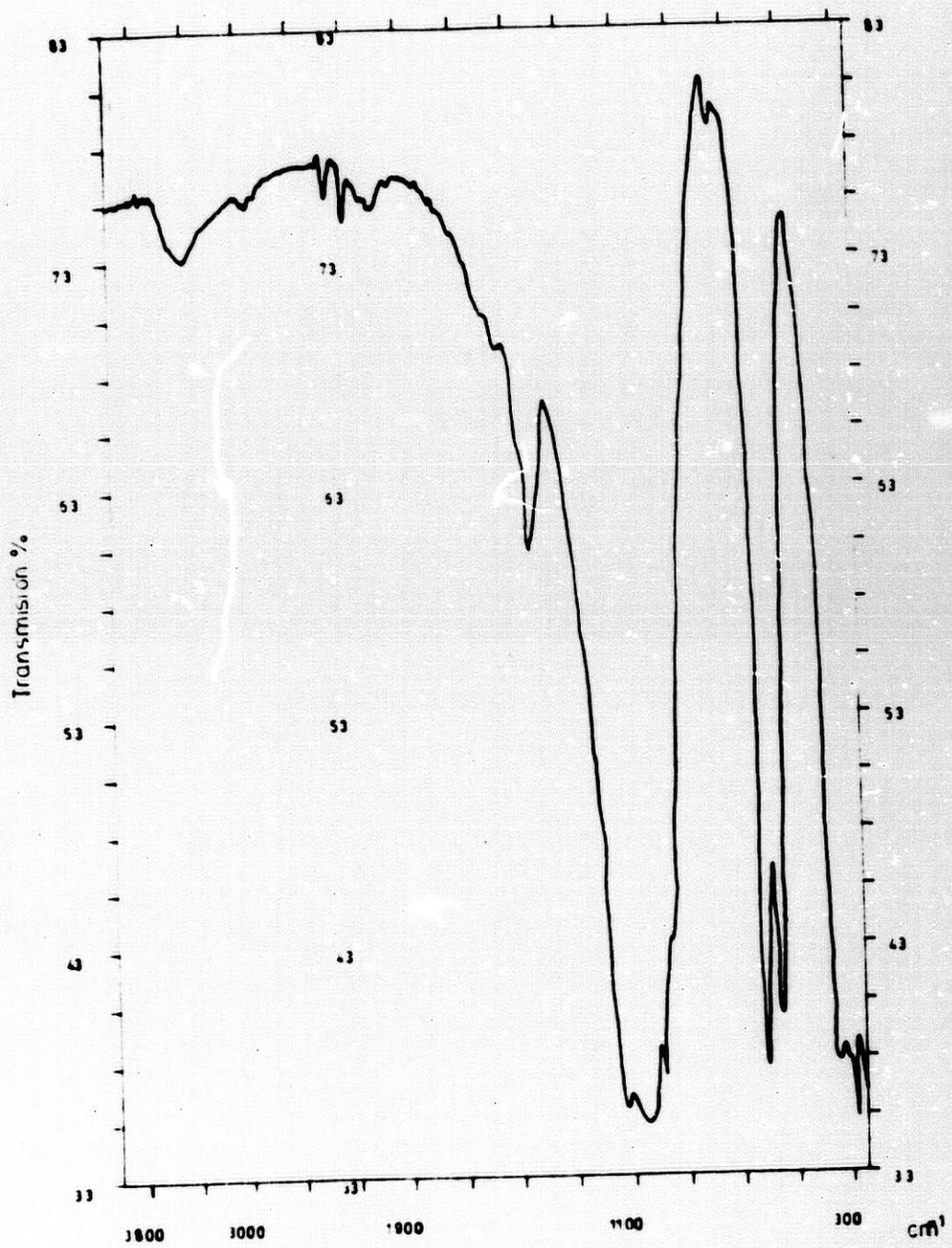


DIAGRAMA DE IR DEL RESIDUO DEL CALCULO JMA

Fig. nº 66

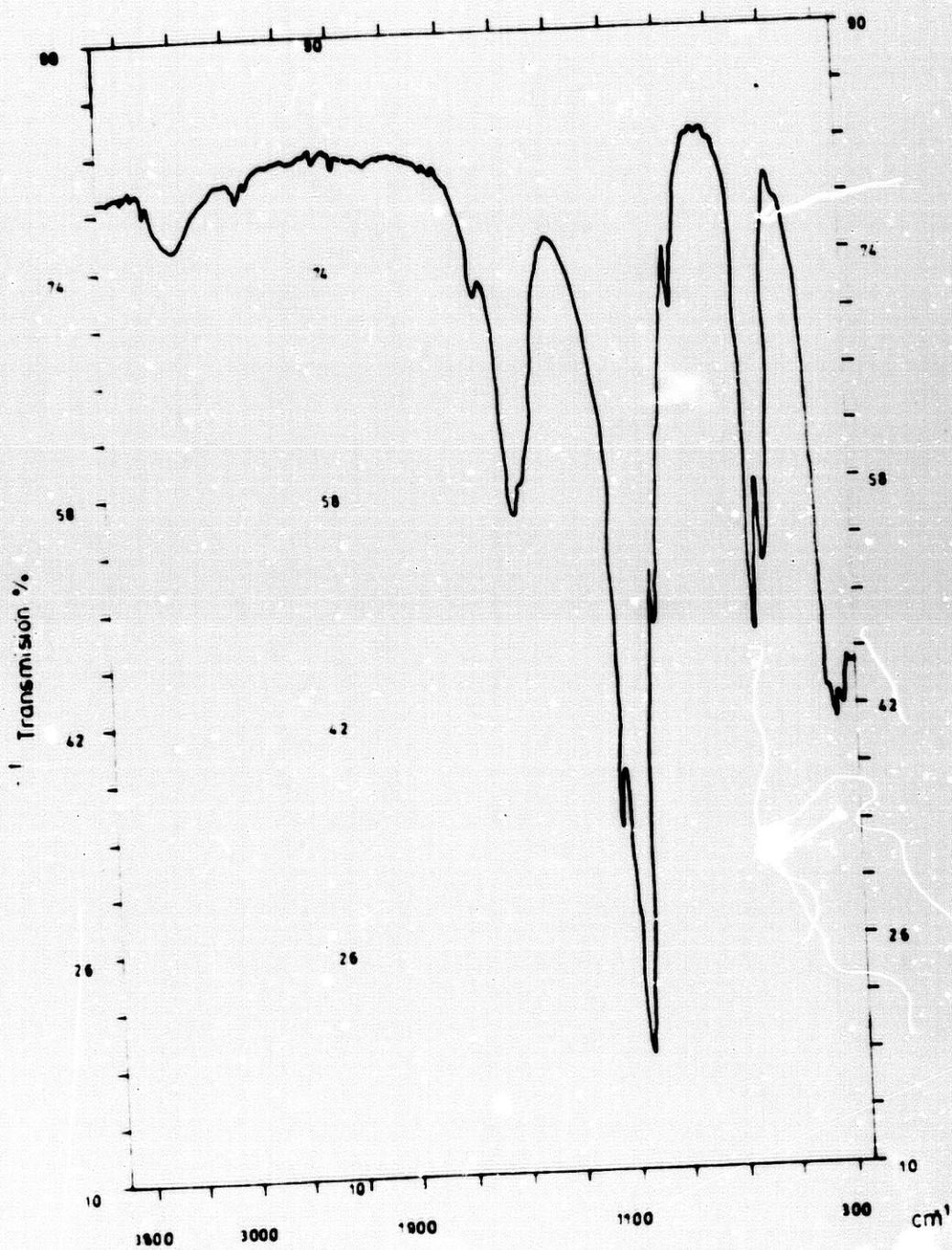


DIAGRAMA DE IR DEL RESIDUO DEL CALCULO MLAG

Fig. nº 67

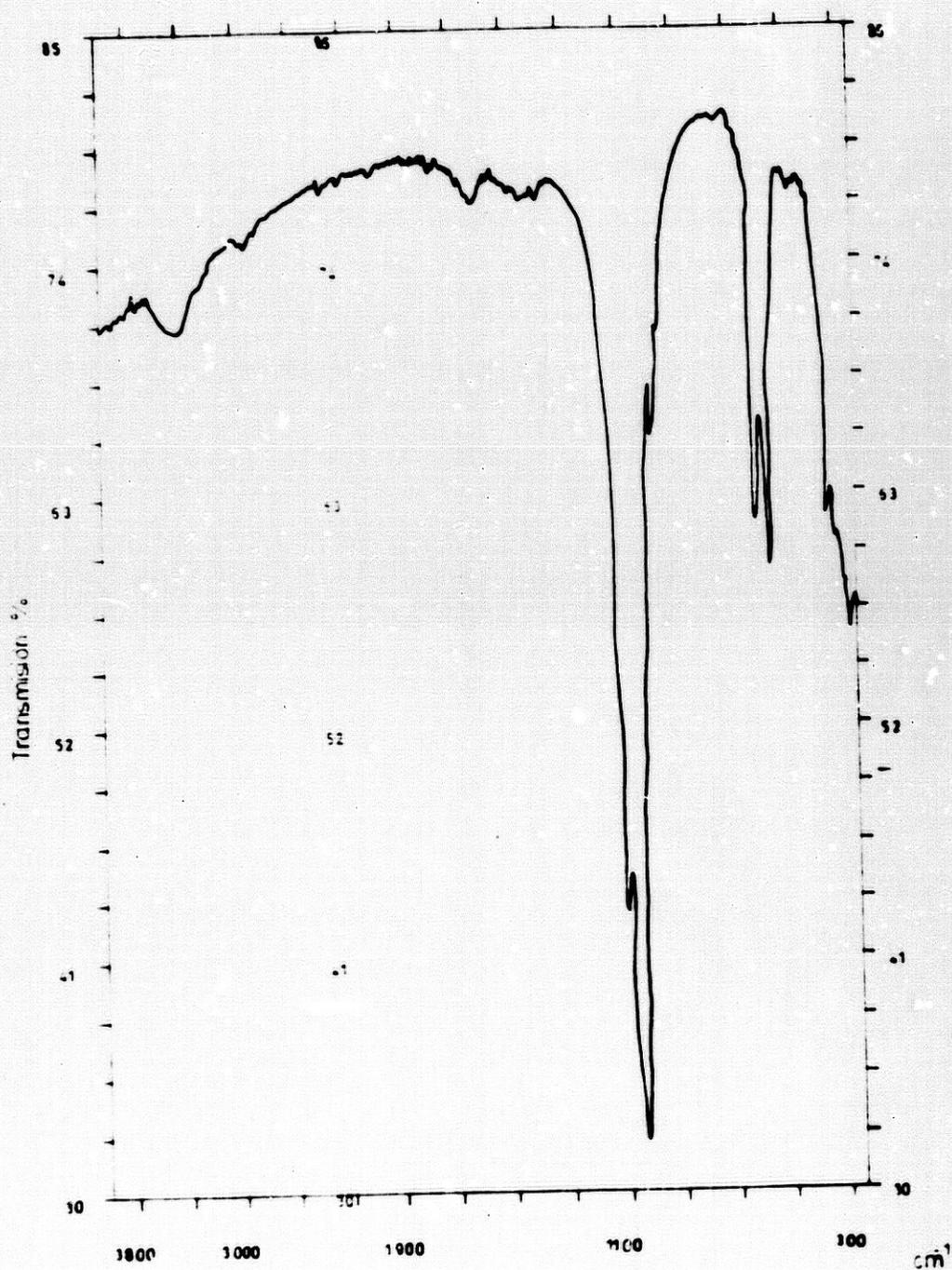


DIAGRAMA DE IR DEL RESIDUO DEL CALCULO DSS

Fig. nº 68

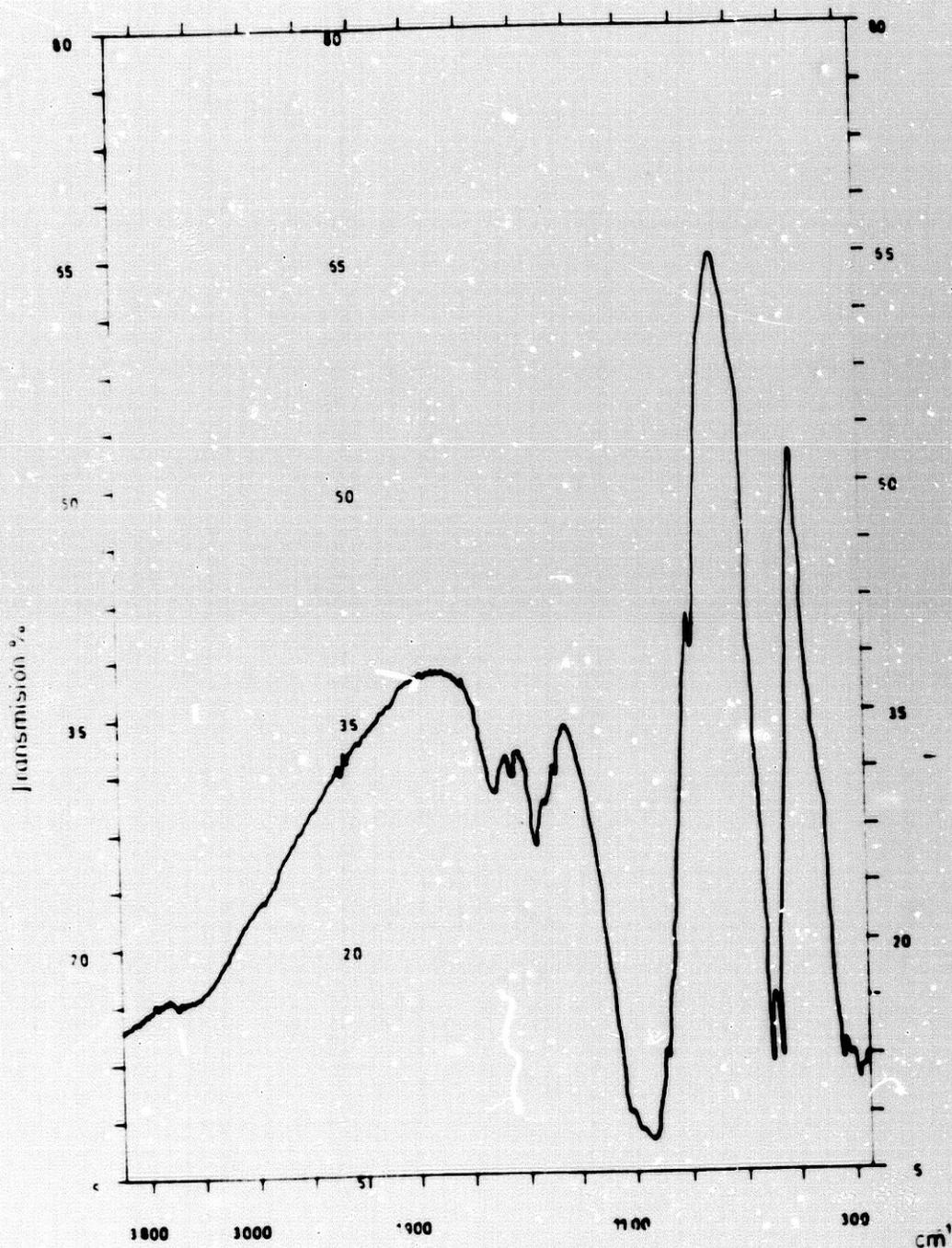


DIAGRAMA DE IR DEL RESIDUO DEL CALCULO AAP

Fig. nº 69

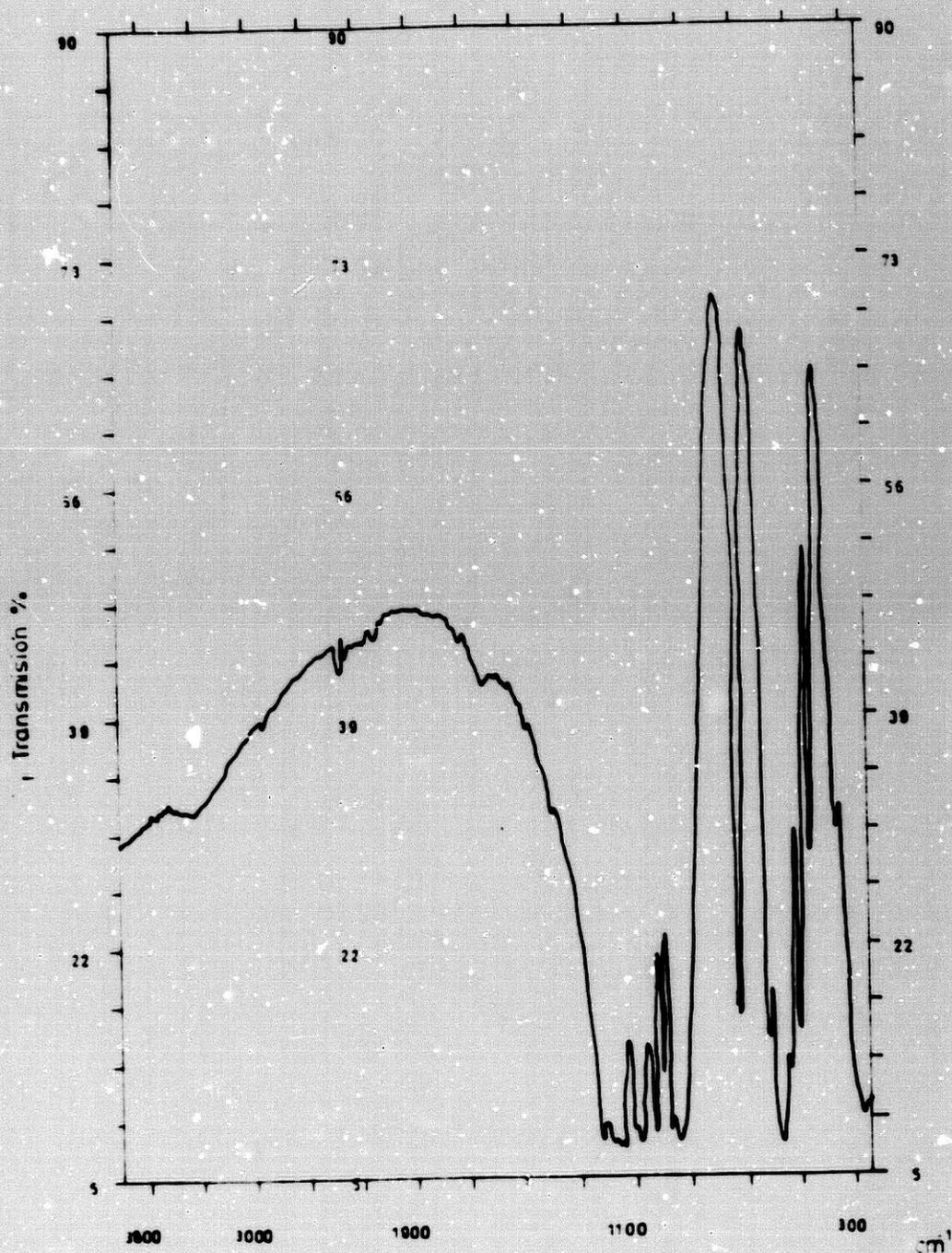


DIAGRAMA DE IR DEL RESIDUO DEL CALCULO JLBS

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-urina-rios, 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 por ciento 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 an-

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

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

