

116

2 E^oem



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**
FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE SUPERFICIES DE BIOMATERIALES
CERÁMICOS: EMPLEO DE LA TÉCNICA DE
ÁNGULOS DE CONTACTO**

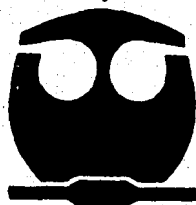
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA
P R E S E N T A :
ESPERANZA SALDAÑA VERDUZCO

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

México, D. F.

1994





UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

Jurado Asignado:

Presidente: Prof. Francisco Javier Garfias Ayala
Vocal: Prof. Ricardo Vera Graziano
Secretario: Prof. Jesús Gracia Fadrique
1er. Suplente: Prof. Luis Rey Oscar Jimenez Vela
2er. Suplente: Prof. Víctor Manuel Castaño Meneses

Sitio donde se desarrolló el tema:

Instituto de Investigaciones en Materiales.
Instituto de Física.
U.N.A.M.

Asesor:


Dr. Ricardo Vera Graziano

Supervisor:


Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses

Sustentante:


Esperanza Saldaña Verduzco.

México, D.F. 1994

Este trabajo está dedicado a toda mi familia, de quien siempre he recibido el más grande apoyo.

Agradezco el apoyo y dedicación de todas aquellas personas quienes participaron en la elaboración de éste trabajo, en especial al Dr. Ricardo Vera G y al Dr. Victor M. Castaño M, de quienes recibí buenas recomendaciones y oportunos comentarios. De la misma manera, expreso un profundo reconocimiento al Dr. Francisco Javier Garfias y al Dr. Jesús Gracia F, cuyos comentarios y observaciones me fueron de gran utilidad.

Debo agradecer a todos aquellos profesores de la Facultad de Química de quienes recibí invaluable conocimientos.

Igualmente, a todos mis compañeros y compañeras, en especial Aida Lisea, Sabrina Velasco, Cecilia Herrera, Luis E. Autrique, Alejandro Aguirre y Guillermo González.

AGRADECIMIENTOS.

Dr. Ricardo Vera Graziano, Departamento de Polimeros. Instituto de Investigaciones en Materiales y Dr. Victor M. Castaño Meneses, Departamento de Física Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto de Física, UNAM; Directores de esta tesis.

Ing. Filiberto Rivera Torres-IIM

Dr. Miguel Angel Araiza. Facultad de Odontología-IFUNAM

M.C. Irene Arita. Departamento. de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, IFUNAM.

M.C. Luis Miguel Apátiga-Departamento. de Física Aplicada y Tecnología Avanzada. IFUNAM.

Fis. Jaqueline Cañetas Ortega-Departamento. Física Experimental IFUNAM

M.C. José Guzman-IIM

M.C. Dra. Leticia Baños-IIM

Dr. Miguel Angel Canseco-Departamento, Polimeros IIM

Dra. Elizabeth Martínez-Departamento. Cerámicos IIM.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Justificación	1
1.2 Objetivos	3
2. ANTECEDENTES	4
2.1 Biomateriales	4
2.2 Clasificación de los biomateriales	8
2.3 Caracterización de superficies de biomateriales	9
2.4 Técnicas de caracterización de superficies de biomateriales	10
3. MATERIALES CERÁMICOS	13
3.1 Evolución de la tecnología de los cerámicos.	13
3.2 Principio de la tecnología de cerámicos.	15
3.3 Los nuevos cerámicos.	16
3.4 Ceniza de huesos	17
3.5 Biocerámicos: carbonatos de calcio	19
3.6 Influencia de la Porosidad	24
4. ÁNGULOS DE CONTACTO	25
4.1 Métodos para medir los ángulos de contacto	31
4.2 Goniómetro para medir ángulos de contacto	33
5. EXPERIMENTACIÓN:	35
5.1 Materiales	35
5.2 Obtención de las superficies sólidas de Estrella de Mar.	35
5.3 Selección de la Presión de Compresión.	36
5.4 Técnicas de medición	37
5.4.1 Determinación de ángulos de contacto.	37
5.4.2 Microscopía óptica	38
5.4.3 Microscopía electrónica de barrido	38

5.4.4 Espectroscopía FT-IR	38
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
6.1 Análisis de la superficie por medio de SEM	39
6.2 Análisis de IR	41
6.3 Ángulos de Contacto	42
7. CONCLUSIONES	47
8. BIBLIOGRAFÍA	50

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Justificación

La técnica del ángulo de contacto se emplea en la caracterización de biomateriales un para conocer y evaluar diferentes fenómenos que influyen en el desempeño de las funciones para las que un material está propuesto. Estos fenómenos están relacionados con el carácter hidrófilo, hidrófobo, porosidad, pureza, permeabilidad, etc, de las superficies.

Desde tiempos muy antiguos, se usan materiales tales como colmillos de elefantes (marfil), dientes de morsas, madera etc, para reemplazar huesos o dientes perdidos. Actualmente se han propuesto materiales comerciales, experimentales, que difieren en composición, propiedades mecánicas y fisicoquímicas para aumentar huesos, sustituirlos o repararlos, para cirugías maxilofaciales, mandibulares, de oídos, craneales, reconstructivas, ortopédicas y cirugías orales (10,11).

Estos nuevos materiales suelen tener diferentes presentaciones: en polvo, o en bloques que varían en forma, tamaño y con diferentes grados de porosidad, características de las que dependerán los usos asignados al material, lo que hace resaltar la importancia que juega el papel de la caracterización en el desarrollo de los biomateriales.

Es importante para la Ciencia de Materiales que se lleve a cabo una caracterización de la superficie de un material para identificar la superficie, detectar contaminación y correlacionar la estructura de la superficie con la biocompatibilidad.

Este trabajo forma parte de un proyecto en el cual han colaborado personas de todas las áreas tanto médicas, físicas, biológicas y químicas, cada una con diferentes funciones y responsabilidades.

En el presente trabajo se pretende mostrar de manera general el proceso de desarrollo y caracterización de un biomaterial; por lo que en los capítulos I, II y III se explican los objetivos que se pretenden alcanzar y se dan tanto los antecedentes del proyecto como las definiciones, características y clasificaciones de los biomateriales. Se nombran también algunas técnicas de caracterización de éstos y sus principios generales. Se define el concepto de "cerámico" y su evolución hasta llegar a aplicaciones actuales. Al final del capítulo III se llega entonces a la conjunción de los biomateriales y los cerámicos: Biocerámicos, y se centra el estudio en los carbonatos de calcio.

En el capítulo IV se describe la técnica del ángulo de contacto y sus fundamentos, para caracterizar un biomaterial. Se explica también el funcionamiento del aparato empleado en las mediciones.

La etapa experimental se desarrolla en el capítulo V; los capítulos siguientes muestran los resultados, conclusiones y se incluye al final una memoria de cálculo.

1.2 Objetivos

Estudiar las propiedades de las superficies de biocerámicos naturales y así contribuir al desarrollo que se realiza actualmente sobre éste material, cuya finalidad es el llegar a emplearlo exitosamente como sustituto de huesos y dientes.

1.1 Analizar superficies de biomateriales cerámicos, principalmente por medio de la técnica del ángulo de contacto.

1.2 Aplicar el método científico en el análisis de superficies de biomateriales cerámicos.

1.3 Analizar la heterogeneidad de las superficies de los biomateriales en estudio; así como su propiedad hidrófila, hidrófoba y rugosidad, y su posible relación con el ángulo de contacto.

1.4 Analizar mediante el empleo de la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) la superficie del material virgen y el efecto que tienen sobre ella los tratamientos mecánicos y térmicos.

1.5 Analizar los efectos de la compactación de los biocerámicos pulverizados en sus propiedades de superficie.

1.6 Analizar la composición del material por Espectroscopía Infrarroja y corroborar los resultados con los obtenidos en experimentos anteriores y con los estándares de referencia, como complemento a la técnica de ángulos de contacto.

1.7 Demostrar que la técnica de goniometría (medición de ángulos de contacto), es necesaria y confiable al analizar superficies, pero debe ser complementada con otras técnicas como la microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.

2. ANTECEDENTES

2.1 Biomateriales

Los biomateriales, como su nombre lo indica, son aquellos cuya función es la de interactuar con el cuerpo humano. La definición comprende todos los materiales que tienen o que se les ha desarrollado, una serie de características y propiedades para poder utilizarlos en contacto con algún elemento en específico del cuerpo humano, ya sea un fluido, tejido, músculo, hueso, piel o directamente en un órgano.(1)

Un biomaterial se define como una "sustancia o combinación de sustancias sintéticas o naturales, las cuales pueden ser usadas por cualquier período de tiempo, como un todo o una parte de un sistema el cual trata, aumenta o reemplaza a un tejido, órgano y función del cuerpo".

Un biomaterial, una vez obtenido es sometido a pruebas que determinarán su biocompatibilidad, definiendo ésta como "una característica medible de todo material que resulta de la interacción entre superficies no biológicas y sistemas vivos; es decir, el contacto entre un organismo vivo con un dispositivo o aparato, dicho contacto produce "salud o curación" en caso de biocompatibilidad, o rechazo en el caso contrario".(2). Puede definirse también como una habilidad del material para satisfacer una función específica con una respuesta del huésped apropiada; requiere también de la ausencia de reacciones trombogénicas, tóxicas, alérgicas o inflamatorias, así como la ausencia de destrucción de formas elementales y del deterioro de los tejidos adyacentes. (4)

Para efectuar la caracterización de un biomaterial, es necesario cumplir una serie de pasos que de manera general son los siguientes:

a) Especificación del uso y/o funcionamiento del dispositivo que van a conformar, de las características del medio biológico y el tiempo durante el cual van a entrar en contacto, y de las influencias del medio biológico externo o interno, ya sean posibles o reales.

b) Efectuar una confrontación de las características y propiedades del medio biológico por un lado, y de los materiales propuestos por el otro para la determinación del material idóneo a utilizar,

c) Deben efectuarse también pruebas analíticas tanto a la materia prima, como a sus componentes o aditivos. (2)

d) Debe estudiarse también el efecto de la técnica quirúrgica de implantación en las características del biomaterial.

Una vez transformado el material, se realizan pruebas funcionales, fisicoquímicas y de biocompatibilidad ("in vivo", "in vitro") con el medio de contacto, esta etapa de caracterización del biomaterial es de suma importancia para prevenir y controlar cualquier cambio que se presente tanto en el material como en el medio que resulte de la interacción entre ambos; dos de las reacciones que deben de estar perfectamente controladas en la superficie del biomaterial son la trombosis y embolia.(4). Según varios estudios, se concluye que hay un sistema de tres componentes que interactúan de diferentes maneras y grados llegando a originar los procesos de trombosis y embolia en el sistema vascular. Estos componentes son: el biomaterial, la naturaleza del flujo de sangre (hemodinámica) y el entorno biológico.

1. El biomaterial:

1.1 Composición química

1.2 Estructura micro y macroscópica

1.3 Composición de la superficie

- Orientación de grupos
- Grupos polares vs no polares
- Grupos básicos vs no básicos

- Grupos con enlaces de puentes de hidrógeno
- Moléculas inmovilizadas, medicamentos
- Efecto de doble capa
- Presencia de impurezas, partículas
- Tensión superficial

1.4 Absorción de agua

-Estructura del agua en la superficie

1.5 Estructura (cristalina o amorfa)

1.6 Porosidad, homogeneidad o heterogeneidad de la superficie

1.7 Distribución regular o irregular de los factores mencionados

1.8 Productos de degradación.

2. El entorno biológico:

2.1 In vivo vs. ex vivo vs in vivo

2.2 Historia y especies

2.3 Plasma, suero, proteínas, globulos rojos y blancos.

2.4 Drogas y anticoagulantes

2.5 Interfases y gases disueltos

3. Efectos del flujo de sangre (Hemodinámica)

Los trombos siempre serán generados en regiones con bajo flujo o baja separación de flujo. (Los glóbulos rojos pueden tener una participación minoritaria en el proceso trombogénico)(4).

Para procesos de calcificación, ésta puede ser iniciada en puntos de alto esfuerzo mecánico en un material externo, como una bomba de diafragma de sangre, y para llevar a cabo tal calcificación como proceso biológico, es necesaria la presencia de ácido β -carboxiglutámico que es un aminoácido en una proteína clave en el proceso.

- 3.1 Flujo irregular o de pulso
- 3.2 Separación del flujo, turbulencia y estaticidad
- 3.3 Difusión aumentada de los componentes de la sangre
- 3.4 Movimiento de la pared del biomaterial

Hay varios estudios de coagulación de sangre en interfases de implante-medio biológico, que afirman que los factores hemodinámicos pueden dominar sobre alguno de los factores del material. Agregándose a estos puntos de vista contrastantes, algunos investigadores han intentado comparar en diferentes especies animales los efectos teniendo las condiciones de material y de flujo constantes. Estos estudios han mostrado que cada uno de los factores biológicos pueden tener una influencia significativa en cualquier resultado obtenido de estudios probando hipótesis basadas en factores del biomaterial o hemodinámicos.

Actualmente los principales materiales usados con estos fines, son los metales y sus diferentes aleaciones, cerámicas, incluyendo al vidrio, y los polímeros, tanto naturales como los sintéticos.

Dentro de los biomateriales metálicos, se tienen: titanio, acero inoxidable, plata, oro, tantalio, todos ellos con precios elevados; debido a esto, algunos metales están siendo sustituidos en diversas aplicaciones por las cerámicas y polímeros.

El campo de aplicación de los biomateriales, se define según ciertas propiedades y parámetros, en específico por biocompatibilidad, su grado de pureza dando origen a ciertas áreas más especializadas como la farmacéutica, alimenticia o médica.

El material para su elaboración, necesita cumplir con una serie de parámetros antes de probar su aplicación final, muchos de éstos requerimientos se aplican en forma general o específica a las propiedades del material dependiendo del uso final del producto y son:

1. Químicos: Relativo a la pureza de la estructura, siendo ésta un parámetro importante para definir áreas especializadas de aplicación del material. Para lograr un determinado nivel de pureza, el material se somete a una serie de pruebas empezando por los diferentes elementos de la formulación del material hasta terminar con el material ya transformado.

2. Físicos: Expansión y contracción térmica, resistencia a la corrosión. En específico, grado de cristalinidad, insolubilidad, conductividad térmica, densidad, morfología superficial, ángulos de contacto, humectabilidad etc.

3. Mecánicos: Compatibilidad mecánica. Efectuando como pruebas: módulo de elasticidad, resistencia al impacto, a la fatiga y abrasión.

4. Biológicos, inerte y atóxico, no carcinógeno, biocompatibilidad, nula respuesta inflamatoria o alérgica, antihemolítico.

5. Esterilizable por EtO, rayos gamma o vapor de agua. Fácil de limpiar, preparar y procesar. Colores permanentes. Radio-opaco, transparente, translúcido u opaco. Fácil pigmentación.

