



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

**“SISTEMA MIXTO INORGÁNICO E HIBRIDO
DE $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$ OBTENIDO POR EL PROCESO
SOL-GEL Y SU POSIBLE APLICACIÓN
COMO MATERIAL BIOACTIVO”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

ISLAS GARCIA JOSE ALBERTO



DIRECTORA DE TESIS:
I.Q. ATENEA JOSEFINA CHONG SANTIAGO

ASESOR DE TESIS:
DR. ROBERTO MENDOZA SERNA

CIUDAD DE MEXICO

FEBRERO, 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.



AGRADECIMIENTOS.

En primer lugar quiero agradecer a mis Padres , Esposa e Hijo, y hermanos por haber estado conmigo todo este tiempo, hasta el término de la carrera por su gran apoyo, comprensión y paciencia, pero más que nada por el gran amor y cariño que siempre me han manifestado durante estos 7 años que llevo en este gran reto. ¡Gracias por estar conmigo y ser parte de mi vida!

A la máxima casa de estudios, la Universidad Nacional Autónoma de México, la cual me brindó la oportunidad de desarrollarme tanto académica cómo individualmente, permitiéndome conocer y vivir todo lo que rodea a esta gran institución.

A mi querida Facultad de Estudios Superiores Zaragoza la cual me dio todo, en la que pase los momentos más agradables y también los más duros, donde conocí a los maestros e ingenieros que me enseñaron el valor y la importancia de la ingeniería, y de la cual siempre me sentiré orgulloso de llevar su nombre en alto.

A mi directora de tesis la I.Q. Atenea J. Chong Santiago y mi asesor de tesis el Dr. Roberto Mendoza Serna por permitirme trabajar a su lado, compartir su tiempo y sus conocimientos, al igual que su paciencia y empeño en el desarrollo de este trabajo.



A mis sinodales el Dr. José Ángel Rojas Zamorano, el Q.F.B Sergio Cruz Ortiz y el Q.F.B Erick Abel de los Santos Mata por su apoyo, comprensión y observaciones.

A mis grandes amigos, que con el tiempo se han hecho mis hermanos, a quien no solo tengo el gusto de conocer sino de también a sus familias, con todos aquellos que me permiten ser parte de sus vidas. Con los que bebí, lloré, reí, cante y viaje durante estos años, nada sería lo mismo sin ustedes, GRACIAS.



**Se quiere dar un especial agradecimiento al apoyo brindado
para la realización de este proyecto de investigación
que se realizó bajo el auspicio del proyecto del
Programa de Apoyo a Proyectos para la Innovación y Mejoramiento de la
Enseñanza (PAPIME), con clave PE102816 de la
Dirección General de Asuntos del Personal Académico
(DGAPA) de la UNAM.**

“Por mi raza hablará el espíritu “

José Vasconcelos



Í N D I C E.

INTRODUCCIÓN.....	1
RESUMEN DEL PROYECTO.....	3
OBJETIVO GENERAL.....	7
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	8
HIPÓTESIS.....	10
JUSTIFICACIÓN.....	11
ALCANCES.....	12
CAPÍTULO I: MATERIALES BIOACTIVOS	13
1.1 ¿QUÉ SON LOS MATERIALES BIOACTIVOS?.....	14
1.2 CARACTERÍSTICAS DE LOS MATERIAES BIOACTIVOS: COMPATIBILIDAD Y DEGRADABILIDAD.....	15
1.3 CLASIFICACIÓN.....	16
1.4 APLICACIONES DE LOS BIOMATERIALES.....	18
1.5 ANTECEDENTES.....	19
CAPÍTULO II: “EL PROCESO SOL-GEL”	22
2.1 DEFINICIÓN DEL PROCESO SOL-GEL.....	23
2.2 ETAPAS DEL PROCESO SOL-GEL.....	24
2.3 VENTAJAS Y DESVENTAJAS.....	28
2.3.1 DESVENTAJAS.....	29
2.4 MÉTODOS DE SÍNTESIS (IMPREGNACIÓN, PRECIPITACIÓN).....	30
2.6 PROCESADOS	31
2.6.1. PREPARACION DE PARTICULAS Y FIBRAS.....	31
2.6.2 PREPARACION DE PIEZAS MONOLITICAS	32
2.6.3 PREPARACION DE LÁMINAS DELGADAS EN GENERAL	33
CAPÍTULO III: MATERIALES SINTETIZADOS POR EL PROCESO SOL-GEL	35
3.1 ¿QUÉ SON LOS MATERIALES SINTETIZADOS POR SOL-GEL?	36
3.1.1 MATERIALES INORGÁNICOS (CERAMICOS).....	36
3.1.2 CONSTITUCION DE LOS MATERIALES INORGANICOS (CERAMICOS).....	37
3.1.3 CLASIFICACION DE LOS MATERIALES INORGANICOS (CERAMICOS).....	37
3.1.3.1 MATERIALES CERAMICO POROSOS O GRUESOS.....	37



3.1.3.2 MATERIALES CERAMICOS IMPERMEABLES O FINOS.....	39
3.1.4 MATERIALES HÍBRIDOS.....	40
3.1.5 CLASIFICACION DE LOS MATERIALES HÍBRIDOS.....	41
3.2 APLICACIONES DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS POR SOL-GEL.....	42
CAPÍTULO IV: FLUIDO CORPORAL SIMULADO (S.B.F).....	45
4.1 ¿QUÉ ES EL FLUIDO CORPORAL SIMULADO?.....	46
4.2 PREPARACIÓN DEL FLUIDO CORPORAL SIMULADO.....	49
4.3 EL SILICIO, ELEMENTO QUE FAVORECE LA BIOACTIVIDAD.....	51
CAPÍTULO V: TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	54
5.1 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-VIS).....	55
5.2.2 TRANSMITANCIA Y ABSORBANCIA.....	57
5.2.3 LEY DE LAMBERT-BEER.....	58
5.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT IR).....	59
5.4 PROPIEDADES TEXTURALES.....	60
5.4.1 MEDIO POROSO.....	61
5.4.2 PARÁMETROS MACROSCÓPICOS.....	61
5.4.2.1 POROSIDAD.....	61
5.4.2.2 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA.....	63
5.4.2.3 TORTUOSIDAD.....	63
5.4.4 CLASIFICACIÓN DE LOS POROS SEGÚN SU TAMAÑO: MICROPOROS, MESOPOROS Y MACROPOROS.....	64
5.5 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	65
5.5.1 ¿QUE ES UNA TERMOBALANZA?.....	66
CAPÍTULO VI: SINTESIS DE BIOMATERIALES EN EL LABORTAORIO.....	69
6.1 DISEÑO EXPERIMENTAL.....	69
6.2 MATERIALES.....	70
6.3 REACTIVOS QUIMICOS.....	71
6.4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	73
6.4.1 SINTESIS DE SOL STOCK Y SOL A2.....	73
6.4.2 SINTESIS DEL SOL MIXTO DE SiO ₂ -Va ₂ O ₅ (INORGANICO).....	75
6.4.3 SINTESIS DEL SOL MIXTO DE SiO ₂ -Va ₂ O ₅ (HIBRIDO).....	76
6.5 DETERMINACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD DE LOS SISTEMAS MIXTOS DE SiO ₂ -Va ₂ O ₅ 78	



6.6 DEPOSICIÓN DE PELLETS DE LOS SISTEMAS MIXTOS (INORGANICOS E HÍBRIDOS) DE Si y Va EN FLUIDO CORPORAL SIMULADO (S.B.F.).	81
CAPÍTULO VII: CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES EN EL LABORATORIO	82
7.1 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-Vis)	83
7.1.1 MANUAL DE OPERACIÓN DEL ESPECTROMETRO PERKIN ELMER LAMBDA 10.	84
7.1.2 INTERPRETACION DE LOS GRAFICOS OBTENIDOS EN EL UV-Vis.	85
7.2 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).	89
7.2.1 MANUAL DE OPERACIÓN DEL ESPECTROMETRO VARIAN 640-IR.	89
7.2.2 INTERPRETACION DE LOS GRAFICOS OBTENIDOS EN EL FT-IR.	90
7.4 ANALISIS DE RESULTADOS.	97
CONCLUSIONES	99
BIBLIOGRAFIA	100
APENDICE	105
LISTA DE FOTOGRAFIAS	105
LISTA DE GRAFICAS.	106
LISTA DE IMAGENES.	107
LISTA DE TABLAS.	108
GLOSARIO.	109



INTRODUCCIÓN.

En la actualidad la Ciencia de los Materiales está tomando una gran importancia en la industria, particularmente en el área de biomateriales ya que debido a la amplia aceptación como sustitutos de tejidos e implantes y a su bajo costo de producción se están adaptando mejoras para eficientar los procesos con respecto a la síntesis tradicional, diseñando nuevas y prometedoras metodologías que permitan la obtención de un material de calidad con bajos costos de producción y un proceso de síntesis relativamente sencillo, así como también que el biomaterial tenga las típicas propiedades de resistencia, durabilidad y adaptabilidad en el ser vivo que es implantado.

De acuerdo a esto, existen muchos métodos de síntesis por los cuales los biomateriales pueden ser obtenidos, sin embargo la elección del método más apropiado debe ser aquel que le proporcione al material las propiedades características de asimilación, dureza y resistencia que lo hagan funcional.

Uno de los métodos que permite la manipulación a nivel molecular en las diversas etapas de la reacción de síntesis es el proceso Sol- Gel, lo cual permite tener influencia en el tamaño de la micro-estructura del material así como también el uso de bajas temperaturas que se usan en todo el proceso, ofreciendo de esta manera la oportunidad de preparar sólidos amorfos en comparación con otros procesos de síntesis en los cuales son difíciles la preparación de mezclas homogéneas y que requieren de altas temperaturas para la obtención de estos como lo es el método de fusión por mencionar un ejemplo en particular.