5*) 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.

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

7*) La aplicación de la espectroscopía de adsorción de rayos infrarrojos al estudio del residuo -- del cálculo, puede ser de una gran ayuda para diluci - dar aquellos casos en que se pueda presentar alguna du

da.

9*) 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.- BIBLIOGRAFIA

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

ALONSO, J.; SOMACARRERA, E.: (1972)a. Study of renal
lithiasis using a Scanning electron mi -
croscope, 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 recu
rrent 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 by-
Infrared 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 Urolo-
gie, 60, 361-368.

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

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

BOYCE, W.H.: (1972) Some observations on the ultraes-
tructure of "Idiopathic human renal calcu-
li", 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 mine-
rals, Am. Mineral, 36, 182-190.

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

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

CIFUENTES DELATTE, L. et al.: (1967) Electron micro-
copy and X-ray diffraction of precepita-
ted urinary calcium phosphates, Br. J. U
rol., 39, 450-455.

CIFUENTES DELATTE, L.: (1970) Composición de los cál-
culos, en "La investigación de la Litia-
sis Renal" 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 rela-
ciones con la gota. Bol. Fund. Jiménez -
Díaz, 4, 13.

CIFUENTES DELATTE, L.; CARMONA, P.; BELLANATO, J.; -
SANTOS, M.; HIDALGO, A.: (1977) Trimagne-
sium 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 o-
xalato cálcico dihidrato en monohidrato-

(whewellitita), 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.

CUNNINGHAM, 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. Application 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. Application of thermal analytical techniques, Thermochim. Acta, 62, 149-169.

DIAZ, 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 di -
fferential thermal analysis, Lantbr. --
Hogsk. Annlr., 19, 127-132.

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

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

FOURCROY, A.; VAUQUELIN, L.: (1803) Cit. por Pou --
son y Desnos en Encyclopedie Francaise -
d'Urologie, t. II, pág 465, ed. Octave --
Doin et Fils. París. 1914.

FOX, R.M.; O'SULLIVAN, W.J.; FIRKIN, B.C.: (1969) O -
rotic aciduria. Differing enzyme pa --
tterns, Am. J. Med., 47, 332-336.

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

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

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

GIBSON, R.I.: (1974) Descriptive human pathological-mineralogy, 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. Urol., 88, 545-562.

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

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

HIDALGO, A.; CARMONA, P.; BELLANATO, J.; SANTOS, M.;
GARCIA RAMOS, J.V.; CIFUENTES DELATTE, -
L.: (1983) Análisis de cálculos urina-
rios por Espectroscopía Infrarroja y Ra-
mán, Instituto de Optica "Daza Valdés".
Madrid. C.S.I.C.