Una vez obtenido el biomaterial se somete a pruebas que determinarán su biocompatibilidad para garantizar que no existe ninguna influencia del material en el medio biológico y viceversa; y si existe, determinar en que nivel. Las mayorías de éstas pruebas están regidas por normas internacionales, y especifican los métodos, parámetros de valoración del material y aplicaciones específicas. Entre las normas principales están: USP (United States Pharmacopea), FDA (Food and Drug Administration y la de la ASTM (American Society for Testing Materials).(2)

2.2 Clasificación de los biomateriales

Los biomateriales y dispositivos médicos pueden clasificarse según el tipo de relación que tenga el producto con el organismo: (2).

1. Dispositivos internos:

- a) Corto tiempo: menos de treinta días (catéteres, dializadores de riñón, oxigenadores de sangre)
- b) Largo tiempo: más de treinta días (válvulas cardíacas).

2. Dispositivos externos:

- a) Dispositivos que están en contacto con la piel.
- b) Dispositivos que están en contacto con una membrana mucosa.

3. Dispositivos Indirectos:

a) Dispositivos que no están introducidos y en contacto con el cuerpo humano pero que sirven como medios de liberación de medicamentos, colectores de fluidos corporales o administradores de éstos.

4. Dispositivos sin contacto con el paciente

Estos dispositivos no tocan el cuerpo, pero entran en contacto con los que sí lo hacen.

2.3 Caracterización de superficies de biomateriales

Las superficies de los materiales son casi siempre diferentes en estructura y química a las propiedades del bulto o del interior del material. Estas diferencias resultan de contaminación de superficie, orientación molecular y reacción de superficie.

La contaminación de superficie es casi general, inevitable, y puede tomar diferentes formas.(6)

Los investigadores de los biomateriales son responsables de la reducción de los contaminantes al nivel más bajo posible para asegurar que todos los especímenes en el experimento y en experimentos posteriores tengan los niveles bajos y reproducibles de contaminación; observando que siempre habrá algún nivel de ésta.

La orientación molecular en la superficie de los biomateriales ha sido estudiada recientemente. Como fuente de contaminación, la fuerza para la reorientación en la superficie observada puede ser explicada frecuentemente como un mecanismo termodinámico para reducir la energía interfacial.

Las reacciones químicas en la superficie del material son importantes consideraciones para entender como las propiedades de la superficie difieren de las propiedades de bulto. La reacción más común de superficie es la de oxidación. Una capa oxidada existe en todas las superficies de algunos polímeros y metales. Otro tipo de reacción de superficie que puede ser anticipada es aquella en la que participan las especies ácidas o básicas en una forma ionizada o neutra, de manera que algunos compuestos con cargas iónicas pueden complejarse o unirse con otros iones y algunas moléculas neutrales, de tal manera que pueden alterar completamente la naturaleza de la superficie.

2.4 Técnicas de caracterización de superficies de biomateriales

Debe mencionarse que ninguna técnica de análisis de superficies es completa, la técnica a utilizar se escoge de acuerdo a la finalidad que se persigue, es decir, depende de lo que se quiera saber de dicha superficie.

Muchas de las nuevas técnicas de caracterización de superficies, miden directamente las propiedades químicas de éstas, en contraste a los métodos anteriores que frecuentemente requieren de datos termodinámicos. (6)

Con el desarrollo del campo del análisis de superficies, una "fotografía" de una superficie puede ser construida o formada utilizando varios métodos. Pueden hacerse combinaciones del "método por análisis clásico", como determinaciones de ángulos de contacto, con los nuevos métodos, para tener el potencial de describir la naturaleza de la superficie adecuada para biomateriales.

Se presenta a continuación una lista que muestra las técnicas para análisis de superficies:

- Análisis Termodinámico
 - Ángulos de contacto: energía de superficies.
 - BET -Área superficial

- **Propiedades eléctricas de la superficies**
 - Diferencias de potencial en las superficies
 - Potencial de reposo
 - Electrodo de vibraciones
 - Potencial zeta (potencial electrocinético).
- **Análisis químico de la superficie**
 - IRS (Espectroscopia de Infrarrojo). Para determinar la identidad molecular, orientación y unión de moléculas adsorbidas en la superficie. Indica la presencia de grupos funcionales y pureza.
 - ESCA (Espectroscopia electrónica para análisis químico). Proporciona información sobre los elementos presentes, exceptuando hidrógeno, helio y sus concentraciones aproximadas en la superficie $\pm 10\%$. Identifica grupos funcionales empleando métodos derivados de esta técnica, así como los estados de oxidación de diferentes elementos.
 - AES (Espectroscopia electrónica Auger). Para obtener la composición elemental de una superficie y de pequeñas partículas o inclusiones.
 - ISS (Espectroscopia de dispersión de iones). Que tiene gran sensibilidad y pueden detectarse las orientaciones de grupos polares y no polares en una cadena polimérica por ejemplo; también proporcionan información de estructura atómica y composición de la superficie.
 - EELS (Espectroscopia de pérdida de energía de electrones). Para conocer identidades moleculares, orientaciones y unión de moléculas adsorbidas en la superficie.
 - ATR-IR (Análisis infrarrojo por reflexión total atenuada). Pueden medirse la reflectancia de la superficie del cristal para construir un espectro con la información química.
- **Topografía de superficies**
 - Microscopia óptica
 - SEM (Microscopia electrónica de barrido). Esta prueba es ampliamente usada y complementaria a la medición de ángulos de contacto, para el análisis de microestructuras, es conveniente, versátil y se obtiene información de profundidades y topografía en la superficie del material.
 - Perfilometría óptica

- Cristalinidad de superficie y organización atómica
 - LEED (Difracción electrónica da baja energía)
 - EXAFS (Absorción de rayos-x en superficie extendida de estructura fina. Determinación de la estructura atómica en la superficie,
 - FEM (Microscopia de campo iónico)

La técnica de ángulos de contacto es una de las más antiguas pruebas empleadas para la caracterización de superficies. Es simple y de bajo costo. Es muy sensible al detectar impurezas en las superficie, aunque se han efectuado muchas correlaciones entre las mediciones de los ángulos de contacto y las interacciones biológicas.

Algunas limitaciones que muestra esta técnica, se mencionan a continuación:

1. Las mediciones de ángulos de contacto son muy sensibles a la contaminación del líquido de muestra, de la superficie en estudio o del ambiente; también pueden verse afectados por la heterogeneidad de la superficie, por la penetración que muestre el líquido de prueba en la superficie o el "hinchamiento" inducido por la penetración, o por la humedad relativa reportada durante el experimento.
2. Los líquidos empleados en las mediciones de ángulos de contacto pueden alterar la superficie en estudio.
3. Las mediciones de ángulos de contacto requieren alto entrenamiento del operador para tener resultados reproducibles y confiables.

Considerando la histéresis y su relación con los ángulos de contacto, se ha relacionado comúnmente a mediciones de humectabilidad y de energía de superficie.(7). La histéresis del ángulo de contacto, es un medio que permite estimar de manera indirecta la heterogeneidad química y rugosidad de la superficie.

Los fundamentos básicos de la técnica así como definiciones y la medición se explican en el capítulo IV.

3. MATERIALES CERÁMICOS

La palabra cerámico proviene del griego "*keramos*", que quiere decir alfarería.

Los cerámicos se definen comúnmente como materiales duros, quebradizos, resistentes al calor y a la corrosión, que se obtienen calentando arcilla u otros minerales y que consiste de uno o más metales en combinación con uno o más no metales, usualmente incluyendo el oxígeno. En esta definición entran también refractarios, productos de arcilla estructural, recubrimientos de cerámica, abrasivos, vídriosos, cerámica de vidrio y algunos tipos de compuestos electrónicos. En ésta definición se incluye el vidrio, que es un caso especial; pero la mayor distinción es que el vidrio es un material amorfo y los cerámicos son cristalinos en estado natural.

Se llegan a observar que los cerámicos más comunes tienen fases vídrias incorporadas a su microestructura. Los cerámicos de vidrio son otra clase de material en el cual cristales de cerámicos se incorporan a una matriz de vidrio.

Los pequeños cristales brindan al material propiedades mecánicas y termoestructurales.

3.1 Evolución de la tecnología de los cerámicos.

Las primeras figuras de arcilla de que se tiene conocimiento datan del orden de los 22,000 años A.C., y como muchos otros datos del hombre, los cerámicos probablemente daten desde antes de la invención de la escritura.

La primera aplicación de los cerámicos, que se conserva hasta nuestros días es la alfarería. Posteriormente, sus usos se fueron ampliando hasta la Revolución Industrial, que se hizo posible gracias a los hornos avanzados y las máquinas de vapor, los materiales cerámicos fueron esenciales para el aislamiento térmico de diferentes tipos de hornos y máquinas. En Inglaterra, Wedgewood desarrolló una técnica de producción en masa de cerámicos que puso al alcance de muchos

ciudadanos vajillas de cerámica. (8) Durante los siglos XIX y XX los avances científicos y la manufactura de utensilios para la producción de cerámicos alcanzó un alto grado de sofisticación. Así había materiales de construcción con mayor durabilidad, dureza y otras propiedades disponibles; estos materiales incluían ladrillos, tuberías para sistemas de drenaje, materiales refractarios de aislamiento, que sirvieron como recubrimientos de hornos para la industria del vidrio, acero y otras industrias que dependen de procesos a altas temperaturas y de procesos químicos con sustancias corrosivas.

Las materias primas para la mayoría de estos productos, provenían de las minas, y los ingredientes eran preparados para los procesos térmicos necesarios para convertirlos en artículos utilizables mediante el tamizado, triturado, mezclado de las formulaciones adecuadas. Generalmente, estos materiales naturales no se encontraban puros, y en las formulaciones deberían considerarse pequeñas fracciones de impurezas muchas veces variables.

Los materiales dieléctricos, es decir aislantes eléctricos, fueron importantes mientras las tecnologías eléctricas y electrónicas maduraban en el presente siglo. Un ejemplo importante de estos materiales son los superconductores de alta temperatura.

Los materiales cerámicos eléctricamente aislantes se desarrollaron según las especificaciones propuestas por los diseñadores de dispositivos eléctricos y electrónicos. Mientras más altas eran las frecuencias y más altos los voltajes empleados, la demanda de cerámicos dieléctricos se acentuó.

Algunas clases de materiales cerámicos tienen la característica de funcionar como miembros estructurales expuestos a altos esfuerzos y a temperaturas más altas que los metales. Algunos recubrimientos cerámicos son usados para proteger a los metales de los efectos de oxidación a altas temperaturas y para inhibir la erosión.

3.2 Principio de la tecnología de cerámicos.

Muchos materiales cerámicos de ingeniería así como las rocas naturales son aglomerados de cristales microscópicos que se mantienen unidos por una fase vítrea intragranular.

Los cerámicos tradicionales generalmente se dividen en los siguientes grupos que varían en su composición:

- **Refractarios.** Para aplicaciones en hornos a altas temperaturas, estructuras y aislantes térmicos y eléctricos, donde no solo tienen importancia las propiedades térmicas, químicas y estructurales, sino también la resistencia química del cerámico a las sustancias y gases que tienen contacto con el cerámico.
- **Línea blanca.** Porcelanas, azulejos sanitarios, aislamiento eléctrico, y vajillas. Esta línea blanca está formada de una mezcla de arcilla, feldespato y pedernal. Las arcillas están compuestas principalmente de aluminosilicatos con agua de hidratación. El feldespato es un mineral bastante común, es un aluminosilicato con otros elementos como potasio, sodio o calcio incluidos en su estructura. Al calentarse, estos componentes metálicos forman un flujo que ayuda a la formación de la fase vítrea, que une las partículas cerámicas en el cuerpo caliente del cerámico. El pedernal es principalmente óxido de silicio, con trazas de hierro, calcio, sustancias carbonosas y algunas veces sulfatos hidratados de calcio, con algunas impurezas. Los azulejos sanitarios, por otra parte, se calientan a temperaturas lo suficientemente altas para vitrificarlos y a la vez se vuelven completamente inabsorbentes.
- **Cementos.** El cemento está formado por piedra caliza mezclada con óxido de silicio, alumina, y óxido férrico, se calienta y se calcina a temperaturas que remueven el agua de hidratación. Las escorias formadas se reducen a polvo fino. Cuando se agrega agua al material deshidratado, un enlace relativamente fuerte se forma mientras el agua se combina químicamente con los residuos del proceso de calentamiento llevándose a cabo la "cura", el fraguado o secado de la masa. El concreto es una mezcla de partículas de varios tamaños de piedra insertadas en cemento para formar un compuesto más fuerte y con mejores propiedades de resistencia al desgaste que las del cemento.

- Materiales de arcilla estructural, incluyendo ladrillos, azulejos y tuberías, usados en la industria de la construcción. Los ladrillos son principalmente arcillas expuestas al fuego, su calidad está asociada con la composición de la arcilla y la temperatura a la cual se expone al fuego en su producción.
- Abrasivos, como carburos de silicio y óxido de aluminio.
- Los nuevos cerámicos, que se tratan a continuación.

3.3 Los nuevos cerámicos.

De todas las naciones modernas industrializadas, los japoneses han logrado el programa más ambicioso, de largo alcance y directo para desarrollar los nuevos cerámicos mediante la selección de áreas de trabajo; y caracterizado por las políticas de compra de tecnologías y patentes de todo aquel que tiene conceptos innovadores que pueden ayudarlos a dominar el mundo de las aplicaciones de los materiales cerámicos. Posteriormente se encargan de perfeccionar dichos materiales y los procesos para tener aplicaciones valiosas comerciales.

Otras funciones de los cerámicos desarrolladas por los japoneses son las eléctricas, magnéticas y mecánicas, las dos primeras representadas por las enormes industrias electrónicas y todas las áreas de aplicación en dispositivos electrónicos. Las funciones "mecánicas" se orientan principalmente al área automotriz, en la cual Japón ha sobresalido. En este sector, se planea desarrollar y aplicar nuevos materiales cerámicos en los nuevos diseños y procesos.

Dentro de las principales aplicaciones que son de actual y particular interés, se encuentran las aplicaciones mecánicas y de bioingeniería, teniendo entre los usos más importantes:

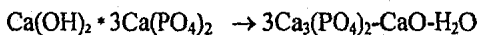
- Reemplazo de huesos, articulación artificial, implantes en dientes, relleno de huesos.
 Al_2O_3 (para implantes, superficies, catalizadores).
 Hidroxiapatita (para relleno de huesos).
- Separadores de componentes biológicos.
- Fosfato de circonio $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$.