A grandes rasgos, el proceso sol-gel permite dirigir y controlar la composición, homogeneidad, micro-estructura, tamaño de partícula, porosidad, área superficial y grado de dispersión de materiales cerámicos, vítreos y compuestos durante su síntesis a partir de precursores moleculares.

El objetivo de este proceso es controlar la estructura de un material en escala nanométrica desde las primeras etapas del proceso. Este proceso cuenta con gran potencial para mejorar las características estructurales, de pureza y homogeneidad de los materiales. Otras ventajas ingenieriles son que el gel toma la forma del recipiente en el que fue vaciado y la relativa baja temperatura del proceso, unido a que se puede realizar a presión atmosférica con el cual se elimina el uso de costosas bombas para realizar el vacío, genera un proceso económico, controlable y relativamente fácil.

En la actualidad, el interés por desarrollar nuevas tecnologías en el área de biomateriales ha permitido ampliar el estudio y desarrollo en diversos grupos académicos, incorporándolos en sus programas de estudio. Es muy conocido sobre el gran número de universidades e institutos de investigación que se consagraron a la educación y a la exploración en ciencia e ingeniería de los biomateriales.

Debido a esto, el desarrollar una investigación que pueda aportar nuevos conocimientos en este ámbito permitirá abrir nuevas opciones en la industria que mejoren la calidad de vida de las personas, promover así también el empleo y fomentado el avance económico y social de nuestro país.



RESUMEN DEL PROYECTO.

El objeto de estudio sobre la realización de esta investigación experimental como proyecto de Tesis, tuvo como principal meta obtener un sistema mixto inorgánico e híbrido que tuviera propiedades bioactivas y que pueda ser funcional como biomaterial para su posible aplicación a la inserción de implantes o prótesis.

Aunque la orientación de la presente investigación de Tesis es de tipo experimental, como punto de partida fue necesaria la revisión de las principales bases teóricas que se relacionan con los materiales cuya funcionalidad puede ser aplicada como biomaterial para dar coherencia y soporte al tema de investigación desarrollado.

De acuerdo a lo anterior, en el Capítulo I se hace una breve introducción al tema donde se llevo a cabo una investigación bibliográfica a detalle sobre los conceptos más representativos acerca de los biomateriales, su clasificación y sus principales aplicaciones.

A continuación en el Capítulo II, se desarrolla la investigación sobre el método de síntesis a emplear en el estudio, ya que de acuerdo a la teoría consultada en la literatura, la metodología de síntesis por el proceso Sol-Gel es la más apta con para la obtención de biomateriales por tener ventaja con respecto a las propiedades de los materiales sobre otros métodos como lo son la precipitación, impregnación húmeda o fusión.

En el Capítulo III, se da continuidad al Capitulo anterior detallando los principales materiales poliméricos que pueden ser sintetizados a partir del proceso Sol Gel, y con ello se planteó la propuesta de que el sistema a desarrollar fuera sintetizado en base a los alcóxidos de



sílice y vanadio, ya que de acuerdo a la información consultada en la literatura, los materiales sintetizados en base a los precursores de estos metales pueden resultar en óxidos inorgánicos con una fuerte estructura sólida, lo cual es una de las principales características que debe contener un biomaterial.

Para poder comprobar la bioactividad que puede tener un sistema que es sintetizado a partir de precursores de sílice y vanadio, en el Capítulo IV se realiza la investigación de lo que es un Fluido Corporal Simulado (S.B.F.), y su uso para la determinación de bioactividad en ciertos materiales así como su preparación de acuerdo al procedimiento de T. Kokubo y colaboradores.

También como parte del proyecto de investigación, en el Capítulo V se describe la teoría con respecto a las técnicas de caracterización por las cuales pueden ser validadas las propiedades de los biomateriales como lo son espectroscopias de Ultravioleta Visible (UV-Vis) y por Transformada de Infrarrojos de Fourier (FT-IR) que permiten predecir las propiedades químicas del sistema sintetizado.

Una vez definido el objetivo de la investigación, en el Capítulo VI se detalla la estrategia experimental para la síntesis de los sistemas mixtos inorgánicos e híbridos a través de la metodología más adecuada para la preparación de biomateriales, definiendo al proceso Sol-Gel como el método a implementar debido a la baja temperatura que es utilizada durante el proceso de síntesis y a la manipulación de las variables de pH y concentración que se tienen en las



reacciones involucradas, obteniendo así materiales con capas superficiales delgadas a micro-escala y con una estrecha distribución de tamaño de poro.

En el diseño experimental, también se propuso ampliar el estudio a la obtención de sistemas mixtos inorgánicos e híbridos, e incorporando en la síntesis de reacción particularmente en el precursor de vanadio un agente quelante en su estructura (Acetilacetona -2, 4 pentanodiona) con el propósito de poder asegurar la estabilidad de la molécula aplicando el modelo de carga parcial.

En la preparación de los sistemas mixtos inorgánicos e híbridos de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$, fueron aplicados Ultrasonidos de Alta Frecuencia a los biomateriales, con el propósito de aumentar la viscosidad de estos y favorecer a la gelificación para la obtención de los correspondientes Xerogeles. También la solución de Fluido Corporal Simulado (S.B.F.) fue preparada en base al método de T. Kokubo.

Una vez obtenido el sistema mixto inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$ y el sistema mixto híbrido de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$, se comprobó la bioactividad que puede tener un sistema que es sintetizado a partir de estos precursores, procediendo a la inmersión de las muestras obtenidas en Fluido Corporal Simulado (S.B.F.), el cual es una solución con una fuerza iónica similar a la del plasma de la sangre humana que se mantiene en las mismas condiciones de pH y temperatura fisiológicas del cuerpo humano, y cuya funcionalidad es determinar la bioactividad de los materiales a través de su incorporación de los iones contenidos en esta solución (Ca^+ , P^+ y Na^+), en la molécula ya sintetizada.



En el Capítulo VII se detalla el proceso correspondiente de caracterización de los materiales obtenidos aplicando la espectroscopia de Ultravioleta Visible (UV-Vis) con el propósito de poder apreciar la polimerización de los sistemas y con ello medir el tiempo exacto de gelificación así como también por espectroscopia de Transformada de Infrarrojos de Fourier (FT-IR) para comprobar las especies químicas contenidas en cada sistema.

Después de la inmersión de los sistemas en Fluido Corporal Simulado (S.B.F.), nuevamente se llevó a cabo un estudio por espectroscopia de Transformada de Infrarrojos de Fourier (FT-IR) para comprobar que las muestras que estuvieron en contacto con la solución contenían los iones característicos del S.B.F. en su estructura molecular, y de esta manera definir que el material es Bioactivo.

En el siguiente Capítulo, se analizaron los gráficos que fueron obtenidos en cada una de las técnicas de caracterización determinando así el comportamiento de los sistemas con respecto a sus propiedades, y de esta manera conocer su aplicabilidad como materiales bioactivos con respecto a la incorporación de los iones de Ca^+ , P^+ y Na^+ en su estructura. Finalmente, se determinaron las conclusiones a las que esta investigación experimental ha llegado, tomando en cuenta que un biomaterial tiene que tener características de dureza, resistencia y adaptabilidad para la asimilación de los componentes presentes en la estructura química en un ser vivo.



OBJETIVO GENERAL.

Obtener un sistema mixto inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$ y un sistema mixto híbrido de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$, utilizando como método de preparación al Proceso Sol-Gel con la aplicación de Ultrasonidos de Alta Frecuencia y cuya funcionalidad pueda resultar en un biomaterial, analizando las diferencias que tienen estos sistemas obtenidos con respecto a sus características como lo son los tiempos de gelificación, propiedades físicas y químicas, o sus propiedades texturales.



OBJETIVOS ESPECIFICOS.

1.- Sintetizar un sistema mixto inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$ y un sistema mixto híbrido de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$, empleando el Proceso Sol-Gel así como también Ultrasonidos de Alta Frecuencia y haciendo uso de los conocimientos adquiridos en nuestra formación profesional de Química, Fisicoquímica y Laboratorios que son la base de la Ingeniería Química.

2.- Caracterizar por espectroscopia de Ultravioleta Visible (UV-Vis) los soles obtenidos para observar el avance de la polimerización de cada una de las muestras.

3.- Caracterizar los soles y xerogeles por espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FT-IR) para determinar los enlaces químicos que aseguren la homogeneidad a escala molecular de cada una de las muestras.

4.- Realizar la interpretación de los gráficos generados por el software de cada uno de los equipos donde se analizaron las muestras, lo cual nos permitirá tener un conocimiento más amplio en el área tanto como en el manejo de los equipos Perkin Elmer Lambda 10, Varían 640-IR, así como en la observación sobre el comportamiento de los materiales sintetizados, ya sea con respecto a su concentración y tiempos de gelificación.

5.- Realizar un estudio comparativo de acuerdo a los resultados obtenidos tanto en la preparación de cada uno de los sistemas como en la variación de acuerdo al sistema inorgánico y al híbrido respecto a la bioactividad.



6.- Determinar la bioactividad de las muestras obtenidas realizando la inmersión de estas en un Fluido Corporal Simulado (S.B.F) a través de un nuevo estudio de espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FT-IR), que permitirá verificar la incorporación de los iones característicos de la solución (Ca^+ , P^+ y Na^+) en la estructura de los sistemas mixtos de SiO_2 - V_2O_5 .



HIPOTESIS.

De acuerdo a la estrategia experimental propuesta, se espera que en la síntesis de los sistemas se puedan manipular las velocidades de reacción con el propósito de que los materiales tengan las propiedades deseadas para la obtención de soles homogéneos, a partir de los cuales se obtendrá un sistema mixto inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ y un sistema mixto híbrido de $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$, cuyas propiedades resulten en una estructura sólida y que permita la incorporación molecular de los iones de Ca^+ , P^+ y Na^+ y que puedan ser aplicados como biomateriales, de acuerdo a la investigación en la literatura se espera que el sistema híbrido favorezca más la bioactividad.