HUDSON, L.; CHERKES, A.M.; BUCHWALD, K.W.: (1945) -
The occurrence of sulfide in a renal cal-
culus, 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 sul-
phate. I. Thermal analysis, J. Phys. --
Chem., 33, 1281-1295.

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

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

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

LARSEN, J.F.; PHILIP, J.: (1962) Studies on the inci-
dence 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 diffraction. 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) Thermogravimetric 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 principles of differen

tial 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.

MACKENZIE, 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 po-
tásico en los cálculos del aparato urina-
rio, Arch. Esp. Urol., 1, 81-86.
- MEYER, A.S. et al.: (1971) Direct observation of uri-
nary stone ultrastructure. 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.
- MIÑON CIFUENTES, J.; SANTOS, M. ; MEDINA, J.: (1981)
Newberyta en cálculos antiguos de apar-
to 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 differen-

tial 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 calculus,
J. Urol., 76, 228-230.

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

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

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

PRIEN, E.L.: (1949) Studies in urolithiasis II. Rela-
tions hips between pathogenesis, structu-
re 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 , důležité při vyhodnocování křivek 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 calcium. 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 Committee, Proc. Inst. Mech. Engrs., 35, 175-201.

ROBIN, CH.: (1874) Leçons sur les humeurs normales - et morbides du corps de l'homme professées à la Faculté de Médecine de Paris, Paris, Libr. J. B. Baillière et fils, 1008-

pp (Citado pp 310-345).

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

RODRIGUEZ 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.

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

RODRIGUEZ 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 des --

transformations a l'analyse thermique -
differentielle. Bull. Fr. Miner. Crista-
llographic., 77, 953-968.

SALAS PEREGRIN, J.M.; CALACIO RODRIGUEZ, E.; LOPEZ GON-
ZALEZ, J.D.; VALENZUELA CALAHORRA, C.: -
(1983) Thermal studies on purine comple-
xes. I. Thermal behaviour of some xanthi-
re complexes of cobalt (II), Cooper (II)
and Cadmium (II). Termochim. Acta, 63, -
145-150.

SALAS PEREGRIN, J.M.; CALACIO RODRIGUEZ, E.; ROMERO MO-
LINA, M.A.; SANCHEZ SANCHEZ, M.P.: --
(1984) Thermal studies on purine comple-
xes. III. Palladium complexes of xanthi-
re and some xanthire derivatives. Termo-
chim Acta, 69, 313-321.

SANTOS, M.; CIFUENTES DELATTE, L.; BELLANATO, J.; HI -
DALGO, A.; GONZALEZ DIAZ, P.F.: (1976) -
Prostatic calculi, In: H. Fleisch, W.G.-
Rolertson, L. H. Smith and W. Bahlensi -
cek, Urolithiasis Research, New York, -
Plenum Press, pp 347-350.

SAUPE, E.: (1931) Röntgendiagramme von menschlichen -
Körporgewebe und konkrementen. Fortschr

-Geb. Röntgstrahl, 44, 203-211.

SCHEELE, V.: (1776) Cit. por Pussion 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) Röntgenstrukturuntersuchungen als standardisierte Harnsteinanalyse in der Deutschen Demokratischen Republik (Erfahrungen an 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 quantitative use, In: Mackenzie, R.C.; The Differential Thermal Investigation of Clays, London, Mineralogical Society, pp 65-97.

SIEGEL, W.H.: (1977) Unusual complication of therapy with sulfamethoxazole trimethoprim. J. U-

rol., 117, pp 397.

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

SPEIL, S.: (1945) Applications of thermal analysis to clays and aluminous materials, Tech. -- Pap. Bur. Mines (Washington), N° 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 standards 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 uri -
nary calculi by X-ray diffraction. Co -
llected data from various localities. -
Parts XII-XVI. Northern 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 urinary stones, Br. -
J. Urol., 46, 393-407.

TORRES RAMIREZ, C.; AGUILAR RUIZ, J.; ZULUAGA GOMEZ, -
A.; DE LA FUENTE SERRANO, A.: (1982) Com -
ponentes de los cálculos génito-urina --
rios, 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 pas -
sed 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 obser ations on the Quanti tative Analysis of over 1000 urinary cal culi, Br. J. Urol., 46, 215-227.

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

WILLIAMS, R.E.; CHISHOLM, G.D.: (1976) ¿Stone Screen -

ing 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., № 3, 31-45.