Actualmente se ve marcada una tendencia en clasificar a los cerámicos según sus procesos y usos en: cerámicos tradicionales y convencionales, y los nuevos o finos cerámicos. Los procesos relativamente simples, serán suplantados por procesos complicados. Esto origina aplicaciones con mayores requerimientos para la industria aeroespacial, química o petroquímica, para reactores nucleares, turbinas y automóviles en lo que a otras ramas se refiere. "Esta transición se conseguirá mediante el control de la estructura fina del cerámico, que sólo podrá ser revelada por un sofisticado equipo e instrumental como lo es el microscopio electrónico." (8)

Por un lado Japón es líder mundial en diseño y construcción de tales instrumentos, pero está rezagado en algunas industrias como en conservación de energía y nuevos dispositivos para su ahorro así como en la bioindustria; así que espera avanzar en el área de los cerámicos para moverse y darle impulso a éstas tecnologías, aplicando su mensaje de que "aquellos que compitan satisfactoriamente en las próximas décadas, deberán de desarrollar y aplicar los nuevos cerámicos".(8)

3.4 Ceniza de huesos

La ceniza de huesos es la única materia prima para cerámica que no deriva de la tierra, tan sólo es utilizada en la época llamada de la "china de huesos". La acción del calor sobre la ceniza de huesos, compuesta esencialmente por hidroxiapatita, puede ser expresada como sigue:



ec. (3.1)

La ceniza de huesos es producida de huesos de ganado vacuno, que son considerados los más puros. Los huesos de otros animales, incluyendo al hombre, están contaminados con óxido de hierro.

La producción de ceniza de huesos implica el descarnado y desengrasado de huesos procedentes de mataderos, bien mediante cocción con un disolvente apropiado y digestión con vapor de agua, o mediante la aplicación de un tratamiento especial de agua. Los huesos desengrasados son triturados y calcinados a aproximadamente entre 900 y 1000°C. Las piezas de cenizas de huesos son pulverizadas mediante triturado acuoso, normalmente en molinos de bolas. Los molinos rompen los agregados de los cristales elementales. Éstos cristales son extremadamente finos, alcanzando un tamaño coloidal, es decir, de menos de 1 micra de diámetro, proporcionando así cierta plasticidad.

La suspensión de ceniza de huesos triturada acostumbraba a ser llevada a grandes contenedores donde era lavada con agua en cantidades varias veces el volumen original de barbotina, para eliminar sales solubles dañinas. La barbotina es la papilla de pasta de porcelana más o menos espesa que se emplea para confeccionar, por vaciado en moldes, objetos de cerámica. Tras depositarse el sobrenadante, el líquido claro era eliminado. La suspensión espesada de ceniza de huesos era mantenida durante aproximadamente seis semanas o más para permitir su "envejecimiento".

A diferencia de otras materias primas para cerámica, la ceniza de huesos no es inerte al ser suspendida en agua. Durante la etapa de "envejecimiento", tienen lugar cierto número de cambios químicos que influyen considerablemente el comportamiento plástico de la mezcla de "china de huesos. El hueso "envejecido" era secado hasta alcanzar aproximadamente el 10% de humedad; el secado acostumbraba a ser realizado muy lentamente en hornos especiales de modo que las burbujas de aire, perjudiciales para la plasticidad, fueran eliminadas. Los hornos secadores dejaron de

ser necesarios tras la introducción del molino de oro de arcilla, que elimina las burbujas de aire de las mezclas de "china de huesos", gracias al vacío creado en dicha máquina. El desaguado de la suspensión de huesos es ahora realizado por prensado a través de filtros, que además elimina también muchas de las sales solubles, de modo que ya no es necesario el largo período de "envejecimiento".(8)

3.5 Biocerámicos: carbonatos de calcio

El propósito del estudio de la caracterización del carbonato de calcio como biomaterial, obedece a una serie de exigencias tanto técnicas como económicas en el desarrollo de la Ciencia de Materiales así como de la Biomedicina, formando un aspecto importante en el desarrollo de nuevos sólidos porosos para aplicaciones protésicas, especialmente tratándose de aquellas de reemplazo sintético de huesos y dientes con ciertas especificaciones requeridas como son alta dureza, inerticidad y compatibilidad con los fluidos y tejidos corporales, presentando, en el caso de los cerámicos, ventajas como alta resistencia a la compresión, no sufren corrosión ni corroen las áreas en contacto con él, y tienen una gravedad específica parecida a la de los huesos. El empleo entonces del hueso animal esterilizado parecía un obvio sustituto para huesos humanos, pero su uso como implante fue abandonado debido a ciertos problemas asociados con materia orgánica residual que originaba reacciones inmunológicas. (9)

Los primeros biomateriales cerámicos porosos fueron obtenidos por réplica de la microestructura del esqueleto de algunas especies marinas como los equinodermos, que están formados de carbonato de calcio. Estos procesos son conocidos con el nombre de replaminaformas, implica una réplica de formas de vida, que además de actúan como material osteoconductor. Así es posible seleccionar una microestructura con la geometría, forma y morfología deseable para aplicaciones particulares y después reproducirla. (13).

Inicialmente se lograba obtener hidroxiapatita a partir de corales de los mares pertenecientes al género de las poritas y acroporas; consisten principalmente de Carbonato de Calcio en forma de aragonita asociado a una matriz orgánica, el cual se

sometía a reacciones de sinterización a altas presiones y temperaturas. (10) El producto comercial disponible generado a partir de estos materiales se conoce con el nombre de "biocoral", que según ciertos estudios se reporta libre de fases orgánicas, exceptuando algunos aminoácidos. Cuando este material se implanta en el tejido óseo, el biocoral se va resorbiendo gradual y progresivamente hasta reemplazarse por un nuevo hueso.

Se tienen otros materiales disponibles como un derivado de los corales llamado coralina de Hidroxiapatita con el nombre comercial de "Interpore". El coral recibía un tratamiento previo para eliminar la fase orgánica y se somete a un proceso de sinterización para convertirlo a apatitas según la reacción ideal que se presenta a continuación (10):



ec. (3.2)

Este método conserva la porosidad interconectada original del coral, que es similar a la de los huesos. La "coralina HA" (Hidroxiapatita porosa) es otro material generado a partir de corales marinos, que ha sido extensamente estudiada y usada exitosamente en cirugías reconstructivas y aplicaciones dentales, también ha sido recomendada para aplicaciones ortopédicas. Cabe aclarar que la "coralina HA" es un producto cubano, y que ha sido usado principalmente en relleno de huesos.

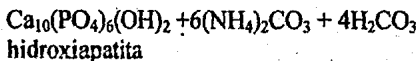
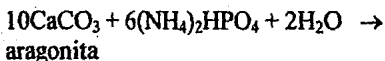
Existen muchos otros materiales sintéticos, incluso hidroxiapatita sintética que son frecuentemente utilizados como biomateriales, pero su precio es bastante elevado. Esta hidroxiapatita puede conseguirse por \$50 USD y una cantidad de aproximadamente 3 gr. La marca principal es la ORTHO-GRAPH. Esta marca es patente norteamericana, aunque hay otra patente francesa: "Bioapatite".

Los japoneses tienen la tecnología para efectuar dichas reacciones, pero el resto del mundo consiente del desgaste ecológico que esto implica, trata de buscar otras opciones para encontrar materiales similares que tengan características parecidas tal que den los resultados propios de caracterización y pruebas para un biomaterial,

tratando de obtener aquel que funcione como implante para huesos y dientes, es decir lo más parecido a la hidroxiapatita, componente principal de los mismos.

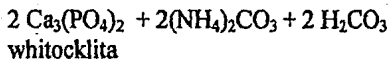
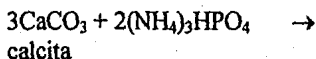
Se tienen algunos estudios de la Universidad de Pennsylvania en el cual indican que Roy & Kurtosy (11) han preparado microestructuras, teniendo características para aplicaciones protésicas, que consisten de hidroxiapatita y de whitlockita, mediante algunas reacciones a altas temperaturas y presiones. Los sólidos porosos obtenidos tienen la ventaja de permitir la circulación de los fluidos del cuerpo y de incrementar el potencial para un buen fijamiento a los tejidos. El material obtenido en dicho estudio, es poroso, inorgánico y estéril (ya que está formado a altas temperaturas), debe ser compatible con los tejidos del cuerpo y al ser usado en implantes de huesos debe estar esencialmente integrado a éstos. La hidroxiapatita es más fuerte que la whitlockita o la calcita y la reacción efectuada tiene el potencial de formar estructuras más fuertes que el material marino original (11). Además de tener la ventaja de ser química y mineralógicamente idénticos al tejido óseo humano, y de ser estable al contacto con fluidos.

Utilizando corales de la familia de las poritas, se tienen la siguiente reacción:



ec. (3.3)

Utilizando la espina de un astérido: *Acanthaster planci*, la espina fueron convertidas completamente a whitlockita (α - $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$) cuya reacción corresponde a:



ec. (3.4)

Actualmente, los estudios que se llevan a cabo en México, tratan de demostrar que pueden tenerse las características deseadas y resultados de materiales para implantes tan sólo empleando el carbonato de calcio CaCO_3 , pero utilizando estrellas de mar, por su fácil reproducción, acceso y disponibilidad.

Las estrellas de mar, comúnmente conocidas como galletas o dólar de mar, que se emplearán forman parte del phylum o grupo de los equinodermos. Estos están distribuidos en cinco órdenes principales: cidarioideos, lepidocentroideos, diadematoideos, clipeastroideos y espantangoideos. Este grupo de complejos animales marinos presenta un esqueleto dermal de espinas o escamas endurecidas. La disposición de los órganos y extremidades del cuerpo es muy peculiar, tendiéndose por lo general a una forma radial. Su locomoción es lenta y propulsada por numerosos pies pequeños que están conectados a un sistema de tubos en los que la presión del agua cambia, propiciando el movimiento. (23)

Las estrellas de mar son equinodermos, del género y especie Mellita quinquesperforata perteneciente al orden de los clipeastroideos, familia de las poritas y clase de los astéridos.

Los clipeastroideos constituyen uno de los principales órdenes de los equinodermos irregulares. Tienen una bilateralidad evidente y son generalmente aplanados; sobre el lado dorsal se notan cinco áreas petaloideas formadas por los poros para los pedicelos y

que irradian desde el centro, donde se encuentran las placas genitales y la madreporita. Los clipeastroideos viven sobre todo en los litorales de los mares calientes, más o menos enterrados en la arena. (24).

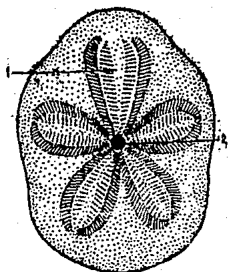


fig. (3.1) clipeastroideo. 1. Ambulacrales petaloides
dólar de mar o 2. Sistema apical
galleta de mar

Los estudios efectuados al material, como rayos-X, Espectroscopía infrarroja y microanálisis, han permitido concluir que el material está compuesto en un 99.5% de Carbonato de Calcio. Por lo que es recomendable para su uso como biomaterial.

El material es obtenido de las costas de Veracruz, y es sometido a un tratamiento de limpieza. Una vez limpio el material, se procede a efectuar la molienda en un molino de bolas hasta tener gránulos entre 0.5 y 1 mm de tamaño.

3.6 Influencia de la Porosidad

Motivados por la necesidad de soluciones más satisfactorias para una amplia variedad clínica y ortopédica, el interés en materiales porosos, implantes y dispositivos protésicos a tomado gran importancia.

La porosidad de un material es una ventaja específica para aquellos materiales fabricados ya que ésta propiedad es el potencial para el crecimiento del tejido, llegando a tener una alta "fijación biológica". (12)

Los sólidos porosos como se mencionó anteriormente, tienen la ventaja de permitir la circulación del los fluidos del cuerpo y de aumentar el potencial de un buen implante o una buena adhesión al tejido del cuerpo. La estructura del medio poroso es importante ya que los poros deben estar interconectados y tener el tamaño apropiado, forma y uniformidad para permitir el crecimiento y adhesión al tejido óseo.(13)

Según se reporta, (17) conexiones de poro entre 100 y 200 μm son necesarios para desarrollar los sistemas haversianos (o sistemas de Haver) y el sistema de distribución de sangre anastomósico que es esencial para la alimentación del hueso. El tamaño mínimo de poro que reportan para el crecimiento de células óseas y tejido fibroso varía entre 40 y 100 μm y de 5 a 15 μm respectivamente

Al ser difícil obtener artificialmente el tamaño de poro y permeabilidad del material, los materiales naturales pueden sustituirlos ampliamente; así al trabajar con la estructura ósea de los equinodermos, se observa que aunque tienen poros interconectados y cumple con la permeabilidad requerida, son muy pequeños, tanto que sólo permiten el crecimiento de tejido fibroso, razón por la cual se siguieron buscando materiales que sirvieran para implantes por medio de la réplica de sus estructura.

Estas características de porosidad, sirven como parámetro importante en la caracterización de materiales para aplicaciones médicas como implantes.

4. ÁNGULOS DE CONTACTO

Una de las técnicas conocidas para obtener información confiable sobre las propiedades de la superficie de un material, es la de ángulos de contacto.

Al depositar una cantidad pequeña de líquido en una superficie plana, horizontal y limpia de un sólido puede ser que, de permanecer en la superficie, no se extienda por completo sino que tome la forma de una gota y su borde forme un ángulo θ con el sólido denominado ángulo de contacto o, puede extenderse espontáneamente. Si el líquido no permanece en la superficie, puede ser que se absorba en el sólido.

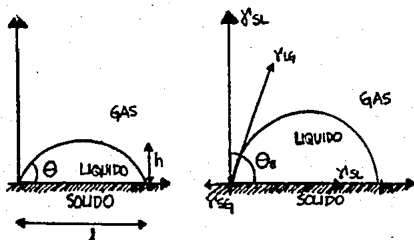


figura (4.1): a) Formación del ángulo de contacto θ , en una gota de líquido.
 b) Gota de líquido sobre un sólido, formando ángulo de contacto, mostrando las diferentes componentes del sistema.
 Donde μ_{SG} , μ_{SL} y μ_{LG} son las tensiones de superficie de la interfase SG, SL y LG respectivamente. θ es el ángulo en el equilibrio.
 S:sólido, L:líquido G:gas.

El ángulo de contacto (θ) que se obtiene al depositar una gota de un líquido, (inmiscible en el sólido) sobre una superficie plana y sólida, es el resultado del balance de las fuerzas de cohesión en el líquido y adhesivas entre el líquido y el sólido, además de incluir las hidrostáticas (20). Para eliminar efectos de la gravedad en las mediciones se usan cantidades de líquido menores a los 20 μ l.

Las mediciones de ángulos de contacto son útiles ya que frecuentemente se correlacionan con propiedades como adhesión, energía superficial y humectación que a su vez tienen aplicaciones, por ejemplo, en polvos farmacéuticos: la humectabilidad de éstos es uno de los factores controlantes en la disolución de algunas dosis, en diseño de

suspensiones y en algunos procesos tecnológicos; una de las principales aplicaciones de la humectabilidad es la determinación del carácter hidrofóbico o hidrofílico de la superficie así como oleofóbico u oleofílico (18,20). Además, éstos son fáciles de medir y los resultados pueden ser reproducibles.