J U S T I F I C A C I Ó N .

En la actualidad, podemos observar que el campo de aplicación de los biomateriales ha ido aumentando debido al descubrimiento de nuevos materiales inertes que permiten reemplazar partes del organismo que se han visto afectados, y los progresos actuales en la ciencia de los materiales están posibilitando la mejora de los procesos de obtención de estos a través del diseño de nuevas y prometedoras tecnologías.

Debido a esto, el enfocar nuestra investigación a la tecnología de los biomateriales nos permitirá tener una visión sobre cómo pueden ser ocupados los conocimientos que fueron adquiridos a lo largo de nuestro desarrollo profesional, y con ello proponer alternativas de materiales de los que pueden estar conformados, aportando nuevos estudios en esta área que beneficien a la sociedad para tener una mejor calidad de vida.

Existen múltiples aplicaciones en el desarrollo de materiales híbridos, formados por la combinación de materiales sintéticos y naturales, entre las que se pueden mencionar los biosensores, los sistemas de liberación controlada de drogas y los materiales con superficies modificadas que contienen moléculas capaces de interactuar en forma específica con el medio biológico.

De acuerdo a esto, es de interés el poder diseñar una estrategia experimental para sintetizar soles homogéneos y transparentes a partir del proceso sol-gel y obtener sólidos de sistemas mixtos de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$ que puedan utilizarse como biomateriales, y con ello ofrecer otras alternativas tanto de materiales como de síntesis en esta área de aplicación.



A L C A N C E S.

El presente trabajo de investigación experimental de Tesis se enfocará a obtener materiales homogéneos y transparentes en base a los precursores de sílice y vanadio aplicando Ultrasonidos de Alta Frecuencia, para que de acuerdo a las reacciones que intervengan en ellos se pueda obtener un sistema mixto inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$ y un sistema mixto híbrido de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$.

Con el desarrollo experimental realizado se llevara a cabo un estudio comparativo entre el sistema inorgánico y el híbrido con respecto a las variables que cada uno de ellos presenta a través de espectroscopias de Ultravioleta Visible (UV-Vis) e Infrarrojos por Transformada de Fourier (FT-IR).

Se realizará la interpretación correcta de los gráficos obtenidos de cada una de las técnicas de caracterización aplicadas para poder deducir la funcionalidad de estos materiales en cuanto a los mejores resultados obtenidos de tiempo de gelificación y propiedades físicas y químicas.

Finalmente, se determinará la bioactividad de los sistemas mixtos a través de la incorporación de los iones característicos que se encuentran presentes en la solución del Fluido Corporal Simulado (S.B.F) en los materiales, verificando así que iones de Ca^+ , P^+ y Na^+ se encuentran presentes en la estructura molecular de los sistemas mixtos de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$ a través de un estudio por espectroscopia de Transformada de Infrarrojos de Fourier (FT-IR).

Un alcance más a considerar en esta investigación de Tesis será el de aplicar la funcionalidad física de los equipos de caracterización, así como también el uso adecuado de operación de cada uno de ellos.



CAPÍTULO I:

MATERIALES

BIOACTIVOS.



1.1 ¿QUÉ SON LOS MATERIALES BIOACTIVOS?

Los materiales bioactivos son aquellos utilizados en la fabricación de dispositivos que interactúan con los sistemas biológicos y que se aplican en diversas especialidades de la medicina. En la actualidad, la ciencia y la ingeniería de los Biomateriales son actividades multidisciplinarias que tanto en el campo de la investigación como en el desarrollo de la industria y la aplicación clínica, ocupan a un número cada vez más elevado de personas altamente calificadas.

Dentro de la definición de Biomateriales, están comprendidos materiales de muy diferente naturaleza como los metales, cerámicos, poliméricos, tanto naturales como sintéticos, así como los materiales compuestos. ^[1]

Un material bioactivo puede ser utilizado en un dispositivo médico, pensado para interactuar mutuamente con sistemas biológicos. También es cualquier sustancia o combinación de sustancias de origen natural o artificial que pueda ser usada durante cierto tiempo como un todo o como parte de un sistema del cuerpo humano.

Los biomateriales se emplean en diferentes contextos y cada uno de ellos es asociado a una aplicación en particular, y los avances que ha tenido tanto la ciencia como la tecnología han permitido emplear a todos los materiales disponibles existentes (metales, cerámicos, polímeros artificiales, materiales compuestos, etc.) bajo todas las formas concebibles y se han desarrollado grandes cantidades de materiales sintéticos con la capacidad de poder ser sintetizados a bajo costo.



1.2 CARACTERÍSTICAS DE LOS MATERIAES BIOACTIVOS: COMPATIBILIDAD Y DEGRADABILIDAD.

Una primera definición oficial aceptada de biocompatibilidad se obtuvo en la conferencia de Chester de la European Society for biomaterials en el año de 1987, en la que se define la biocompatibilidad como “la capacidad de un material de ser utilizado en una aplicación específica con una respuesta adecuada del tejido receptor”.^[2]

Aunque posteriormente esta sería definida de una mejor manera como:

“Habilidad de un material para llevar a cabo una función deseable con respecto a una terapia médica, sin producir efectos indeseables locales o sistémicos en el recipiente o beneficiario de esta terapia, generando una respuesta celular o tisular apropiadamente benéfica en una situación específica y optimizando el rendimiento clínicamente para esta terapia.”^[3,4]

Otra característica que tiene mayor peso en el diseño de biomateriales es la biodegradabilidad. Esta propiedad también está presente en materiales convencionales como: plástico, pet, vidrio, etc.

La biodegradabilidad es el resultado de la degradación a partir de la susceptibilidad por acción de microorganismos, en la biodegradación aeróbica los microorganismos tales como bacterias y hongos consumen el material orgánico, convirtiendo el carbono en parte de biomasa celular y otra parte en CO₂ y el hidrógeno en moléculas de agua.^[5]



La biodegradabilidad no es sólo una función de origen sino también de la estructura química del polímero y de las condiciones de degradación en el medio ambiente. El ácido poliláctico PLA y los polihidroxicanoatos son biopoliésteres con base de recursos naturales mientras que Policaprolactona PCL y poliésteres aromáticos alifáticos, son poliésteres biodegradables a base de petróleo, en cambio algunas resinas, bioresinas termoestables derivadas de biorecursos pueden ser no biodegradables.^[6]

Se podrían seguir mencionando propiedades que intervienen en el diseño, pero estas parecen suficientes para describir de forma general lo que es un biomaterial.

1.3 CLASIFICACIÓN.

La clasificación está basada en la biocompatibilidad:

La biocompatibilidad se refiere a la aceptación de un implante artificial por el tejido circundante y por el cuerpo como un todo.

1. Bioinerte. El término bioinerte se refiere a cualquier material que una vez colocado en el cuerpo humano tiene un mínimo de interacción con su tejido circundante, ejemplos de estos son acero inoxidable, titanio, alúmina, zirconia parcialmente estabilizada y ultra alta polietileno de peso molecular. Generalmente una cápsula fibrosa podría formarse alrededor de implantes por lo tanto, su biofuncionalidad se basa en integración del tejido a través del implante (Imagen 1b).

2. Bioactivo. Se refiere a un material que al ser colocado dentro del cuerpo humano interactúa con el entorno hueso y en algunos casos con tejido blando.

Esto ocurre a través de una modificación cinética dependiente del tiempo de superficie, desencadenada por su implantación dentro del hueso vivo. Una reacción de intercambio de iones entre los bioactivos (implante y fluidos corporales circundantes), resulta en la formación de una apatita de carbonato biológicamente activa (CHAp), cuya capa en el implante que es química y cristalográficamente equivalente a la fase mineral en el hueso. Principales ejemplos de estos materiales son hidroxiapatita sintética $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$, vitrocerámica A-W y Bioglass (Imagen 1b y 1c).

3. Biorreabsorbible. Se refiere a un material que al colocarlo dentro del cuerpo humano comienza a disolverse (reabsorberse) y es reemplazado lentamente por tejido avanzado (como el hueso).

Ejemplos comunes de materiales biorreabsorbibles son tricálcico fosfato $[Ca_3(PO_4)_2]$ y copolímeros de ácido poliláctico-poliglicólico. Óxido de calcio, carbonato de calcio y el yeso son otros materiales comunes que se han utilizado durante las últimas tres décadas (Imagen 1).

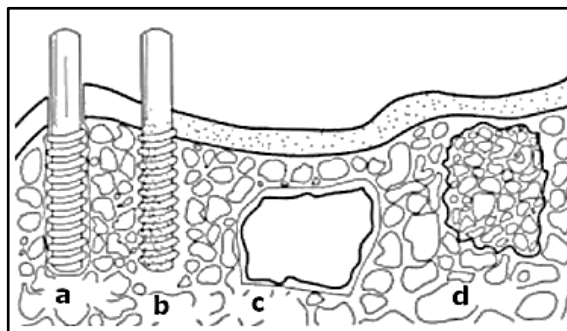


Imagen 1. Clasificación de biomateriales según su bioactividad: (a) implante dental bioinerte alumina, (b) bioactivo recubrimiento de hidroxiapatita $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ en un dispositivo dental metálico implante, (c) biovidrio de superficie activa y (d) tricálcico Biorreabsorbible Implante de fosfato $[Ca_3(PO_4)_2]$.



Clasificación basada en la fuente material:

1. Natural

Autoinjerto: tejido trasplantado de otra parte del cuerpo del mismo individuo.

Alloinjerto: de un donante de la misma especie.

Xenoinjerto: de un donante de una especie diferente.

Isoinjerto - de un gemelo idéntico.