La base de la técnica de ángulos de contacto es el equilibrio de tres fases, que ocurre en la línea de contacto en la interfase sólido/líquido/vapor o sólido/líquido/líquido. Este equilibrio es considerado en términos de la tensión superficial del líquido, de la energía libre interfacial sólido-líquido y la energía interfacial sólido vapor. (19).

Se define la tensión superficial (γ) como una cantidad termodinámica que caracteriza una superficie o interfase como un trabajo reversible y necesario para crear una unidad de área de la superficie a temperatura (T), volumen (V) y potencial químico del componente i (μ_i) constantes. Antiguamente, el término de tensión superficial se usaba para describir la naturaleza contráctil de algunas superficies, por ejemplo la tendencia de los líquidos a minimizar su área superficial. (14).

"La tensión superficial es la fuerza que se opone al incremento del área superficial, al aumentar el área superficial de una película extendida de un líquido, se necesitará aplicar un trabajo, que será proporcional a la cantidad de área que se aumente". (19)

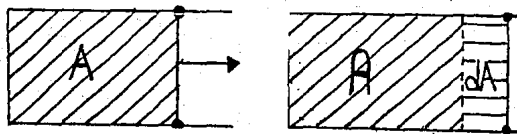


fig. 4.2) Fuerza para desplazar un cordón móvil un área dA
Trabajo necesario para incrementar el área superficial A.

El equilibrio de fuerzas en la interfaz entre un sólido rígido no deformable, un líquido deformable y la fase vapor, fue establecido por Young; a partir de las componentes horizontales de las γ 's en la figura 4.1 b).

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta - \gamma_{SG} = 0 \quad \text{ec. (4.1)}$$

despejando γ_{SG} se obtiene:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta \quad \text{ec. (4.2)}$$

Dupré definió el trabajo de adhesión: "trabajo realizado para separar reversiblemente la interfaz que forman las dos fases, en contacto y en el equilibrio." (30)



fig. 4.3) Trabajo de adhesión (s: sólido y l: líquido sl: interfaz sólido líquido)

$$W_{SLG} = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_{SG} \quad \text{ec. (4.3)}$$

De la ecuaciones 4.2 y 4.3 se obtiene la ecuación de Young y Dupré.

$$W_{SLV} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad \text{ec. (4.4)}$$

Puede definirse el ángulo de avance θ_A como el ángulo más grande que se forma cuando el perímetro de una gota avanza sobre una superficie sólida, y puede relacionarse con algunos aspectos de la estructura química de la superficie; por su parte, el ángulo de recesión θ_R se define como el ángulo formado cuando el líquido se retira de la gota, éste ángulo es menor que se observa justo antes de que retroceda el perímetro (7).

Para fines prácticos, si un ángulo de contacto es mayor de 90° se dice que el líquido no moja al sólido; en tal caso, el líquido tiende a formar gotas que se mueven fácilmente sobre la superficie, e incluso en cantidades (26), es decir, aumenta la repelencia. Un líquido moja a un sólido, solo si el ángulo de contacto es cero o casi cero. Entre estos extremos hay muchas posibilidades de mojado parcial. Estas afirmaciones se refieren a superficies limpias y lisas, pues la aspereza o rugosidad de la superficie, absorción de impurezas o la reorientación molecular de la superficie, influyen en la magnitud de θ (19). Por otro lado, la ausencia de histéresis indica homogeneidad

En superficies poco humectables, el ángulo de avance es una buena medida de la humectabilidad de la parte de superficie de baja energía, y el ángulo de recesión en una superficie es más característico de aquellas zonas de alta energía (7). Así, el ángulo de histéresis, determinado como $\theta_A - \theta_R$, es un medio para estimar la polaridad de las superficies y distinguir entre ellas los efectos de heterogeneidad.

$$\theta_H = \theta_A - \theta_R \quad \text{ec. (4.5)}$$

Algunos investigadores (25) relacionan la tensión superficial y los ángulos de contacto con la naturaleza de grupos funcionales o grupos presentes en la superficie del material.

La histéresis se debe a diferentes causas, a continuación se explicarán las principales: (26)

Adam y Jessop (21) trataron de demostrar la histéresis como un efecto de una fuerza de fricción, F , que actúa a lo largo de la superficie con igual intensidad justamente cuando se impedian los movimientos de avance y retroceso del líquido.

Good y Koo mostraron (22) la histéresis en función del volumen de gota y la relacionaron a la no uniformidad de la superficie del sólido.

La dependencia de θ_A y θ_R , con el volumen de la gota, y por tanto θ_H pueden ser grandes para sólidos que presentan rugosidad o heterogeneidad, la forma de la gota varía por la presencia y dimensiones de áreas heterogéneas en la superficie respecto a las dimensiones de la gota del líquido de prueba, también puede, como consecuencia de esto, presentar desviaciones debido a efectos gravitacionales.

Otra posible causa de histéresis es la contaminación de la superficie: cualquier tipo de impurezas inorgánicas y orgánicas influyen en θ_A y θ_R . Se sabe que θ_H es igual a cero en superficies sólidas, homogéneas y sin rugosidad (23).

El efecto de la rugosidad en θ_H puede explicarse de la siguiente forma: cuando avanza el líquido en la superficie se produce capilaridad en el fondo de las rugosidades, y al retirar el líquido pueden quedar ocluidos restos de éste, causando grandes ángulos de histéresis. Si una superficie tiene la propiedad de ser sólida, lisa y homogénea, entonces el volumen de una gota de líquido puro en el rango de 10 a 20 μl será independiente del ángulo de contacto. En el caso contrario dicho volumen será dependiente de θ , y puede ser usado para estudiar la rugosidad y/o heterogeneidad de la superficie. (21,22,26)

La absorción parcial del líquido en el sólido y el posible hinchamiento es también causa de histéresis, por ejemplo en superficies poliméricas, mientras la superficie se "hincha" por el líquido que se difunde en ella, θ disminuye. Puede presentarse otro fenómeno causante de histéresis en la superficie de un material donde los grupos funcionales presentes se orienten para interactuar con la fase líquida, lo que ocasiona una disminución de la tensión superficial y en consecuencia del ángulo de contacto.

La histéresis es comúnmente medible mediante algún método de mediciones de ángulos de contacto, como los que se describen en la siguiente sección, pero aquí se nombran los más sencillos.

La histéresis puede medirse depositando una gota en una superficie sólida e inclinando la superficie, lentamente esto es, hasta que se produzca un deslizamiento inicial y la gota se empieza a mover lentamente sobre la superficie sólida. Se mide el ángulo de avance en el extremo bajo del plano y el ángulo de recesión en la porción superior del plano.

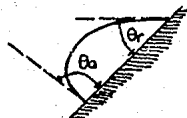


Fig. 4.5) Técnica de medición del ángulo de contacto, empleando un plano inclinado. Los ángulos formados cuando la gota empieza a resbalar sobre el sólido son el ángulo de avance y el de recesión.

Otra manera de obtener del ángulo de histéresis es por aumentos discretos del volumen de la gota utilizando una jeringa. El ángulo de recesión se mide mediante decrementos de volumen de la gota y registrando las mediciones. Algunas veces se mide al ángulo de recesión dejando evaporar la gota con el tiempo, presentando esta técnica algunos inconvenientes por las posibles impurezas que pudiesen permanecer.

Las características del líquido de prueba en contacto con el sólido también determinan los valores de θ ; entre ellos están su peso molecular, volumen, polaridad, viscosidad, estructura química y punto de ebullición, además la fase gaseosa o vapor es determinante por su capacidad para adsorberse y absorberse en la fase líquida y sólida.

Para medir la hidrofiliicidad se utiliza agua desionizada para efectuar las mediciones, siendo un líquido difícil de utilizar, por su volumen molecular pequeño, que origina penetración e hinchazón local en algunas de las superficies. De la misma manera, el agua es el constituyente clave de todos los medios biológicos, por lo que es el líquido que se escoge para mediciones de ángulos de contacto y estudios de interfaces de materiales con aplicaciones biomédicas.

Debido a interacciones de iones en las superficies y posibles efectos de pH y cargas, puede esperarse que un buffer filtrado pueda usarse como líquido para medir y para materiales biomédicos en lugar de agua (7).

Para muchas aplicaciones, el ángulo de contacto θ es el único valor requerido para evaluar las propiedades de mojado de un material, además θ es utilizado como un valor para controlar la calidad y monitorear el tratamiento y limpieza de la superficie.

4.1 Métodos para medir los ángulos de contacto

Existen varias técnicas de medición de ángulos de contacto, algunas se describirán en esta sección y se profundizará, posteriormente en la técnica empleada en éste estudio.

1. Medición directa en microscopio de la 3 fases, (interfases) con un goniómetro; Zisman y otros investigadores (25) veían la gota pendiente a través de un microscopio al cual se le adapta un goniómetro, midiendo el ángulo directamente. Hay otros métodos, donde se forma una gota mediante la manipulación de una microjeringa y se deposita sobre una superficie sólida. El ángulo puede medirse mediante fotografías de perfil de la gota, o con un telemicroscopio adaptado al microscopio.

Este método es ampliamente empleado ya que presenta algunas ventajas sobre los otros como el fácil aumento del volumen de la gota o burbuja para obtener ángulos de avance y recesión, se minimiza la contaminación por influencia de viento o aire, y se garantiza el equilibrio S/L/V en la interfase con la presión de saturación del líquido.

2. Medición de las dimensiones del perfil de una gota en una superficie, donde el ángulo de contacto puede determinarse con relaciones esféricas y trigonométricas.(14)

3. Medición del ángulo de contacto por capilaridad o en un plato vertical con un líquido de γ conocida.

El ascenso capilar es una manifestación de la tensión superficial, (19) cuando un líquido asciende por un capilar, si moja las paredes de tubo, se forma una superficie cóncava, pues la presión es mayor en esta superficie en virtud de la diferencia de presión en superficies de líquido curvas.

Con el ascenso capilar se tiene la formación de un "menisco" como resultado de las fuerzas de adhesión entre las moléculas del líquido, fuerzas de cohesión dentro del tubo y de las paredes del tubo. Estas fuerzas determinan el ángulo de contacto formado por el líquido y las paredes del tubo.

Generalmente se utilizan capilares de vidrio debido a su transparencia y a que es mojado por la mayoría de los líquidos. Este debe estar perfectamente limpio, uniforme, y de longitud y diámetro conocidos. Este método es uno de los más confiables y no se necesitan grandes cantidades de soluciones.

4. Técnica del anillo de Du-Nouy.

Consiste en medir la fuerza necesaria para separar un anillo de platino de radio conocido colocado en la superficie o interfase del líquido.

La tensión superficial actúa sobre la circunferencia del anillo, considerándose dos lados o interfases que forman una película. Du Nouy supone que la fuerza de separación está dada por la tensión superficial multiplicada por la periferia de la superficie desprendida (19).

5. Balanza de Wilhelmy.

Consiste en una placa similar a un cubreobjetos, que se pone en contacto con la superficie del líquido. La placa está suspendida por un tensor conectado a una balanza u otro mecanismo que permita medir la fuerza necesaria para separar la placa de la superficie del líquido. El punto en el que se separa la placa del líquido es cuando se igualan la fuerza de tensión con la tensión superficial.

En esta balanza la fuerza medida en profundidad de inmersión es menor a la fuerza medida en emersión. Para muchas superficies se presenta el comportamiento de histéresis. El ángulo obtenido en inmersión es el ángulo de avance θ_A y el de la emersión es el ángulo de recesión θ_R . La diferencia $\Delta\theta$ se llama histéresis de ángulo de contacto. Neumann (19) desarrolló a partir de la técnica de la Balanza de Wilhelmy un método capaz de reportar los ángulos de contacto con una precisión de 0.1° .

4.2 Goniómetro para medir ángulos de contacto

El goniómetro, es un dispositivo especial para medir los ángulos de contacto mediante el método de "sessile drop"(15,16).

De manera general consta de las siguientes partes (27):

- a) Un sistema de soporte llamado banco óptico, con tornillos y nivelación.
- b) Un telescopio equipado con lentes, de objetivos 10X y 2.3X montado sobre el banco óptico con un mecanismo para deslizarlo sobre el mismo. El dispositivo se encuentra incorporado internamente a una transportador calibrado en incrementos de un grado.
- c) Un soporte, con un mecanismo para desplazarlo por los ejes x, y y z. Sobre dicho soporte, se fija una celda portamuestras a la cual pueden adaptarse otros dispositivos como celdas o cámaras para mantener un control de temperatura y presión, flujos de agua de enfriamiento, etc.
- d) Un sistema de iluminación que consta de un control de iluminación, que regula la potencia suministrada, también contiene un soporte para colocar los diferentes filtros por los cuales se hacen pasar los rayos luminosos y un diafragma, para regular la cantidad de luz que pasa al sistema.

e) Una microjeringa para suministro de líquidos. Este dispositivo permite una rápida y precisa formación de gotas. Permite agregar o retirar continuamente líquidos de una gota "sessile" para determinar ángulos de avance y recesión.

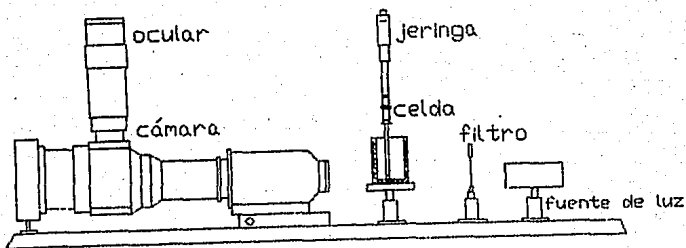
f) Reguladores de temperatura y potenciómetros. El goniómetro básico permite efectuar las mediciones de ángulos de contacto bajo las condiciones ambientales, pero pueden adaptársele diferentes dispositivos diseñados para estudios a diferentes condiciones.

Con ésta técnica pueden evaluarse materiales fotosensibles y ver las modificaciones y respuestas ante una fotoexcitación. Es por esto que puede trabajarse con filtros de diferentes longitudes de onda.

Para materiales biológicos, se prefiere utilizar un filtro color verde, ya que estudios previos revelan que con este filtro es más apreciable el contraste entre el material o sustrato y el perfil del contorno de la gota de líquido.

A continuación se presenta un esquema con las partes principales que constituyen el goniómetro de ángulos de contacto.

Goniómetro



5. EXPERIMENTACIÓN:

5.1 Materiales

Los líquidos usados para medir ángulos de contacto fueron agua desionizada (Facultad de Química, UNAM), yoduro de metileno (Aldrich Chemical Company Inc.), n-decano, n-dodecano (Sigma Chemical Co.) y polidimetilsiloxanos de 10000 y 50000 cs (Petrarch Systems).

El material sólido que se estudió es la Estrella de Mar. Dada su morfología se molió y se formaron pastillas para medir los ángulos de contacto.

Los aparatos utilizados fueron:

Goniómetro de ángulos de contacto Ramé-Hart mod 100-00 115.

Microtermopar de cromo-níquel, acoplado a un detector (Love, Control Corporation, modelo 151-786).

Para microscopía óptica, se utilizó un microscopio óptico (Olympus, BH-2), con lentes a aumentos de 10, 20 y 40X.

Microscopía electrónica de barrido. Se empleó un Scanning Microscope, JEOL-JSM-5200.

Espectroscopía de Infrarrojo (Nicolet MX-S).

5.2 Obtención de las superficies sólidas de Estrella de Mar.

Las Estrellas de Mar (Mellita quinquesperforata) empleadas en éste proyecto, provienen de las costas de Veracruz. La estrella se somete a un tratamiento de limpieza para eliminar material orgánico, como colágeno, tejido conjuntivo y hematopoyético, este proceso de limpieza es similar a la que describe Miguel Angel Araiza Tellez en la tesis doctoral (29).

Una vez limpias se cortan en fracciones de aproximadamente $3\text{cm} \times 0.5\text{cm}$ y se reducen en molinos de bolas hasta alcanzar gránulos pequeños de aproximadamente 0.5-1 mm. Esta es la presentación en la cual se recibió la muestra para efectuar las pruebas de ángulos de contacto.

Posteriormente, las muestras, son pulverizadas en morteros de ágata. El polvo se comprime para obtener pastillas de aproximadamente 1cm de diámetro y con diámetros de poro menores a $1\mu\text{m}$. Para lograr la compresión se utilizó una prensa (ERKO PH-2IT) y un dado de acero-molibdeno.

5.3 Selección de la Presión de Compresión.

Para encontrar la presión adecuada a la cual se debe someter la muestra, para obtener diámetros de poro tales que permitan la formación y medición de ángulos de contacto se efectuaron las siguientes pruebas:

1. Pastilla a presión de 400 kg/cm^2 . Se depositó una gota de aproximadamente $4\mu\text{l}$ de agua desionizada, observándose una completa absorción.

Con presiones ligeramente mayores de 500 kg/cm^2 se obtuvieron los mismos resultados, probando también con otros líquidos como yoduro de metileno, n-decano y polidimetilsiloxanos de diferentes viscosidades. La rápida penetración del líquido al seno de la pastilla fue evidente en todos los casos, por lo que se procedió a comprimir a mayores presiones.

2. Una pastilla de 1 cm de diámetro comprimida a 7 ton/cm^2 de presión mostró un ángulo de contacto pequeño al colocar una gota de agua en la superficie que tardó poco más de 30 segundos en penetrar el material.

3. Pastillas comprimidas a 10 toneladas/cm^2 , empleando un dado de acero-molibdeno de presión muestran una formación de ángulos de contacto medibles y con un tiempo adecuado para efectuar la medición. Con las pastillas comprimidas a 12 toneladas/cm^2 de presión se observó el mismo comportamiento.

Con estos experimentos preeliminares se demuestra que hay una gran influencia de la porosidad en las mediciones de ángulos de contacto; por lo que se decidió trabajar a presiones: 10, y 12 toneladas/cm².

Esta actividad fue complementada con los resultados de la Microscopía electrónica de Barrido, para lo cual fueron analizadas muestras a diferentes presiones para observar la compactación lograda y los tamaños de poro, éstas presiones fueron 500 kg/cm², 3, 7, 10 y 12 ton/cm².

5.4 Técnicas de medición

5.4.1 Determinación de ángulos de contacto.

Se usó un goniómetro Ramé-Hart mod.100-00 115, para determinar los ángulos de contacto de avance (θ_A), y de recesión (θ_R); un haz luminoso monocromático verde, es usado para valorar los sustratos carbonato de calcio. La intensidad de luz proviene de una lámpara de tungsteno de intensidad variable, la intensidad luminosa se ajustó al mínimo para asegurar que el sistema no presente variaciones de temperatura y no sea perjudicial para el ojo humano.

Todas las mediciones se efectuaron a temperatura de 27°C, y la humedad dentro de la cámara se mantuvo constante poniendo una ampollita llena de agua pura dentro de la cámara cerca de la muestra.

Bajo estas condiciones de iluminación se obtienen variaciones de temperatura menores de 0.5 °C, evitando así disminuciones de volumen en la gota por evaporación y en consecuencia variaciones en θ .

Las microgotas se obtienen mediante el uso de una jeringa "Hamilton", de teflón acoplada a un sistema cuantitativo de dosificación con volúmenes de gotas de 2 μ l.

Se trabajaron volúmenes de gota entre 6 y 18 μ l, que cae dentro del rango que se recomienda para esta técnica (15,16).

5.4.2 Microscopía óptica

Las muestras se observaron en el microscopio óptico, a los 3 aumentos disponibles, se empleó una lámpara de luz, para poder observar las muestras por difracción esto se efectuó con la finalidad de comprobar la limpieza de la superficie así como posibles impurezas que pudiesen modificar los resultados.

5.4.3 Microscopía electrónica de barrido

Las muestras compactadas a las presiones indicadas se observaron en el Microscopio Electrónico de Barrido, así se evaluó el grado de rugosidad y compactación que presentan los sustratos, la variación del tamaño de poro como consecuencia de la compresión a diferentes presiones.

Las muestras fueron doradas con la técnica de evaporación con oro, para obtener una capa delgada para reducir los efectos de carga en el microscopio electrónico. El tamaño aproximado de éstas fueron de 5mm.

5.4.4 Espectroscopía FT-IR

Las muestras se analizaron por espectroscopía en el infrarrojo (FT-IR), con la finalidad de comprobar su pureza y composición.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos para los tipos de pruebas efectuadas

6.1 Análisis de la superficie por medio de SEM

La figura 6.1 muestra las superficies de Estrella de Mar, compactadas a diferentes presiones, puede observarse una superficie heterogénea. Al aumentar la presión, disminuye el diámetro de poro, obteniéndose una mayor compactación. Pueden observarse también algunas partículas, posibles impurezas en la superficie.

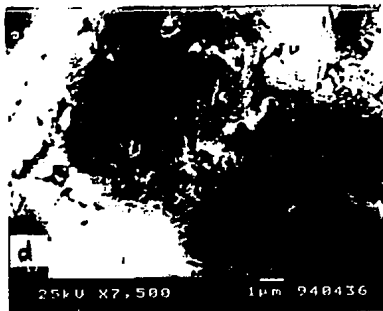
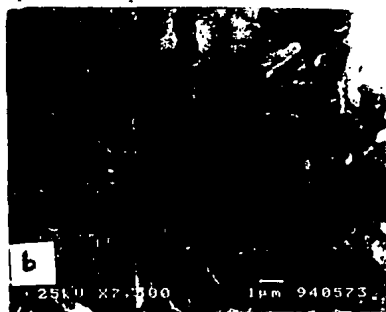
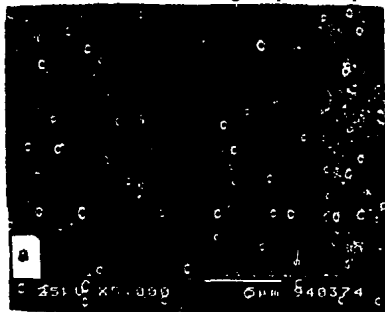




fig. 6.1) Microfotografías de las superficies comprimidas a diferentes presiones.
 a) 0.5 toneladas de presión. b) 3 ton. c) 5 ton. d) 7 ton e) 10 ton.

Como es de esperarse el tamaño de poro y compactación se incrementan conforme se aumenta la presión de compresión. Las fotografías de SEM lo demuestran claramente. (Fig. 6.1) Las muestras comprimidas a pequeñas presiones, muestran mayor cantidad de agujeros o zonas oscuras. A partir de la compresión a 7 toneladas se observa una compactación más uniforme.

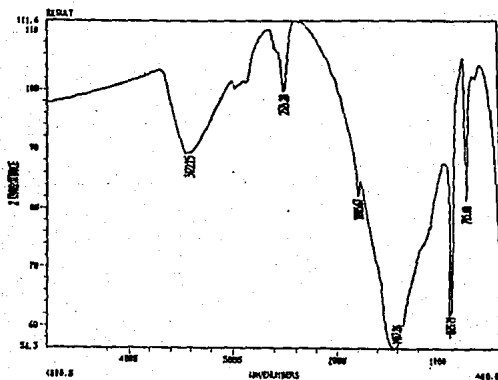
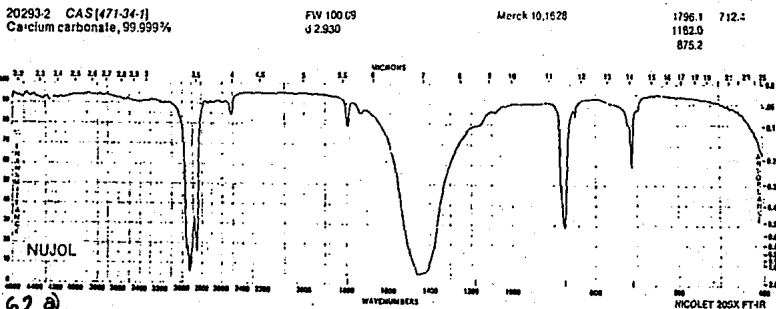
Los tamaños aproximados de poro que muestran las fotografías de SEM para 3,5 y 7 y 10 toneladas son de 1, 0.65, 0.44 y 0.29 μm . siendo perceptible también la disminución de la cantidad de poros al aumentarse la presión de compresión. Ver figura 6.1.

6.2 Análisis de IR

La figura 6.2 (a) muestra el espectro característico del carbonato de calcio (24), mientras que la figura 6.2 (b) muestra el espectro obtenido de IR para la Estrella de Mar. La figura (c) muestra el IR realizado por otros autores para el mismo material. (25).

Comparando los espectros, se observa que coinciden en los números de onda de los principales picos.

La técnica de infrarrojo sirve entonces para comprobar la composición del material, es decir, los grupos funcionales que lo integran, en este caso el CO_3^{2-} .



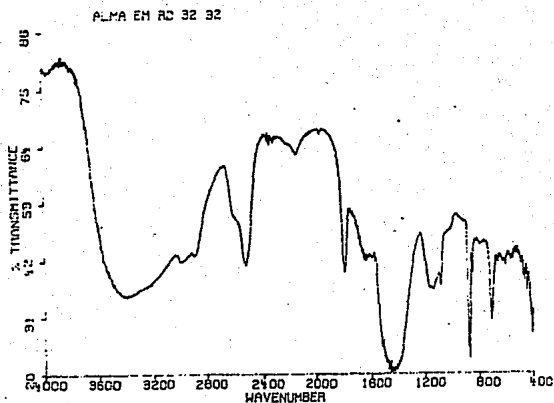


fig. 6.2. Espectros de IR. a) Espectro característico del carbonato de calcio (28)
 b) Espectro obtenido para la Estrella de Mar.
 c) Espectro de la Estrella de Mar en (29).

6.3 Ángulos de Contacto

Los ángulos de contacto obtenidos para las muestras a 8, 10 y 12 toneladas durante un tiempo de 3 minutos se presentan en la figura 6.3 a,b,c y d. Cada punto mostrado en la gráfica, es el promedio de aproximadamente 10 mediciones. (Estos datos están desglosados en la memoria de cálculo al final del presente capítulo).

La pastilla comprimida a 8 ton muestra los ángulos de contacto más pequeños, esto puede apreciarse en la figura 6.3 d), donde es evidente que hay gran influencia de la presión de compresión reflejada en los ángulos de avance del material.

Un comportamiento semejante siguen las pastillas comprimidas a las mismas presiones, pero con un tiempo de residencia de 5 minutos. (figura 6.3 e).

Puede verse que el ángulo de recesión, disminuye conforme se disminuye el volumen de la gota. Este fenómeno tiene interpretaciones basadas en efectos debido a la gravedad, heterogeneidad y contaminación de la superficie.

Si se analizan los resultados para una misma presión a los dos tiempos de residencia empleados, se ve que las diferencias en magnitud para θ_A no son muy grandes, pero para θ_R son mayores para el mayor tiempo de residencia, es decir, para 5 min, fenómeno que se refleja en la histéresis. Esto nos indica que hay una influencia de la presión de compresión en la compactación del material, al hacerse la superficie más compacta, disminuye la heterogeneidad y porosidad. Esto puede apreciarse en la figura 6.3 f) donde se grafican los ángulos de avance y recesión a una misma presión, en este caso de 10 toneladas, con los dos tiempos de residencia trabajados.

El rango confiable de volumen para obtener los ángulos de contacto, está entre los 6 μ l y los 18 μ l como se observa en las figuras 6.3. Así el experimento se inició depositando 6 μ l de agua desionizada, de esta manera, se eliminan altas dispersiones en los volúmenes más pequeños (15,16).

La uniformidad de la superficie ha sido utilizada frecuentemente para explicar las diferencias entre θ_A y θ_R así como la dependencia de los ángulos de contacto en el volumen de la gota.

En la figura 6.3 g) se ve que existe una dependencia casi lineal del ángulo de recesión con el volumen de gota, que se relaciona con la falta de uniformidad en la superficie y su efecto directo sobre la histéresis se ve claramente en la figura 6.3 h); las histéresis más bajas las reportan las pastillas comprimidas a 10 ton 5 min, 12 ton 3 min y 12 ton 5min, que según las microfotografías SEM tienen los menores tamaños y distribuciones de poro, lo cual contribuye al aumento de uniformidad en la superficie.

Las microfotografías SEM muestran que la superficie presenta irregularidades que recaen sobre los resultados de la histéresis, siendo ésta más apreciable en las muestras comprimidas a menos presiones y para aquellas que se comprimieron al tiempo de residencia más bajo. (Fig. 6.3 h). Como se indicó en la sección 6.1, las fotografías SEM mostraron una evidente disminución en la porosidad del material, que fue lograda por medios mecánicos.

Se muestra una tabla con la diferencia promedio de los ángulos de avance y recesión (Angulo de Histéresis) en el rango de volumen establecido. Donde se aprecia una diferencia clara considerando las variables de presión y tiempo de residencia en el tratamiento de las muestras.

FILTRO VERDE	3 MINUTOS θ_H PROM	5 MINUTOS θ_H PROM
8 TON	16.91	9.72
10 TON	11.58	9.70
12 TON	3.82	3.08

Tabla 6.1. Diferencia promedio entre los ángulos de avance y recesión en las pastillas de carbonato de calcio con presiones y tiempos de residencia.

Los valores promedios θ_A , θ_R y θ_E en el rango de los volúmenes de prueba de 6 a 18 μ l se desglosan en la siguiente tabla y se compara el efecto tanto de la presión como del tiempo de residencia para las muestras.