2. Sintético: Metales, cerámicas y polímeros.

1.4 APLICACIONES DE LOS BIOMATERIALES.

Los usos quirúrgicos de los Biomateriales son múltiples, por ejemplo, para implantes permanentes:

- En el sistema esquelético muscular, para uniones en las extremidades superiores e inferiores (hombros, dedos, rodillas, caderas, etc.) o como miembros artificiales permanentes.
- En el sistema cardiovascular, corazón (válvula, pared, marcapasos, corazón entero), arterias y venas.
- En el sistema respiratorio, en laringe, tráquea y bronquios, diafragma, pulmones y caja torácica.
- En sistema digestivo: esófago, conductos biliares e hígado.
- En sistema genitourinario, en riñones, uréter, uretra, vejiga.



- En sistema nervioso, en marcapasos.
- En los sentidos: lentes y prótesis de córneas, oídos y marcapasos caróticos.
- Otras aplicaciones se encuentran por ejemplo en hernias, tendones y adhesión visceral.
- Implantes cosméticos maxilofaciales (nariz, oreja, maxilar, mandíbula, dientes), pechos, testículos, penes, etcétera

1.5 ANTECEDENTES.

La evidencia más antigua de un material no biológico interactuando con un organismo vivo fue una flecha con cabeza de piedra encontrada en la cadera del hombre Kennewick, nombre dado a los restos de un hombre prehistórico, descubiertos en 1996 en Norte América, el cual se conservó por más 9000 años. Sobre la flecha se evidencia cicatrización, indicando la recuperación de la marcha funcional y una elevada tolerancia a la presencia de un cuerpo extraño. ^[7] Hallazgos del 2000 a. C. comprueban tratamientos externos de fracturas, amputaciones y reemplazos exitosos con prótesis de madera, talladas para imitar rasgos anatómicos característicos de las extremidades humanas. Durante el siglo XIX, H. S. Levert estudió la bioreactividad in vivo sobre perros, usando metales como oro, plata, platino, acero y níquel.

Más adelante, en 1924 Arthur Zierold documentó la reacción de los tejidos vivos frente a materiales como aluminio, plata y oro, de los cuales determinó que, a pesar de su buena tolerancia, sus propiedades mecánicas no eran aceptables, lo cual fue el punto de partida de muchas investigaciones que tenían como fin elaborar aleaciones entre metales que combinaran



buena tolerancia con características mecánicas aceptables. Posterior a las primeras síntesis de materiales poliméricos artificiales, en 1940 se pensó en estos como posibles alternativas en vez de los metales para implantes. A materiales como el nylon y el celofán se les practicaron pruebas in vitro, pero evidenciaron reacciones marcadamente fibróticas. Por su parte, materiales biocompatibles ampliamente usados como el titanio y el teflón aparecieron en el ámbito científico en 1947 y 1949 respectivamente.

La Segunda Guerra Mundial fue el punto de partida para el desarrollo de nuevos biomateriales y procesos, ante la necesidad de rehabilitar y mejorar la calidad de vida de los heridos en combate. Entre los éxitos con más trascendencia en este periodo histórico se encuentra el adelanto de los implantes intraoculares de poli-metilmacrilato $(C_5O_2H_8)_n$ y el establecimiento de la multidisciplinariedad en la ciencia de los materiales, por el trabajo conjunto que desarrollaron profesionales de la medicina e ingenieros. Aun con todo esto, fue hasta 1987 que se dio una definición consensuada de biomaterial: “un biomaterial es un material no viable usado en dispositivos médicos tratando de interactuar con sistemas biológicos”.^[8]

Hacia 1992 se obtuvo en conformidad una segunda definición más puntual: “Materiales destinados a hacer una interfase con sistemas biológicos para evaluar, tratar, aumentar o reemplazar algún tejido, órgano o función del cuerpo”.^[9] De manera que este tipo de materiales, al estar en interacción directa con un organismo vivo, generan sobre este una respuesta biológica, en la cual el material puede afectar el medio o bien el medio puede afectar el material.



Como mecanismo de defensa ante la intrusión de elementos ajenos a su naturaleza, todos los organismos vivos poseen un sistema de protección; en el cuerpo humano el sistema inmunológico es el encargado de cumplir esta tarea de identificación, determinando si un objeto es material propio del cuerpo o extraño al mismo, para luego constituir una reacción frente a dichos cuerpos extraños, bien sea eliminándolos cuando son de tamaño molecular mediante anticuerpos o generando reacciones inflamatorias alrededor de este cuando son de un mayor tamaño. En esta medida, se puede decir que algunos materiales son más biocompatibles que otros al no generar algún tipo de reacciones de rechazo por parte del cuerpo.



CAPÍTULO II:

EL PROCESO

SOL-GEL.

2.1 DEFINICIÓN DEL PROCESO SOL-GEL.

El proceso sol-gel se clasifica dentro de los llamados procedimientos suaves de síntesis de materiales, muchas veces con base de óxidos metálicos. Con el tiempo este proceso ha sido mejorado y reorientado para obtener diversos materiales con tamaño de partícula hasta del orden de nanómetros, los cuales presentan un gran potencial tecnológico.

Este proceso consiste básicamente en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos obtenidos a través de dos reacciones químicas simultáneas que son la hidrólisis y condensación, éstas se inician a partir de una solución homogénea de alcóxido, solvente, agua y un catalizador, este último puede o no, ser usado, y lo anterior depende básicamente del tipo de material y su aplicación final, como se muestra en la imagen 2. ^[10]

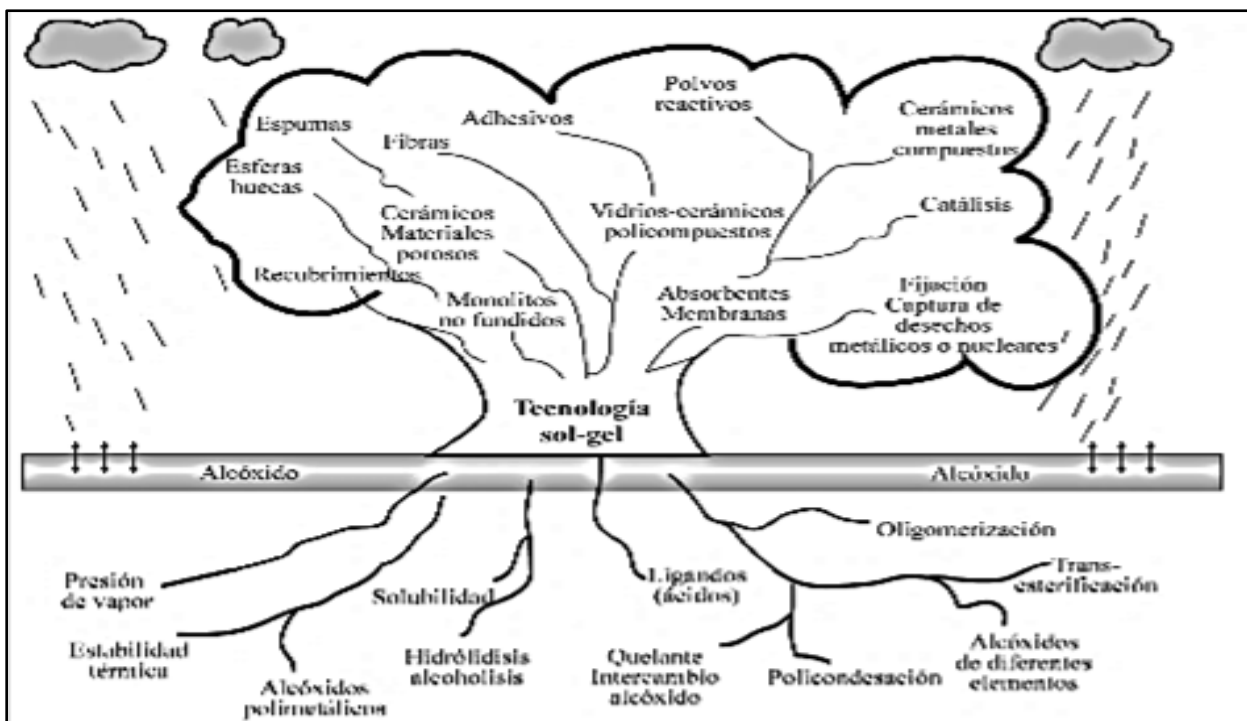


Imagen 2. Proceso Sol-Gel



Su función radica en que se necesita una menor temperatura en comparación con los métodos tradicionales de fabricación de vidrios por fusión. El sol-gel inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual.

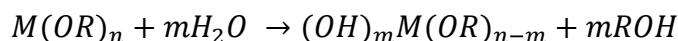
2.2 ETAPAS DEL PROCESO SOL-GEL.

Los procesos sol-gel proveen una metodología para dirigir y controlar la composición, homogeneidad, microestructura, tamaño de partícula, porosidad, área superficial y grado de dispersión de materiales cerámicos, vítreos y compuestos durante su síntesis a partir de precursores moleculares.

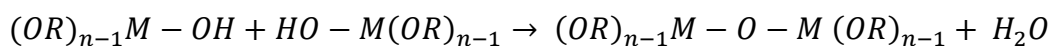
El término "proceso sol-gel" se usa con el fin de describir la síntesis de una red polimérica inorgánica de óxidos metálicos a través de las reacciones químicas de hidrólisis (o hidroxilación) y condensación de precursores moleculares sintéticos ^[12, 14, 15, 16]; estas reacciones ocurren en solución y a baja temperatura. Dos tipos de precursores metálicos moleculares se emplean en la preparación de las dispersiones coloidales (soles) ^[14, 11]: sales inorgánicas como nitratos y cloruros, y compuestos metal-orgánicos, especialmente alcóxidos como isopropóxido, sec-butóxido y etóxido. Los solventes usados son agua (además de ser reactivo), alcoholes, y ocasionalmente benceno.