TIEMPO	3 MIN			5 MIN		
PRESION	θ_A	θ_R	θ_E	θ_A	θ_R	θ_E
8 TON	48.44	31.28	39.48	55.45	46.7	51.6
10 TON	54.95	43.38	49.17	56.85	46.87	51.87
12 TON	62.1	58.27	60.18	54.08	60.11	61.65

Tabla 6.2 Ángulos de avance, recesión y equilibrio promedios.

Se hizo un análisis estadístico efectuando una regresión lineal de los puntos experimentales, para los ángulos de avance, obteniendo una ecuación que represente el comportamiento de las gráficas, las cruces en la gráfica 6.3 h) e i), muestran los datos experimentales mientras que la línea continua la ecuación ajustada. Puede verse que para los dos tiempos de residencia la diferencia en ángulos es pequeña, lo que se corrobora con las ecuaciones:

$$\begin{array}{ll} 10 \text{ T } 3 \text{ MIN } & Y=1.287X+39.50 \quad \text{corr. } 0.988 \\ 10 \text{ T } 5 \text{ MIN } & Y=1.539X+38.38 \quad \text{corr. } 0.993 \end{array}$$

Las dispersiones no son muy altas comparadas con las que muestran las pastillas comprimidas a 8 toneladas que presentan dispersiones de más de 5 unidades. Para este caso, las dispersiones promedio son de 0.66 grados y tomando también como referencia el valor máximo que se sugiere para incertidumbres en aparatos de medición de la mitad de la división más pequeña de la escala de éstos, la incertidumbre sería de 0.5°. Así, para las pastillas de 10 ton se tendría un error del 24% máximo.

Esta dispersión de datos disminuye para las pastillas comprimidas a presiones mayores, como puede observarse en la tabla siguiente, las dispersiones son mucho menores ya que hay mayor uniformidad tanto en el material como en los resultados. En este caso, el promedio de las dispersiones sería de 0.29°, lo que proporcionaría un porcentaje de error menor: 10% aproximadamente.

En la gráfica 6.3 i) se muestra el ajuste de los datos experimentales a las siguientes ecuaciones:

$$\begin{array}{ll} 12 \text{ T } 3 \text{ MIN } & Y=1.81X+40.39 \quad \text{corr. } 0.998 \\ 12 \text{ T } 5 \text{ MIN } & Y=1.70X+42.84 \quad \text{corr. } 0.999 \end{array}$$

que describen el comportamiento de una línea recta con características y dispersiones que se mencionan a continuación.

VOLUMEN	10 T 3 MIN	10 T 5 MIN	12 T 3 MIN	12 T 5 MIN
6	-1.43	-0.92	0.35	0.38
8	0.6	-0.20	0.04	0.79
10	0.62	0.72	-0.28	-0.61
12	1.05	1.05	-0.30	-1.40
14	0.07	0.56	-0.42	0.01
16	-0.10	-0.61	0.56	0.41
18	-0.7	-0.59	0.05	-0.42
PROM	0.65	0.66	0.29	0.57

Tabla 6.3. Dispersiones de los ángulos de avance

En la gráfica 6.3 i) se muestra el ajuste de los datos experimentales a las siguientes ecuaciones:

$$12 \text{ T } 3 \text{ MIN } Y=1.81X+40.39 \quad \text{corr. } 0.998$$

$$12 \text{ T } 5 \text{ MIN } Y=1.70X+42.84 \quad \text{corr. } 0.999$$

que describen el comportamiento de una línea recta con las características y dispersiones arriba mencionadas.

ESTRELLA DE MAR

ANGULOS DE CONTACTO

8 TON 3 MIN

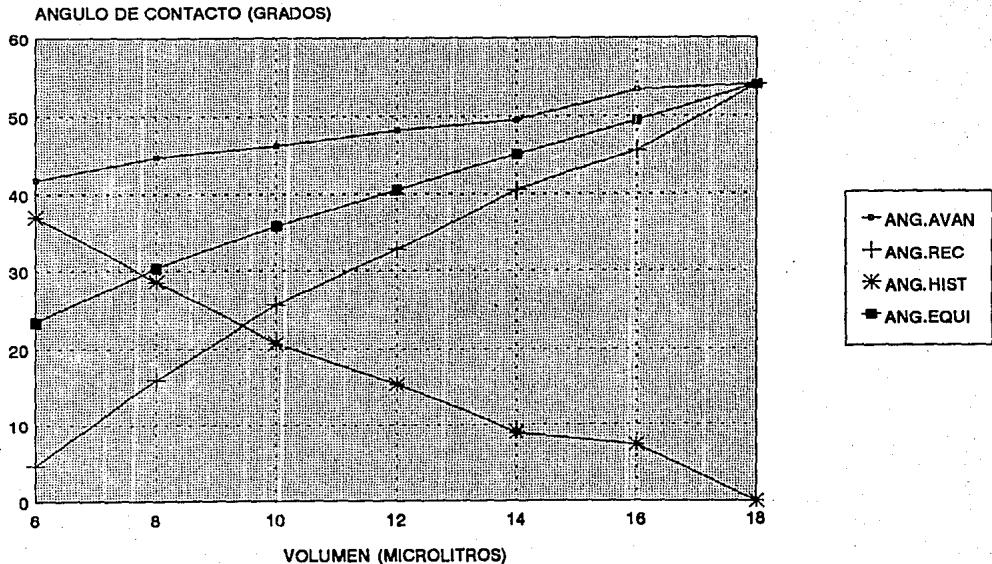


Fig. 6.3 a) Angulos de Contacto a 8 Ton y 3 min

ESTRELLA DE MAR

ANGULOS DE CONTACTO

10 TON 3 MIN

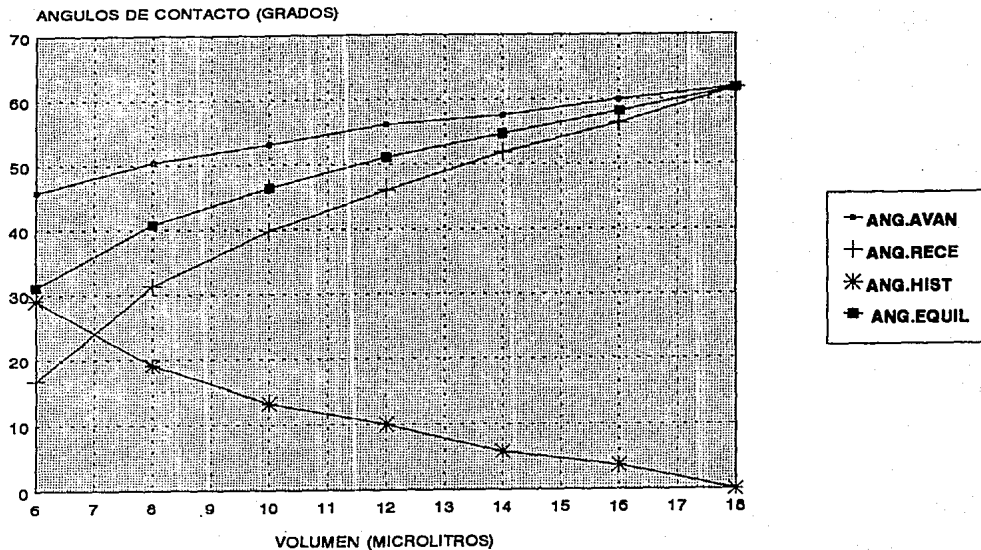


Fig. 6.3 b) Angulos de Contacto 10 ton y 3 min

ESTRELLA DE MAR

ANGULOS DE CONTACTO

12 TON 3 MIN

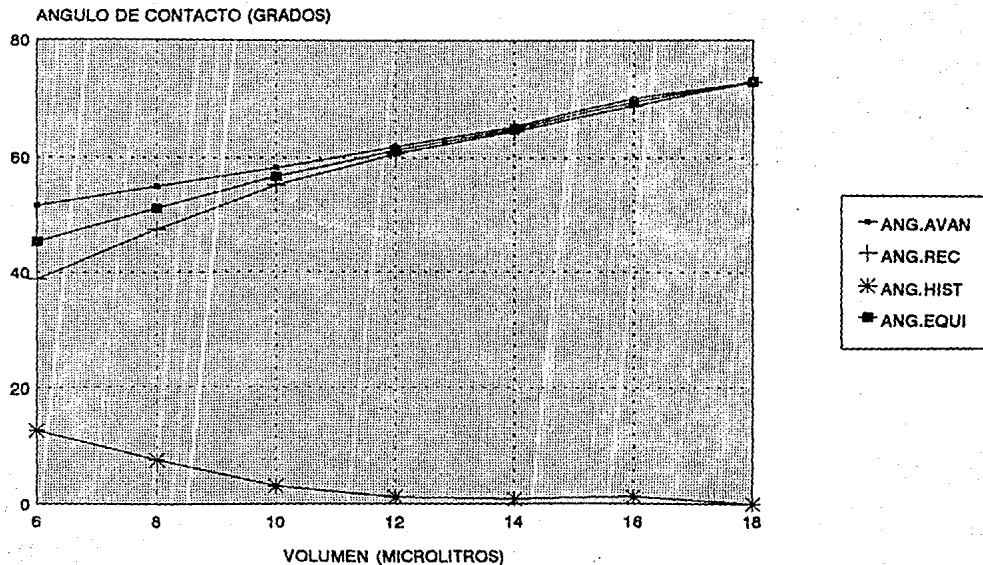


Fig. 8.3 c) Angulos de contacto 12 ton v 3 min

ESTRELLA DE MAR

ANGULOS DE AVANCE 3 MINUTOS

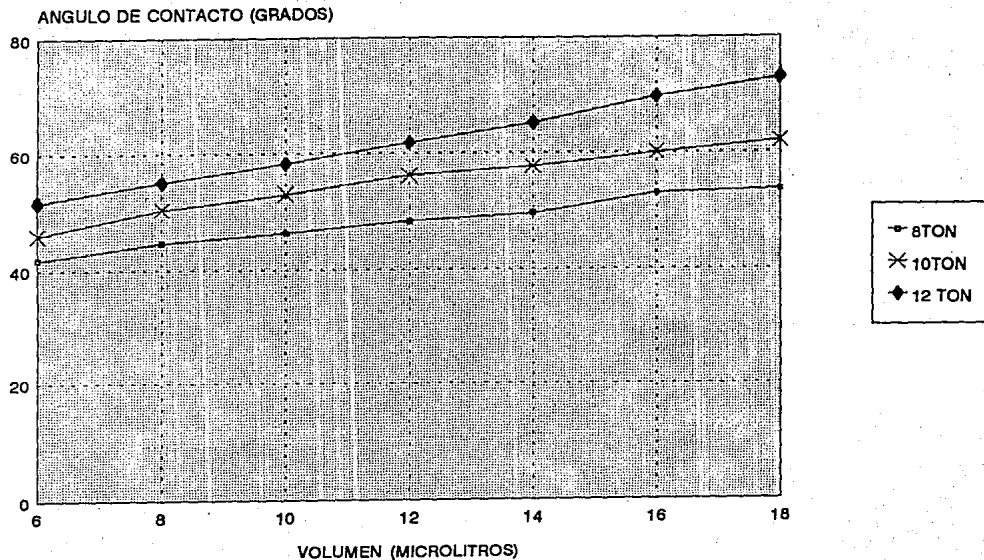


Fig. 6.3 d) Angulos de Avance a diferentes presiones y 3 min

ESTRELLA DE MAR

ANGULOS DE AVANCE 3 Y 5 MINUTOS

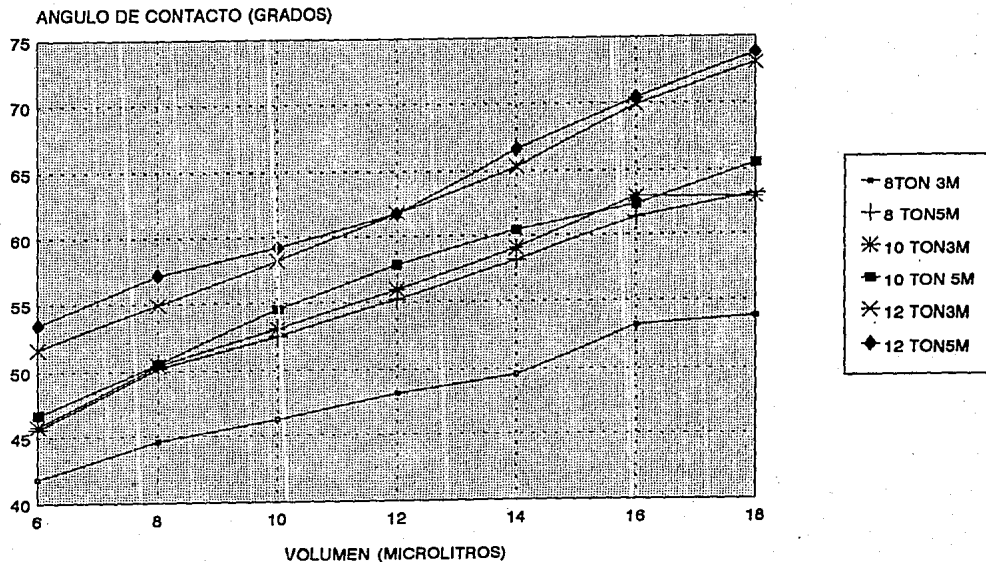


Fig. 6.3 e) Angulos de avance a 8,10,12 ton y 3 y 5 min

ESTRELLA DE MAR

ANG. AVANCE Y RECESION

10 TON 3 Y 5 MINUTOS

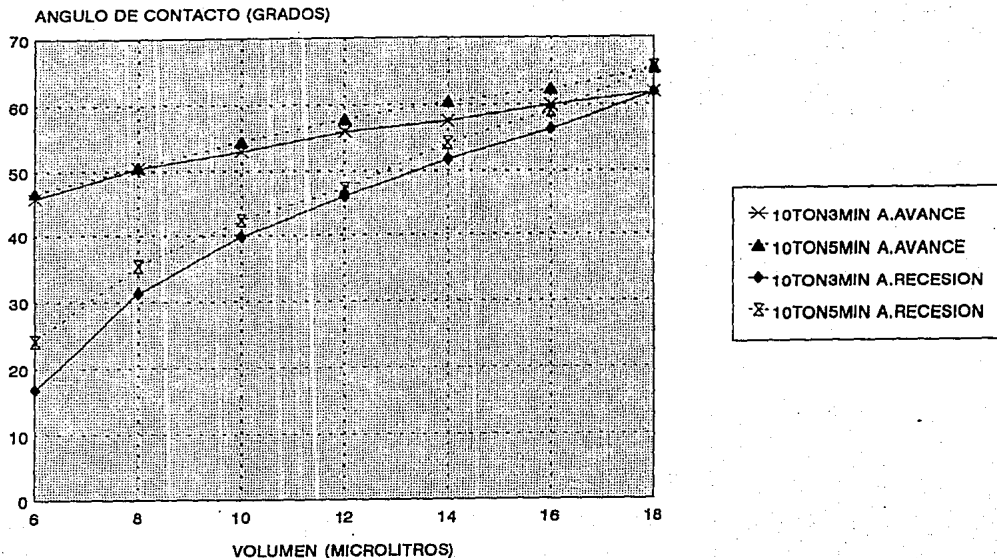


Fig. 6.3 f) Angulo avance y recession a 3 y 5 minutos

ESTRELLA DE MAR

ANGULOS DE CONTACTO
ANGULO DE RECESION

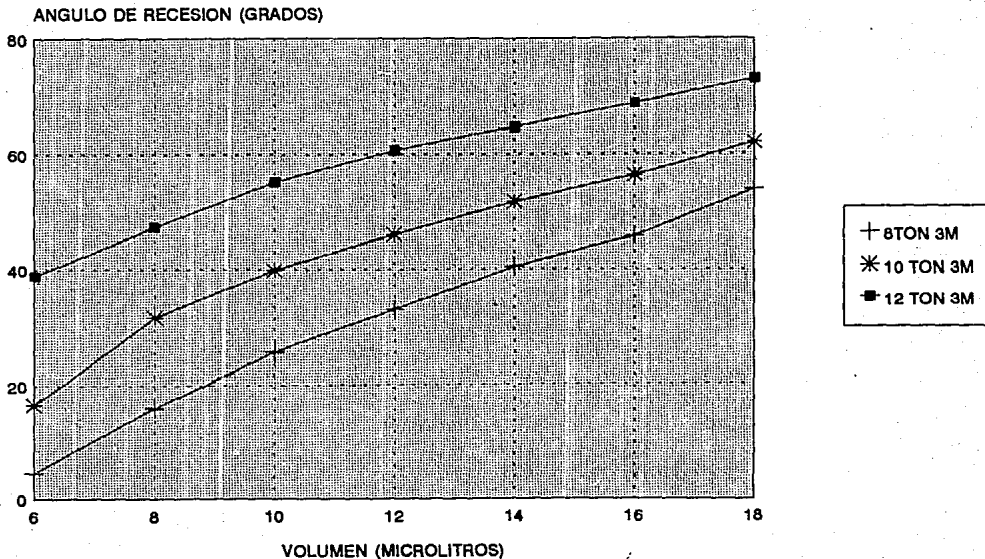


Fig. 6.3 g) Angulos de recession 3 M

ESTRELLA DE MAR

ANGULOS DE HISTERESIS

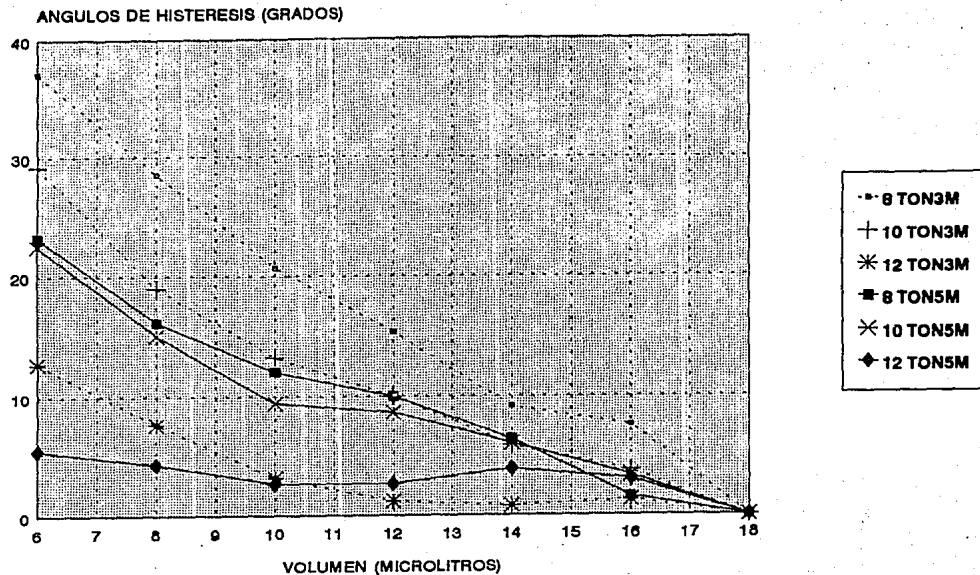


Fig. 6.3 h) Angulos de histeresis

ESTRELLA DE MAR

ANGULOS DE AVANCE 10 TON 3 Y 5 MIN

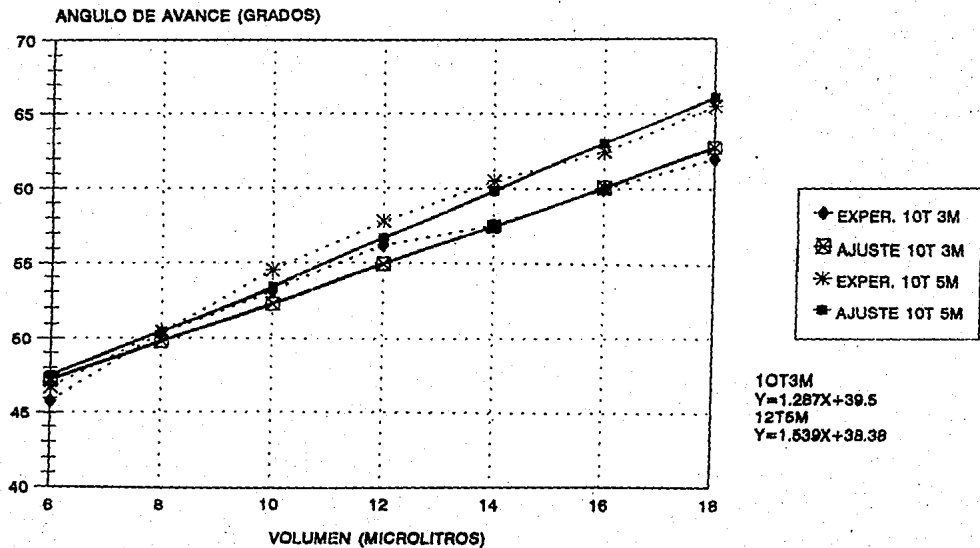


Fig. 6.3 h) Ajuste de datos experimentales para el ángulo de avance.

ESTRELLA DE MAR

ANGULOS DE AVANCE 12 TON 3 Y 5 MINUTOS

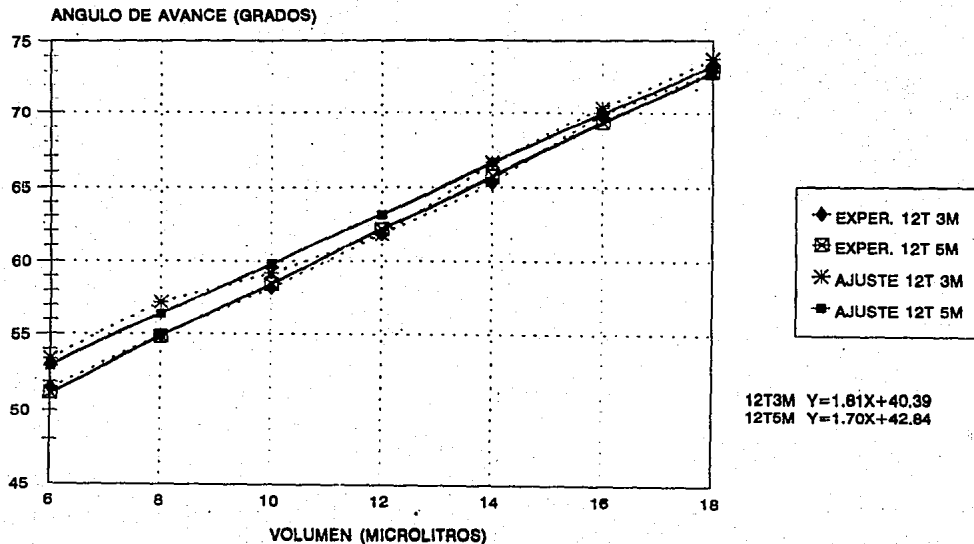


Fig. 6.3 i) Ajuste de datos experimentales para el ángulo de avance.

7. CONCLUSIONES

La caracterización de superficies puede llevarse a cabo por medio de diversas técnicas como las que se mencionan en la sección 2.4, una de éstas técnicas que proporciona información básica y confiable del comportamiento, características y forma de una superficie es la medición del ángulo de contacto.

Se mostró a lo largo del experimento lo importante que son otras técnicas como la microscopía óptica y la microscopía electrónica de barrido, que fundamentan y soportan muchos de los resultados que se obtienen por ésta técnica.

Los ángulos de contacto se midieron poniendo una gota sobre el material, comprimido a diferentes presiones. El polvo fue comprimido para tratar de eliminar al máximo la posibilidad de rugosidad y porosidad en la superficie del material, ya que tanto la rugosidad como la porosidad aunadas a la posible contaminación pueden influenciar el ángulo de contacto obtenido. En algunas situaciones prácticas como en biomedicina, la rugosidad del material, juega un papel importante para la determinación de la humectabilidad de los líquidos que lo cubren, ya que podría afectar la adhesión de partículas a la superficie del sólido.

Después de analizar los resultados para los sólidos se pueden hacer algunas observaciones.

Se observa un comportamiento lineal del ángulo de avance de las muestras, con respecto al volumen, esta linealidad esta relacionada con el aumento de volumen de líquido y eliminación de volúmenes pequeños de líquido (2 y 4 μ l) que producen inestabilidad y "ruido" en el manejo de los datos experimentales tal como se planteó al inicio del experimento y conforme se reporta en la literatura (31). Se observó una

linealidad considerable comprobada con los coeficientes de correlación de las regresiones así como en las gráficas 6.3 h) y 6.3 i).

El efecto de rugosidad en ángulos de contacto puede estudiarse mejor a partir de la histéresis, que ocurre al compararse los ángulos de avance θ_A y de recesión θ_R .

La histéresis existe aún en el material comprimido a la mayor presión alcanzable en la prensa utilizada, lo cual es de esperarse con superficies heterogéneas. La histéresis es mayor para los volúmenes menores de gota, y se debe principalmente a cambios o variaciones en los ángulos de recesión.

La técnica de medición del ángulo de contacto proporciona resultados precisos, reproducibles, y altamente sensibles a impurezas en la superficie, por lo que es necesario tener un cuidadoso manejo del material.

El conocimiento de la superficie y estructura de los materiales permitirá entender y predecir situaciones de biocompatibilidad, y proporcionará la información necesaria para diseñar mejores materiales. Esta labor requiere de la identificación y cuantificación adecuada de todos los grupos químicos y estructuras atómicas en la superficie del material.

El éxito del empleo de este material como posible sustituto de huesos y dientes depende de la profundidad y grado de avance en investigaciones "in vivo", las cuales actualmente se llevan a cabo en animales de laboratorio. En cuanto se tenga la caracterización total de este material se podrán ampliar sus aplicaciones a nivel humano, esto implica un arduo y profundo trabajo, que como se mencionó al principio de este

estudio y se muestra durante su desarrollo, es un trabajo multidisciplinario y necesita la colaboración de personas de diferentes especialidades con un una misma finalidad: El poder sustituir con materiales alternativos, de fácil acceso y disponibilidad un tejido como lo es el tejido óseo.

CÁLCULOS Y RESULTADOS

CALCULOS

8TON 3M

VOL.	PROM.	ANG.AVA	ANG.REC	ANG.HIST	ANG.EQU
6	41.5	41.5	4.7	37.1	23.3
8	44.8	44.8	4.6	28.6	30.3
10	46.8	46.8	25.5	20.7	35.9
12	49.2	49.2	32.8	15.4	40.5
14	49.8	49.8	40.5	9.1	45.1
16	53.2	53.2	45.7	7.5	49.5
18	53.8	53.8	53.8	0	53.8
16	45.7				
14	40.5				
12	32.8				
10	25.5				
8	16				
6	4.7				

8TON 5 M

VOL.	PROM.	ANG.AVAN	ANG.RECE	ANG.HIST
6	45.6	45.6	27.4	18.2
8	50.2	50.2	39	11.2
10	52.4	52.4	43	9.4
12	55.2	55.2	47.6	7.6
14	58.2	58.2	52.4	6
16	61.4	61.4	61.6	1.6
18	65.2	65.2	65.2	0
16	61.6			
14	52.4			
12	47.6			
10	43			
8	39			
6	27.4			

CALCULOS

10 TON 3 M

VOL.	PROM	DES.STD	ANG.AVA	ANG.RES	ANG.HIST	ANG.EQU
6.0	45.8	5.67	45.8	16.8	29.2	31.2
8.0	50.4	6.41	50.4	31.4	19.1	40.9
10.0	53.0	5.08	53.0	39.8	13.3	46.4
12.0	56.0	6.20	56.0	46.0	10.0	51.0
14.0	57.6	6.05	57.6	51.7	5.8	54.6
16.0	60.0	5.67	60.0	56.3	3.7	58.2
18.0	61.9	5.34	61.9	61.9	0.0	61.9
16.0	56.3	6.69				
14.0	51.7	7.44				
12.0	46.0	7.10				
10.0	39.8	7.21				
8.0	31.4	7.19				
6.0	16.6	8.86				

10 TON 5 M

VOL.	PROM	DES.STD	ANG.AVA	ANG.RES	ANG.HIST	ANG.EQU
6.0	46.7	2.6	46.7	24.2	22.5	35.4
8.0	50.5	3.6	50.5	35.4	15.1	43.0
10.0	54.5	4.0	54.5	42.4	12.1	48.5
12.0	57.9	4.4	57.9	47.3	10.6	52.6
14.0	60.5	5.3	60.5	54.2	6.3	57.4
16.0	62.4	6.3	62.4	59.1	3.3	60.7
18.0	65.5	6.4	65.5	65.5	0.0	65.5
16.0	59.1	7.2				
14.0	54.2	7.3				
12.0	47.3	7.1				
10.0	42.4	7.1				
8.0	35.4	7.7				
6.0	24.2	6.7				

CALCULOS

12TON 3M

VOL	PROM	DES.STD	ANG.AVAN	ANG.REC	ANG.HIST	ANG.EQUI
6.0	51.6	4.5	51.6	38.8	12.8	45.2
8.0	54.9	4.4	54.9	47.3	7.6	51.1
10.0	58.2	3.7	58.2	55.1	3.1	56.7
12.0	61.8	2.9	61.8	60.6	1.2	61.2
14.0	65.3	3.3	65.3	64.5	0.8	64.9
16.0	69.9	4.3	69.9	66.6	1.3	69.3
18.0	73.0	4.1	73.0	73.0	0.0	73.0
16.0	68.8	4.8				
14.0	64.5	4.8				
12.0	60.6	5.7				
10.0	55.1	5.4				
8.0	47.3	5.8				
6.0	38.8	5.8				