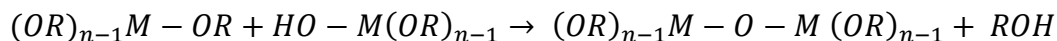
Los alcóxidos son los precursores más versátiles para la síntesis sol-gel debido a su elevada reactividad con componentes nucleofílicos (como el agua). En la reacción de hidrólisis con el agua, los hidroxilos (OH) se unen al átomo metálico (M) desplazando, total o parcialmente, a los ligandos alcoxilo (OR) ^[11, 14, 15, 17, 18]:



La reacción de condensación se efectúa entre dos moléculas parcialmente hidrolizadas, de acuerdo con



ó también:



La etapa de gelificación se caracteriza por la formación de una fase continua, compuesta por una matriz porosa interconectada extendida a todo el volumen de la dispersión coloidal, por lo cual retiene mecánicamente al solvente en su interior a través de fuerzas capilares e interacciones atractivas con la superficie. ^[10, 11, 12]

La matriz es el resultado de la asociación de las partículas primarias del sol a través de reacciones de condensación originadas por colisiones entre éstas, formación de puentes de hidrógeno y fuerzas de atracción como las de Van der Waals y dipolo-dipolo. ^[10, 11, 12, 13]



La gelificación requiere concentraciones relativamente altas de partículas coloidales en el sol, con el fin de incrementar apreciablemente la densidad de las interacciones descritas; este proceso se evidencia con los cambios reológicos continuos de la dispersión característicos de esta etapa. La concentración del sol puede lograrse mediante la evaporación parcial del solvente o por la puesta en contacto de gotas de la dispersión con un líquido inmiscible, como un aceite (método de la gota de aceite), para que las tensiones interfaciales desplacen y aglutinen las partículas.

La transición de la estructura del gel hacia una fase sólida porosa requiere la remoción del solvente embebido en la matriz (o red) mediante secado o por las técnicas de extracción supercrítica ^[12, 19, 20, 21]; cada una de estas alternativas ofrece resultados diferentes sobre las propiedades físicas del sólido. Los geles secados por evaporación, denominados "xerogeles", experimentan contracción volumétrica y por ende disminución de la porosidad y del área superficial. Este colapso de la estructura del gel se debe a la distribución interna de las presiones capilares del líquido contenido en los poros de diferente diámetro. ^[10, 11, 12]

La sustitución del solvente por un líquido de tensión superficial inferior antes del secado contribuye parcialmente en la preservación de la matriz porosa. La eliminación del solvente por extracción supercrítica evita la formación de una interface líquido-vapor, y por lo tanto los problemas relacionados con la tensión superficial, preservándose la estructura porosa original del gel en la fase sólida. Esta técnica se efectúa por calentamiento a muy altas presiones, transformándose el líquido intrared en un vapor supercrítico.



Los "aerogeles", producto de esta técnica, presentan densidades atómicas muy bajas (1020 átomos/cm³) en comparación con los valores típicos de los xerogeles (1023 átomos/cm³), por lo cual ofrecen una estructura abierta de elevada porosidad (95 % de volumen de poro) y área superficial (alrededor de 1.000 m²/gr.), con la exposición de la mayoría de los átomos al medio sin pérdida de su estabilidad estructural, incluso a altas temperaturas ^[12]. La sinterización del xerogel produce la densificación de la estructura mediante la eliminación parcial o completa de la porosidad, involucrando disminución del área interfacial sólido-vapor y contracción volumétrica. Los xerogeles pueden fracturarse cuando se calientan entre temperatura ambiente y 500°C (aproximadamente) debido al incremento de la presión interna que ocasiona el elevado volumen de gases producido por las reacciones de pirólisis y condensación y la baja permeabilidad de los poros pequeños de la red. ^[10, 11]

Velocidades de calentamiento lentas o por etapas pueden prevenir estos daños. El calentamiento de aerogeles reviste menores problemas, ya que la evolución de los gases es inferior y su flujo más fácil a través de los grandes poros. ^[12]

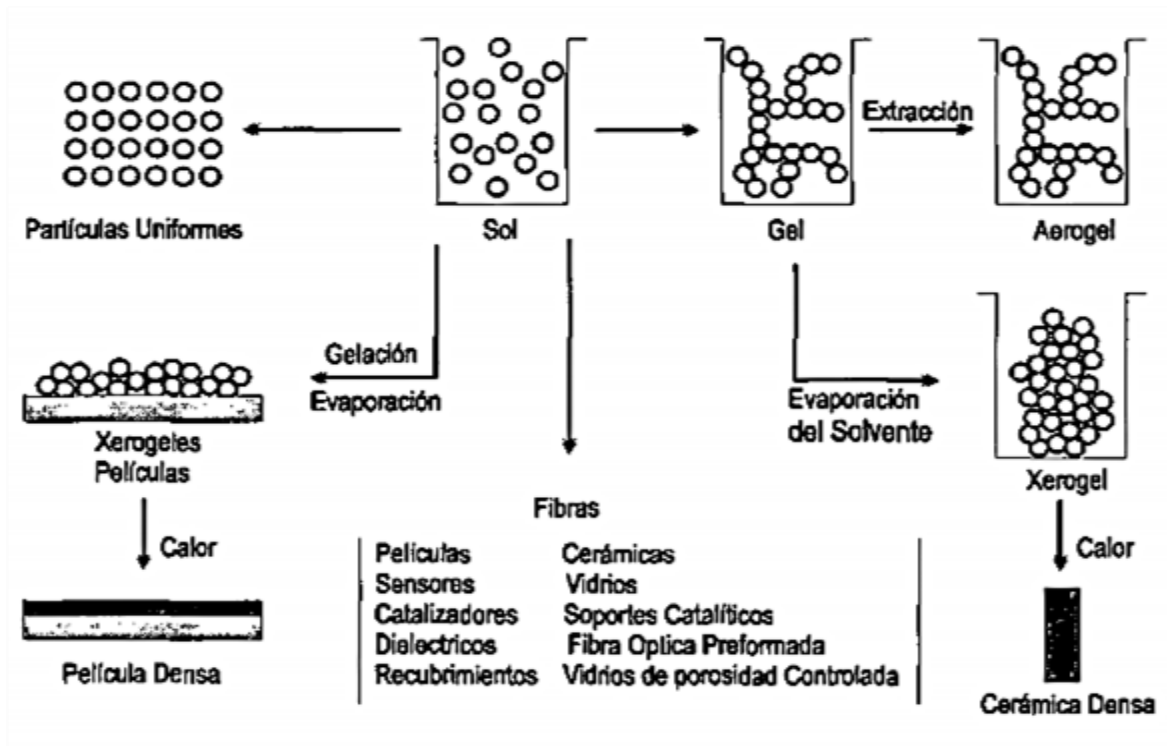


Imagen 3. Descripción gráfica de las etapas de los procesos sol-gel.

2.3 VENTAJAS Y DESVENTAJAS.

Las ventajas que pueden obtenerse del proceso sol-gel para la síntesis de materiales es la gran variedad de estructuras que determinan diferentes y múltiples aplicaciones. Estos materiales preparados “a la medida” se obtienen del procesamiento de soluciones a baja temperatura con alta pureza. Estos materiales son solicitados “a la carta” y destinados a tener ciertas aplicaciones, precisamente por la facilidad que se tiene en el control de la composición química desde el inicio de las reacciones y que deriva en una estructura física determinada. Este control de síntesis nos lleva a establecer de entrada la estructura de poro y espesor de pared de poro; por lo que podemos predeterminar las aplicaciones a las que someterá el producto final.



Otra característica importante del proceso es que la homogeneidad final es directamente obtenida en solución sobre una escala molecular. En la ruta del sol-gel, el gel húmedo puede en principio ser preparado en condiciones estequiométricas y con un grado de pureza que depende sólo de los “ingredientes” iniciales.

De las ventajas más importantes es que los precursores como los alcóxidos son frecuentemente volátiles y fáciles de purificar, contienen alta porosidad en los materiales que pueden ser tanto amorfos como nanocristalinos y buen control para la modificación química del precursor. ^[21]

2.3.1 DESVENTAJAS.

El proceso sol-gel también presenta ciertas desventajas, por ejemplo, a pesar de que su proceso es a bajas temperaturas, el costo del proceso es alto. Otra desventaja de este proceso es que aún no hay mucha relación entre los desarrollos tecnológicos y el proceso sol-gel.

El costo del proceso es alto ya que los precursores son caros además de una limitada escala de producción. El tiempo de consumo es largo y particularmente requiere cuidado y control del secado. Estas significativas limitaciones hacen énfasis en la necesidad de optimizar los materiales sol-gel, explotar todas sus ventajas al máximo y aprovechar sus propiedades al máximo en diferentes aplicaciones. ^[22,23]



2.4 MÉTODOS DE SÍNTESIS (IMPREGNACIÓN, PRECIPITACIÓN).

2.4.1. Método de Impregnación. En general, los procesos de impregnación del material activo sobre la superficie del portador inicialmente implican la selección de un soporte y después, una secuencia de pasos tal como la propuesta por Blanco y Linarte, quienes plantean un orden general para la preparación de catalizadores soportados ^[24]:

1. Evaluación del transportador ó soporte.
2. Contacto del transportador con la disolución impregnante.
3. Eliminación del exceso de disolución y secado.
4. Calcinación–activación.

Recientemente, se ha precisado que los catalizadores soportados se basan en la disposición de uno o más componentes activos sobre la superficie de un soporte y que el principal propósito es conseguir una buena dispersión de la fase activa y buena estabilidad contra la sintetización. ^[25,26]

2.4.2. Método de Precipitación. Para precipitar el material catalítico generalmente se mezclan dos o más soluciones y sólidos suspendidos. Se pueden adicionar aglomerantes, lubricantes, cementos, activadores, promotores, agentes formadores de poros y otros agentes de fabricación. Utilizando este método se genera un pellet con alta actividad y uniformidad. Sin embargo, se debe usar mucha más cantidad del componente catalítico metálico que el utilizado en el método de impregnación. ^[27]



2.6 PROCESADOS.



Por último, cabría mencionar las diferentes posibilidades de procesado que el proceso sol-gel permite en función de la composición y el posterior tratamiento de la disolución inicial.