12 TON 5M

VOLUM	PROM	DESTD	ANG.AVAN	ANG.REC	ANG.HIST	ANG.EQUI
6.0	30.5	21.1	53.4	48.0	5.4	50.7
8.0	33.9	22.8	57.2	53.0	4.2	55.1
10.0	37.0	24.7	59.2	56.6	2.6	57.9
12.0	39.8	26.6	61.8	59.2	2.6	60.5
14.0	42.5	27.8	66.6	62.8	3.8	64.7
16.0	45.8	29.3	70.4	67.4	3.0	68.9
18.0	48.2	30.7	73.8	73.8	0.0	73.8
16.0	28.7	27.9				
14.0	27.8	28.2				
12.0	26.1	24.5				
10.0	23.5	22.4				
8.0	20.4	19.1				
6.0	16.9	15.5				

PASTILLA 8 TON 3 MIN

VOL	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
8.0	40.0	36.0	30.0	50.0	45.0	48.0
8.0	46.0	43.0	32.0	52.0	45.0	51.0
10.0	50.0	43.0	36.0	53.0	48.0	51.0
12.0	54.0	44.0	36.0	59.0	48.0	54.0
14.0	51.0	45.0	38.0	59.0	49.0	57.0
16.0	53.0	47.0	42.0	63.0	56.0	58.0
18.0	54.0	49.0	45.0	57.0	58.0	60.0
16.0	37.0	46.0	35.0	55.0	52.0	49.0
14.0	32.0	44.0	27.0	51.0	47.0	42.0
12.0	22.0	36.0	20.0	47.0	38.0	34.0
10.0	15.0	28.0	15.0	43.0	25.0	27.0
8.0	0.0	21.0	8.0	35.0	17.0	15.0
6.0	0.0	0.0	0.0	20.0	0.0	8.0

PASTILLA 8 TON 5 MIN

VOLUN	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
8.0	45.0	42.0	48.0	51.0	42.0
8.0	48.0	45.0	52.0	54.0	52.0
10.0	51.0	49.0	51.0	58.0	53.0
12.0	54.0	54.0	52.0	61.0	55.0
14.0	62.0	59.0	49.0	63.0	58.0
16.0	65.0	63.0	49.0	63.0	67.0
18.0	68.0	69.0	52.0	65.0	72.0
16.0	63.0	61.0	48.0	58.0	69.0
14.0	58.0	57.0	43.0	55.0	49.0
12.0	52.0	53.0	39.0	52.0	42.0
10.0	48.0	47.0	23.0	49.0	48.0
8.0	44.0	39.0	16.0	46.0	50.0
6.0	39.0	21.0	11.0	41.0	25.0

PASTILLAS 10 TON 3 MIN

VOL.	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0	13.0	14.0	15.0	16.0	17.0	18.0	19.0
6.0	50.0	42.0	46.0	54.0	42.0	56.0	52.0	47.0	41.0	47.0	46.0	44.0	39.0	40.0	47.0	43.0	47.0	31.0	49.0
8.0	51.0	50.0	56.0	64.0	48.0	61.0	51.0	51.0	49.0	52.0	53.0	46.0	39.0	48.0	51.0	49.0	49.0	34.0	52.0
10.0	54.0	52.0	60.0	63.0	49.0	61.0	51.0	53.0	54.0	55.0	55.0	53.0	48.0	47.0	50.0	51.0	52.0	41.0	51.0
12.0	52.0	63.0	63.0	68.0	51.0	67.0	51.0	54.0	58.0	57.0	58.0	59.0	49.0	48.0	53.0	57.0	56.0	44.0	51.0
14.0	52.0	60.0	59.0	72.0	54.0	72.0	54.0	54.0	58.0	60.0	58.0	59.0	55.0	55.0	55.0	58.0	57.0	45.0	52.0
16.0	51.0	64.0	59.0	73.0	56.0	73.0	56.0	55.0	61.0	61.0	58.0	61.0	59.0	61.0	60.0	61.0	62.0	47.0	58.0
18.0	53.0	60.0	64.0	73.0	56.0	77.0	58.0	57.0	62.0	61.0	61.0	63.0	62.0	63.0	62.0	62.0	63.0	55.0	61.0
16.0	50.0	55.0	61.0	70.0	51.0	75.0	56.0	50.0	55.0	58.0	58.0	57.0	65.0	54.0	52.0	56.0	60.0	43.0	55.0
14.0	47.0	52.0	56.0	66.0	45.0	73.0	52.0	48.0	47.0	54.0	53.0	53.0	48.0	46.0	44.0	54.0	58.0	40.0	46.0
12.0	42.0	49.0	50.0	57.0	36.0	62.0	50.0	47.0	42.0	49.0	50.0	49.0	40.0	38.0	39.0	47.0	54.0	34.0	38.0
10.0	34.0	42.0	39.0	52.0	28.0	51.0	45.0	40.0	38.0	45.0	44.0	43.0	37.0	30.0	35.0	43.0	52.0	29.0	30.0
8.0	26.0	38.0	33.0	43.0	19.0	41.0	37.0	28.0	25.0	37.0	35.0	32.0	24.0	21.0	29.0	35.0	45.0	25.0	26.0
6.0	5.0	8.0	6.0	31.0	8.0	5.0	32.0	19.0	10.0	25.0	26.0	23.0	9.0	12.0	15.0	23.0	30.0	10.0	18.0

PASTILLAS 10 TON 5 MIN

VOL.	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0	13.0	14.0	15.0	16.0
6.0	45.0	46.0	45.0	48.0	41.0	46.0	48.0	47.0	49.0	43.0	47.0	52.0	50.0	45.0	49.0	48.0
8.0	49.0	49.0	51.0	54.0	44.0	50.0	46.0	52.0	53.0	45.0	50.0	59.0	52.0	52.0	53.0	49.0
10.0	51.0	54.0	55.0	57.0	47.0	52.0	50.0	56.0	56.0	52.0	53.0	65.0	57.0	58.0	57.0	52.0
12.0	54.0	58.0	57.0	60.0	51.0	56.0	53.0	59.0	62.0	54.0	55.0	68.0	64.0	62.0	60.0	54.0
14.0	56.0	63.0	58.0	63.0	52.0	57.0	57.0	61.0	63.0	56.0	56.0	70.0	71.0	66.0	64.0	55.0
16.0	60.0	66.0	52.0	64.0	54.0	57.0	57.0	65.0	67.0	58.0	58.0	71.0	73.0	72.0	66.0	58.0
18.0	68.0	72.0	56.0	67.0	55.0	62.0	56.0	71.0	73.0	63.0	63.0	71.0	74.0	74.0	62.0	59.0
16.0	65.0	68.0	49.0	62.0	49.0	60.0	50.0	63.0	62.0	49.0	60.0	66.0	69.0	67.0	56.0	50.0
14.0	57.0	62.0	45.0	56.0	44.0	56.0	45.0	57.0	59.0	42.0	55.0	62.0	66.0	62.0	52.0	47.0
12.0	51.0	52.0	39.0	51.0	40.0	49.0	34.0	49.0	50.0	38.0	50.0	57.0	58.0	56.0	41.0	42.0
10.0	46.0	46.0	34.0	44.0	35.0	42.0	28.0	43.0	48.0	35.0	40.0	52.0	53.0	52.0	45.0	38.0
8.0	43.0	37.0	30.0	32.0	24.0	37.0	19.0	34.0	41.0	28.0	35.0	46.0	44.0	47.0	39.0	31.0
6.0	26.0	21.0	22.0	24.0	16.0	22.0	14.0	15.0	22.0	19.0	25.0	37.0	35.0	34.0	28.0	27.0

PASTILLAS 12 TON 3 M

VOL	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0	13.0	14.0	15.0	18.0
6.0	52.0	48.0	52.0	43.0	40.0	50.0	53.0	52.0	54.0	55.0	53.0	52.0	55.0	51.0	58.0	56.0
8.0	50.0	52.0	52.0	59.0	45.0	53.0	58.0	56.0	56.0	58.0	53.0	51.0	58.0	53.0	61.0	63.0
10.0	52.0	56.0	61.0	64.0	53.0	57.0	59.0	59.0	57.0	60.0	59.0	52.0	61.0	55.0	64.0	62.0
12.0	56.0	61.0	68.0	65.0	61.0	63.0	59.0	61.0	57.0	61.0	85.0	62.0	63.0	60.0	64.0	63.0
14.0	63.0	65.0	72.0	59.0	64.0	70.0	64.0	65.0	63.0	63.0	71.0	68.0	63.0	66.0	66.0	63.0
16.0	63.0	70.0	76.0	62.0	74.0	75.0	73.0	72.0	69.0	67.0	75.0	74.0	68.0	68.0	69.0	64.0
18.0	67.0	67.0	77.0	65.0	76.0	78.0	75.0	74.0	72.0	74.0	77.0	79.0	72.0	74.0	73.0	68.0
16.0	63.0	60.0	75.0	62.0	71.0	74.0	73.0	70.0	65.0	66.0	71.0	73.0	65.0	72.0	72.0	65.0
14.0	59.0	58.0	73.0	58.0	68.0	71.0	70.0	67.0	62.0	61.0	67.0	68.0	58.0	67.0	63.0	62.0
12.0	54.0	52.0	71.0	53.0	63.0	68.0	68.0	64.0	57.0	58.0	63.0	62.0	54.0	66.0	59.0	58.0
10.0	49.0	46.0	65.0	49.0	57.0	61.0	63.0	59.0	52.0	51.0	58.0	53.0	50.0	60.0	56.0	52.0
8.0	42.0	38.0	48.0	40.0	48.0	58.0	59.0	56.0	47.0	46.0	50.0	48.0	44.0	47.0	45.0	43.0
6.0	36.0	24.0	40.0	31.0	34.0	43.0	48.0	48.0	40.0	41.0	44.0	41.0	39.0	41.0	39.0	34.0

PASTILLAS 12 TON 5 MIN

VOL	1.0	2.0	3.0	4.0	8.0
6.0	53.0	55.0	50.0	52.0	57.0
8.0	55.0	58.0	52.0	57.0	64.0
10.0	58.0	62.0	52.0	60.0	64.0
12.0	60.0	65.0	56.0	62.0	66.0
14.0	64.0	71.0	64.0	66.0	68.0
16.0	69.0	73.0	67.0	71.0	72.0
18.0	75.0	78.0	70.0	74.0	74.0
16.0	66.0	69.0	65.0	67.0	70.0
14.0	59.0	67.0	60.0	63.0	65.0
12.0	57.0	63.0	53.0	60.0	63.0
10.0	56.0	59.0	49.0	58.0	61.0
8.0	51.0	54.0	48.0	54.0	60.0
6.0	48.0	49.0	41.0	49.0	53.0

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Hulbert S.F. Henon L.L.
"Ceramics in clinical applications, past, present, and future".
High Tech. ceramics
Vicenzini, Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam 1987.
2. Cárdenas S.
Tesis Maestría.
Cap. I
Biomateriales: Diseño de un Cateter
Facultad. Arquitectura, UNAM, 1991
3. Cárdenas S.
Tesis de Maestría.
Cap. II
Biomateriales: Diseño de un Cateter
Fac. Arquitectura, UNAM, 1991
4. Hoffman A. S.
"Blood biomaterial interactions: an overview"
Advances in chemistry. American Chemical Society
p.p. 3-8
1989
6. Ratner B. D.
"Surface characterization of materials for blood contact applications"
Advances in chemistry. American Chemical Society
p.p. 9-20
1989
7. Dwight D. W., y Riggs W.M.
"Fluoro polymer surface studies"
Journal of Colloid and Interface Science
47, (3) p.p.650-660(1974)
8. Musikant S.
What every engineer should know about ceramics
Cap. I y II
De. Mc. Graw Hill Co.
New York, 1984

9. Weber R.A., White E
Replamineform: A new process for preparing porous ceramic, metal and polymer prosthetic materials.
Science, 101 (176)p.p 45(1972).
10. Le Geros R.
Materials for Bone Repair, augmentation and implant coatings
Biomaterials
New York,
p.p. 147-145
11. Roy D and Kurbosy-Linnenhan S.
Hydroxyapatite formed from coral skeletal carbonate by hydrothermal exchange.
Nature, 247,220(1974).
12. Chiroff E. et Al.
Tissue ingrowth of replamineform implants
J. Med. Mat. Res Symposium
45,(6)29-45(1975)
13. Weber J, White E, Lebedzik J.
New porous biomaterials by replication of echinoderm skeletal microstructures.
Nature, 233,(6)23-27(1971).
14. Andrade, J.D.
Journal of Medical Devices,
p.p. 22-33
Junio 1980.
15. Vera-Graziano R, Muhl S, y F. Rivera-Torres
"The effect of illumination on the contact angles of pure water on amorphous silicon"
Journal of colloids an interfase science.
155,360-368(1993).
16. Vera-Graziano R, Muhl S, y F. Rivera-Torres
"The effect of illumination on contact angles of pure water on cristalline silicon"
Journal of colloids an interfase science.
1994.
Aceptado. En vías de publicación.
17. S.F. Hulbert, F.A. Young, R.S. Mathews, Klawitter, Talbert & Steirn
J. Biomed. Mater. Res. 4, 433, (1970).

18. Fabio C, y I Colombo
Influence of porosity on the contact angle of non-wettable solids
Journal of Pharm. Pharmacol.
35,404-405(1983)
19. Toral M.T.
Fisicoquímica de superficies y sistemas dispersos
Ed. Urmo
Cap. II
Bilbao, España. 1973
20. Rivera-Torres F.
Tesis de Maestría.
Facultad de Ciencias, UNAM
1994
21. Adam & Jessop
Fisicoquímica de superficies y sistemas dispersos.
Tora Ma. Teresa. Pag. 75. Ref. 19.
22. Good K, Paschek L.
Wetting, spreading and adhesion
New York
Ed. Academic Press
1978
23. Roberto D. M.
Biología
Cap. IV
Publicaciones Cultural. 1991
24. Tortonese E.
Biología.
25. Bigelow W.C., Pickett D.L. y Zisman W.A.
Journal of Colloid and Science
1, 513 (1946).
26. Adamson
Fisicoquímica de superficies
5a. Ed.
Cap X.
1990.

27. Ramé-Hart, Inc.
Surface Science Instrumentation
Boletín interno
5M 1186.
28. Pouchert J. C.
The Aldrich Library of FT-IR Spectra
1st. Edition
The Aldrich Chemical Company, Inc. New York.
1985.
29. Araiza-Tellez M. A.
Tesis de Doctorado
Departamento de Inmunología, Facultad de Odontología, UNAM.
1994
30. Souheng Wu
Polymer interface and adhesion
Ed. Marcel Dekker.
New York. 1989
31. Zografi G., and Jhonson, B.A.,
Int. J. Pharm.
22,159-176 (1984)