2.6.1. PREPARACIÓN DE PARTICULAS Y FIBRAS.

Normalmente, los métodos empleados para la preparación de partículas son el de las micro-emulsiones o el método de Stöber. Este último, es anterior a la denominación de este tipo de reacciones como proceso sol-gel; sin embargo, y dado que tanto el medio de reacción como los reactivos utilizados son los mismos que en el proceso sol-gel, se incluye en esta sección como otra de sus posibilidades.

En general, suele utilizarse gran cantidad de disolvente, etanol usualmente, para mezclar el alcóxido de silicio y el NH_4OH (disolución acuosa de NH_3). En función de las proporciones relativas de los reactivos utilizados en la disolución inicial, el tamaño de las partículas puede ser controlado dentro de unos determinados valores, $\approx 10\text{-}500$ nm (Imagen 4).

Por su parte, las fibras se obtienen a temperaturas bajas con disoluciones ricas en H_2O , en ocasiones haciendo uso de catálisis básica. ^[28]

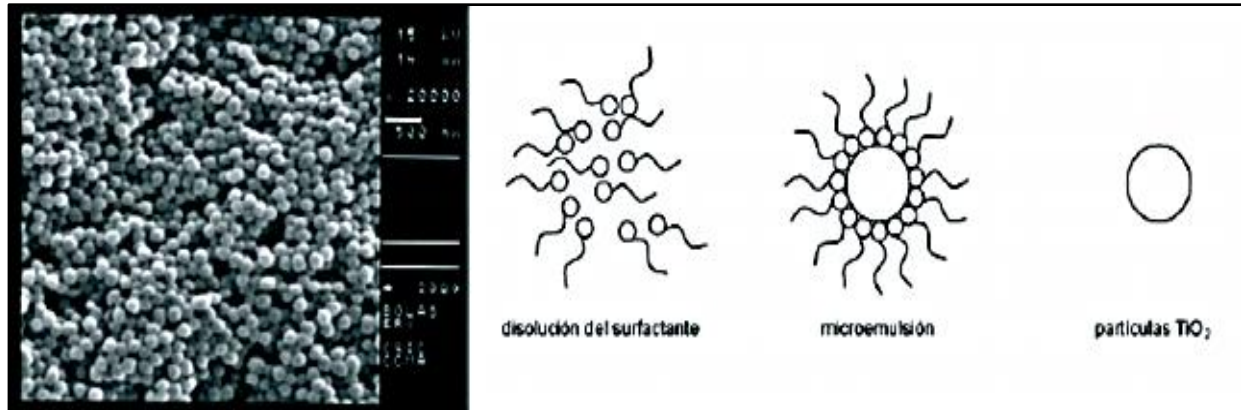


Imagen 4. Fotografía de partículas de SiO_2 (método de Stöber) y esquema del mecanismo de formación de partículas mediante la técnica de las microemulsiones.

2.6.2 PREPARACIÓN DE PIEZAS MONOLÍTICAS.

El obstáculo principal para la preparación de piezas monolíticas es la aparición de fracturas en el gel durante la etapa de secado. Las maneras en las que pueden disminuirse la formación de estas fracturas para poder obtener piezas con tamaños y formas diversas son las siguientes:

1. Añadiendo una cantidad de agua mayor que la razón estequiométrica o utilizando catálisis ácida en la disolución inicial para obtener geles con una distribución de poros uniforme. Esto también se consigue utilizando DCCAs y sonocatálisis.
2. Realizando la preparación de los geles en recipientes «inertes» (no hidrófilos) para evitar la adhesión y la fricción del recipiente con el gel durante la reducción de volumen que ocurre durante el secado.
3. Y evitando los cambios bruscos de las condiciones ambientales (temperatura y humedad relativa).^[28]

2.6.3 PREPARACIÓN DE LÁMINAS DELGADAS EN GENERAL

La preparación de películas delgadas se lleva a cabo por inmersión del sustrato en la disolución inicial (dip coating), técnica que suele emplearse para recubrir grandes superficies, o colocando el soporte en un rotor (spinner) sobre el que se vierte la mezcla de reacción mientras esta gira a altas revoluciones. La viscosidad, junto con la velocidad a la que se sumerge el soporte, o a la que gira el rotor, son los parámetros que determinan el espesor de la lámina resultante (Imagen 5).

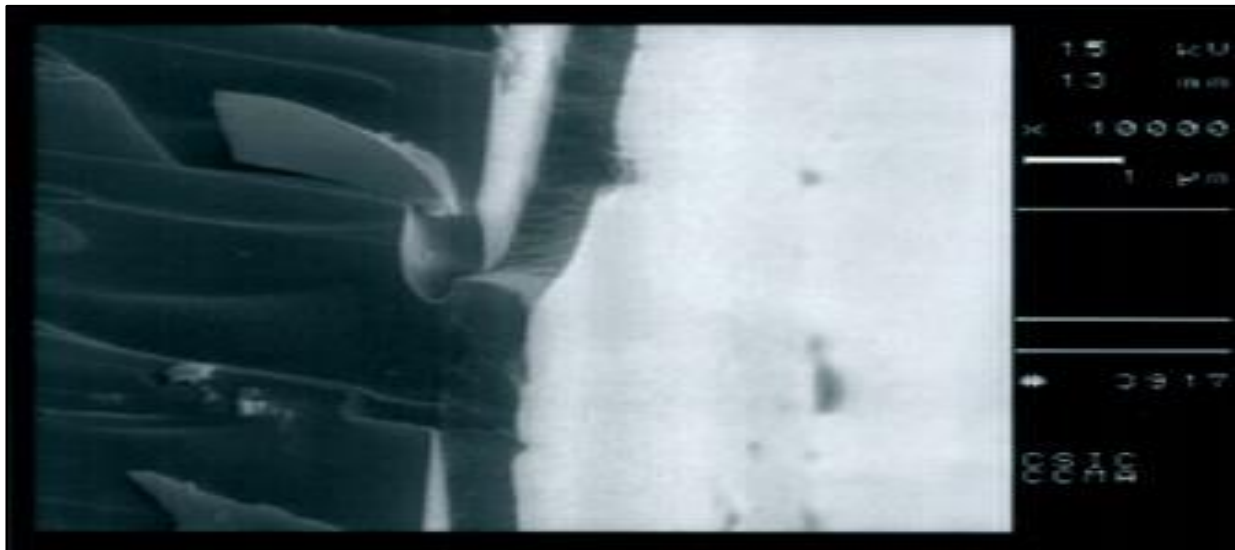


Imagen 5. Lámina de TiO_2 depositada por inmersión sobre un soporte de vidrio.

Las disoluciones que se emplean para producir láminas deben estar muy diluidas y poseer una viscosidad baja (1-6 centipoises). De este modo, los espesores que se alcanzan son más homogéneos y las propiedades adhesivas son mejores.



Uno de los principales usos de las láminas delgadas preparadas mediante el proceso sol-gel es el de recubrir sustratos de vidrio, plástico o metal con el objeto de modificar sus propiedades originales (propiedades físicas, como las ópticas, las mecánicas, etc., y químicas, como el pH de la superficie, la afinidad al agua, etc.), pudiendo ser empleados, posteriormente, en multitud de aplicaciones.

En general, el proceso sol-gel puede ser utilizado como ruta de preparación de materiales inorgánicos cuya calidad, en términos de rugosidad superficial, homogeneidad, planitud, etc., permita su uso en aplicaciones ópticas. ^[28]



CAPÍTULO III:

MATERIALES

SINTETIZADOS POR EL

PROCESO SOL-GEL.



3.1 ¿QUÉ SON LOS MATERIALES SINTETIZADOS POR SOL-GEL?

La síntesis de materiales es la gran variedad de estructuras que determinan diferentes y múltiples aplicaciones. Estos materiales preparados “a la medida” se obtienen del procesamiento de soluciones a baja temperatura con alta pureza. Estos materiales son solicitados “a la carta” y destinados a tener ciertas aplicaciones, precisamente por la facilidad que se tiene en el control de la composición química desde el inicio de las reacciones y que deriva en una estructura física determinada. Este control de síntesis nos lleva a establecer de entrada la estructura de poro y espesor de pared de poro; por lo que podemos predeterminar las aplicaciones a las que someterá el producto final como lo es por ejemplo: preparación de películas delgadas y recubrimientos o polvos nanocristalinos, compuestos inorgánicos/orgánicos versátiles y materiales ópticos de alta calidad, entre otras.

3.1.1 MATERIALES INORGÁNICOS (CERÁMICOS).

Una definición amplia de materiales cerámicos, es que son sólidos inorgánicos no metálicos producidos mediante tratamiento térmico. Comparados con los metales y plásticos son duros, no combustibles y no oxidables. Pueden utilizarse en ambientes con temperatura alta, corrosivos y tribológicos. En dichos ambientes muchas cerámicas exhiben buenas propiedades electromagnéticas, ópticas y mecánicas. Una característica fundamental del término material incluye que puedan fabricarse en formas con dimensiones determinadas. ^[29]



3.1.2 CONSTITUCION DE LOS MATERIALES INORGÁNICOS (CERÁMICOS).

Están formados por una combinación de fases cristalinas y/o vítreas. Se pueden presentar en función de la aplicación como sólido denso, polvo fino, película, fibra, etc. Los hay constituidos por una fase cristalina o una fase vítrea, denominándose monofásicos. Los constituidos por muchos cristales de la misma fase cristalina se denominan poli cristalinos. Los monocristales se refieren a materiales constituidos por un solo cristal de una única fase. ^[29]

3.1.3 CLASIFICACIÓN DE LOS MATERIALES INORGÁNICOS (CERÁMICOS).

Dependiendo de la naturaleza y tratamiento de las materias primas y del proceso de cocción, se distinguen dos grandes grupos de materiales cerámicos: las cerámicas gruesas y las cerámicas finas.

3.1.3.1 MATERIALES CERÁMICO POROSOS O GRUESOS.

No han sufrido vitrificación, es decir, no se llega a fundir el cuarzo con la arena debido a que la temperatura del horno es baja. Su fractura (al romperse) es terrosa, siendo totalmente permeables a los gases, líquidos y grasas. Los más importantes:

- Arcilla cocida: de color rojiza debido al óxido de hierro de las arcillas empleadas. La temperatura de cocción es de unos 800°C. A veces, la pieza se recubre con esmalte de color blanco (óxido de estaño) y se denomina loza estannífera. Con ella se fabrican: baldosas, ladrillos, tejas, jarrones, cazuelas, etc.



- Loza italiana: Se fabrica con arcilla entre amarilla-rojiza mezclada con arena, pudiendo recubrirse de barniz transparente. La temperatura de cocción ronda los 1000°C. Se emplea para fabricar vajillas baratas, adornos, tiestos, etc.
- Loza inglesa: Fabricada de arcilla arenosa a la cual se le ha eliminado el óxido de hierro y se le ha añadido sílex, yeso, feldespatos (bajando el punto de fusión de la mezcla) y caolín para mejorar la blancura de la pasta. Se emplea para vajilla y objetos de decoración. La cocción se realiza en dos fases:
 1. Se cuece a unos 1100°C. Tras lo cual se saca del horno y se recubre con esmalte.
 2. Se introduce de nuevo en el horno a la misma temperatura.
- Refractarios: Se fabrican a partir de arcillas mezcladas con óxidos de aluminio, torio, berilio y circonio. La cocción se efectúa entre los 1300 y los 1600°C, seguidos de enfriamientos muy lentos para evitar agrietamientos y tensiones internas. Se obtienen productos que pueden resistir temperaturas de hasta 3000°C. Las aplicaciones más usuales son: ladrillos refractarios (que deben soportar altas temperaturas en los hornos) y electro-cerámicas (usados en automoción, aviación, etc.).



3.1.3.2 MATERIALES CERÁMICOS IMPERMEABLES O FINOS.

Son los que se someten a temperaturas suficientemente altas como para vitrificar completamente la arena de cuarzo. Así, se obtienen productos impermeables y más duros. Los más importantes son:

- Gres cerámico común: obtenido a partir de arcillas ordinarias, sometidas a temperaturas de unos 1300°C. Es muy empleado en pavimentos y paredes.
- Gres cerámico fino: Obtenido a partir de arcillas conteniendo óxidos metálicos a las que se le añade un fundente (feldespato) para bajar el punto de fusión. Más tarde se introducen en un horno a unos 1300°C. Cuando esta a punto de finalizar la cocción, se impregnan los objetos de sal marina que reaccionan con la arcilla formando una fina capa de silicoaluminato alcalino vitrificado que confiere al gres su vidriado característico. Se emplea para vajillas, azulejos, etc.
- Porcelana: Obtenido a partir de una arcilla muy pura, caolín, mezclada con fundente (feldespato) y un desengrasante (cuarzo o sílex). Su cocción se realiza en dos fases: una a una temperatura de entre 1000° y 1300°C y, tras aplicarle un esmalte otra a más alta temperatura pudiendo llegar a los 1800°C. Teniendo multitud de aplicaciones en el hogar (pilas de cocina, vajillas, tazas de café, etc.) y en la industria (toberas de reactores, aislantes en transformadores, etc.).



3.1.4 MATERIALES HÍBRIDOS.

El término material híbrido es muy amplio y engloba a un elevado número de sólidos, tan diferentes entre sí como polímeros de coordinación de alta cristalinidad o compuestos amorfos obtenidos a través de procesos sol-gel. En su sentido más general, un material híbrido se define como aquel que incluye en su composición al menos dos tipos de fracciones o unidades de diferente naturaleza, siendo, normalmente, una orgánica y otra inorgánica, las cuales se combinan a escala nanométrica.^[30]

Una definición más detallada de los materiales híbridos se puede realizar atendiendo a la naturaleza química de las interacciones que se establecen entre los fragmentos orgánicos e inorgánicos que conforman su estructura^[31]. Así, se denominan materiales híbridos de Clase I a aquellos en los que la conexión entre las diferentes unidades estructurales se realiza a través de uniones débiles, tales como enlaces de Van der Waals, enlaces por puente de hidrógeno o interacciones electrostáticas. Por otra parte, existen los materiales híbridos de Clase II en los que se produce una interacción fuerte entre los diferentes componentes estructurales, siendo este tipo de sólidos los que se pretenden obtener a lo largo de este estudio.^[32]



3.1.5 CLASIFICACIÓN DE LOS MATERIALES HÍBRIDOS.

Las propiedades de los materiales híbridos no son solo la suma de las contribuciones individuales de ambas fases, el rol de las fases internas podría ser predominante ^[33]. Los materiales híbridos pueden ser clasificados en muchas formas dependiendo de la composición relativa de los componentes constituyentes, la naturaleza de las interacciones químicas entre ellos o los enlaces químicos involucrados. Se ha propuesto un criterio que relaciona el tipo de interacciones o la naturaleza de enlace químico entre las especies orgánicas e inorgánicas. Siguiendo este criterio, los híbridos orgánico-inorgánicos diferentes pueden clasificarse en dos grandes familias: La naturaleza de la interface ha sido utilizada para dividir estos materiales en tres distintas clases:

Clase I: Estos materiales son sintetizados realizando la hidrólisis y policondensación de la red inorgánica, en presencia del componente orgánico o polimerizando monómeros orgánicos en materiales inorgánicos porosos. Solo existen débiles enlaces entre ambas fases. Como ejemplos están los colorantes orgánicos o biomoléculas. ^[34,35]

Clase II: En estos materiales las dos fases están ligadas a través de fuertes enlaces químicos (enlaces covalentes o iónico-covalente). Los componentes inorgánicos y orgánicos están conectados por enlaces covalentes. Esta vía requiere precursores moleculares que contienen enlaces químicos hidrolíticamente estables entre el elemento que formara la red inorgánica durante el proceso sol-gel y la parte orgánica.



Hay actualmente muchos materiales con moléculas que incluyen en su estructura Si, el cual en ciertos casos llega a formar parte de la red inorgánica. ^[36,37]

Clase III. Son biocompositos producidos por biomineralización natural, que consiste en una matriz polimérica orgánica reforzada por un depósito inorgánico. En algunas plantas como el arroz, sus tallos y hojas son reforzados con sílice amorfa. Otras usan Ca y Si. En huesos y dientes de mamíferos vertebrados y conchas de invertebrados, el calcio es exclusivamente usado y en algunos la dragonita alternándose con matriz inorgánica. ^[38]

3.2 APLICACIONES DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS POR SOL-GEL.

Actualmente la técnica sol-gel es un área muy extensa, la diversidad de materiales posibles y sus potenciales aplicaciones pueden englobarse en los siguientes campos:

1. Películas delgadas o recubrimientos. Aplicaciones ópticas, electrónicas, protectivas y recubrimientos o películas delgadas porosas. ^[39,40] Este proceso experimental consiste en preparar una solución que contiene el óxido o no-óxido deseado; este se aplica a un sustrato por rotación, inmersión o desecación. Con este proceso es posible aplicar un recubrimiento al interior y al exterior de un objeto de forma compleja simultáneamente. Las películas son típicamente de una micra de espesor, uniformes sobre grandes áreas y con buena adherencia.



El equipo necesario es de bajo costo, especialmente en comparación a las técnicas que involucran vacío. Pueden aplicarse recubrimientos a diversos materiales como: metales, plásticos y cerámicos.

Típicamente, los recubrimientos se aplican a temperatura ambiente, aunque la mayoría necesitan calcinarse y densificarse mediante tratamientos térmicos. Se pueden obtener recubrimientos tanto amorfos como cristalinos.

Por estos motivos, la técnica sol-gel no solo puede ser una alternativa a las técnicas establecidas de crecimiento de películas en algunos casos, sino que ha demostrado ser una alternativa comercialmente viable.

2. Monolitos. Materiales en volumen secados sin fracturas. Aplicaciones en componentes ópticos, súper-aislamiento transparente y vidrios de expansión ultra lenta.

3. Polvos, Granos y Esferas. Uso de polvos como precursores cerámicos, granos abrasivos, aplicación de esferas densas o huecas ya sea cerámico o vítreo.

4. Fibras. Obtenidas directamente de soles viscosos, usadas principalmente para refuerzo o fabricación de textiles refractarios.

5. Compuestos. Geles usados como matrices para compuestos reforzados con fibras o partículas y como anfitriones de fases orgánicas, cerámicas o metálicas.



6. Geles Porosos y Membranas. Aplicaciones resultantes de la habilidad de adaptar la porosidad de membranas delgadas, así como xerogeles (geles secos) o aerogeles (geles secados bajo condiciones críticas, con proporción tan extremas como ~1% de sólido en aire).



CAPÍTULO IV:

FLUIDO CORPORAL

SIMULADO (S.B.F.).



4.1 ¿QUÉ ES EL FLUIDO CORPORAL SIMULADO?

En el año 1991, el método de preparación de S.B.F. fue propuesto por T. Kokubo ^[41], donde el requisito principal para que un material artificial pueda crear un enlace directo con el hueso es la formación de una capa de apatita similar a la del hueso en su superficie, luego de ser implantado en el cuerpo humano. Según Kokubo, esta formación puede ser reproducida en un fluido corporal simulado (SBF – Simulated Body Fluid) que contiene concentraciones de iones casi iguales a las del plasma sanguíneo humano (Tabla 1) ^[41]. Esto significa que la bioactividad de un material puede ser predecida por medio de la formación de apatita en su superficie cuando se lo sumerge en SBF.

Tabla 1. Concentración nominal de iones del SBF en comparación con la del Plasma Sanguíneo Humano.

Ion	Plasma Sanguíneo	SBF
Na ⁺	142,0	142,0
K ⁺	5,0	5,0
Mg ²⁺	1,5	1,5
Ca ²⁺	2,5	2,5
Cl ⁻	103,0	147,8
HCO ³⁻	27,0	4,2
HPO ₄ ²⁻	1,0	1,0
SO ₄ ²⁻	0,5	0,5
pH	7,2-7,4	7,40

Desde entonces, la bioactividad de muchos tipos de materiales ha sido evaluada por medio su inmersión en SBF. Por ejemplo, la vitrocerámica del tipo A-W ha demostrado formar apatita en su superficie al ser sumergidas en SBF, como puede verse en la imágenes 6 y 7.

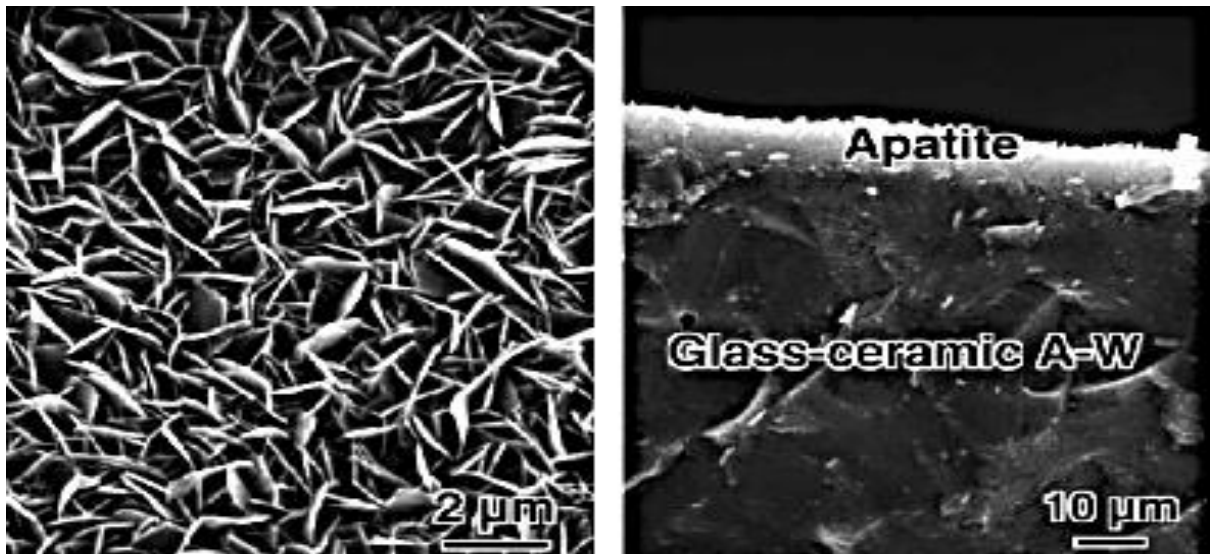


Imagen 6. Microscopia Electrónica de Barrido de la superficie (izq.) y la sección transversal (der.) de una capa de apatita formada en una vitro cerámica A-W en SBF.



Imagen 7. Microscopia Electrónica de Transmisión de la sección transversal de una capa de apatita formada en una vitro cerámica A-W en SBF.

Esto fue confirmado, además, por su capacidad de crear un enlace directo con el hueso en estudios in vivo (Imagen 8). Por otro lado, las vitrocerámicas del mismo tipo A-W, pero esta vez con presencia de aluminio, no formaron capa de apatita en su superficie al ser sumergidas en S.B.F., así como tampoco se observaron enlaces con el hueso en estudios in vivo. Existen otros ejemplos en la literatura y son expuestos con mayor detalle ^[42]. Para todos estos materiales, la formación de apatita en su superficie, al ser sumergidas en S.B.F., presenta una buena correlación con su comportamiento bioactivo en estudios realizados in vivo.

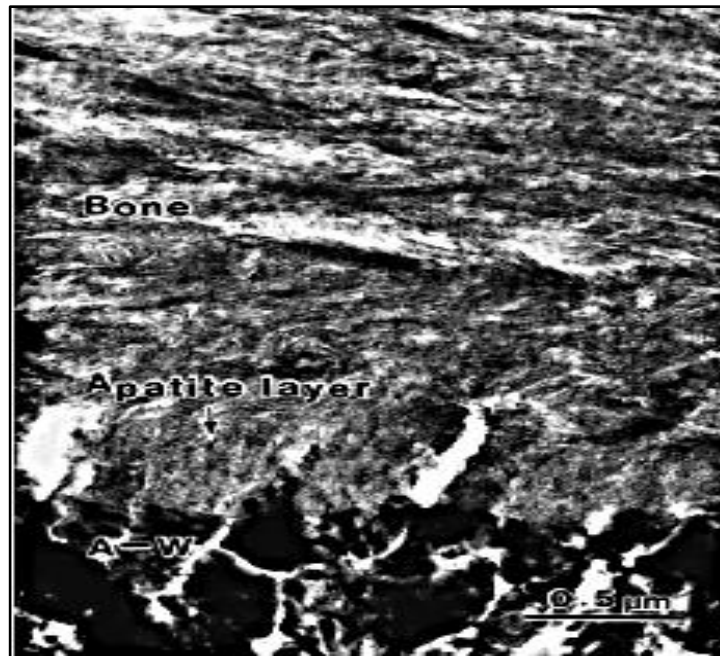


Imagen 8. Microscopía Electrónica de Transmisión de la interface entre una vitrocerámica del tipo A-W y la tibia proveniente de una rata.



A partir de estos resultados, se puede decir que si un material es capaz de formar apatita en su superficie al ser sumergido en S.B.F., podrá crear enlaces directos con el hueso a través de esta capa de apatita que se forma en su superficie in vivo, siempre y cuando el material no contenga ninguna sustancia que induzca reacciones de toxicidad o de anticuerpos.

Por otro lado, también existen resultados cuantitativos ^[42] que muestran que el grado de formación de apatita de los materiales inmersos en S.B.F. y permiten predecir el grado de formación que se tendrá in vivo.

Se concluye entonces, que este método puede ser usado para obtener información sobre la bioactividad de materiales antes de proceder a pruebas en animales, y que de esta manera, se puede reducir la cantidad de animales innecesarios. De este modo pueden desarrollar nuevos materiales bioactivos de manera más efectiva y económica.

4.2 PREPARACIÓN DEL FLUIDO CORPORAL SIMULADO.

Para la preparación del fluido corporal simulado (S.B.F.), el protocolo publicado por T. Kokubo y colaboradores ^[41, 42] se detallan a continuación:

1.- Se lavan todos los elementos que serán usados en la preparación del S.B.F. con 1M HCl, detergente neutro y agua destilada. Los elementos que deben incluirse son los siguientes: un agitador magnético, ocho bandejas de plástico, un disco petri, un recipiente de plástico de 1000 ml, una botella de plástico de 1000 ml, un matraz aforado de vidrio de 1000 ml, una cuchara, un



termómetro, un agitador de plástico, una pipeta desechable para ajustar el pH (a ser utilizada con 1M HCl), un embudo de plástico, un cilindro aforado de 50 ml, un recipiente de 50 ml. Se utilizará un baño térmico para ajustar la temperatura y un equipo de medición de pH para ajustar su valor.

2.- Se añade aproximadamente 700 ml de agua pura destilada dentro del recipiente de plástico de 1000 ml y se agita por medio de un agitador magnético mientras se calienta hasta 36.5°C (en el mismo agitador o en un baño térmico).

3.- Se añaden los reactivos dentro del recipiente de plástico con agua pura destilada, siguiendo el orden mostrado en la Tabla 2 y esperando que cada reactivo haya sido completamente disuelto antes de agregar el siguiente.

Tabla 2. Reactivos con sus respectivas cantidades y pureza para la preparación de S.B.F.

REACTIVOS	PUREZA (%)	c-SBF (gr)
<i>NaCl</i>	>99.5	8.036
<i>NaHCO₃</i>	>99.5	0.325
<i>KCl</i>	>99.5	0.225
<i>K₂HPO₄·3H₂O</i>	>99.0	0.230
<i>MgCl₂·6H₂O</i>	>98.0	0.311
<i>1.0M HCl</i>	-----	40ml
<i>CaCl₂</i>	>95.0	0.293
<i>Na₂SO₄</i>	>99.0	0.072
<i>TRIS</i>	>99.9	6.063
<i>1.0M HCl</i>	-----	Aprox. 0.8ml



4.- Se introduce el recipiente de plástico, con todos los reactivos disueltos, dentro de un baño térmico a 36.5°C y se ajusta el pH a 7.4 mediante la adición de una solución 1M de HCl, y se agita mediante un agitador mecánico.

Se lava con agua pura destilada el termómetro, el agitador mecánico y el medidor del pH luego de sacarlos de la solución, y se introduce el agua usada para ello en el recipiente con los reactivos disueltos.

5.- Se traspa la solución del recipiente de plástico de 1000 ml al matraz aforado de vidrio de 1000 ml y se deja enfriar hasta 20°C. Se ajusta el volumen total a 1000 ml añadiendo agua destilada.

6.- Se traspa la solución a la botella de plástico de 1000 ml tapándola. Se mantiene refrigerada la solución a 4°C. Esta solución es estable hasta 8 semanas, pero si se advierte la presencia de algún tipo de precipitado de alguna de las sales disueltas, debe ser desechada y debe prepararse una nueva solución. Antes de utilizar el S.B.F., se debe dejarlo reposar a temperatura ambiente y filtrarlo utilizando filtros estériles de 0,22 µm bajo flujo laminar.

4.3 EL SILICIO, ELEMENTO QUE FAVORECE LA BIOACTIVIDAD

El silicio es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre después del oxígeno y está presente en el cuerpo de los mamíferos a tasas diferentes según el tejido (Tabla 3).



El silicio es un oligoelemento imprescindible al metabolismo del cuerpo de los vertebrados, y el primer trabajo con el objetivo de comprobarlo fue publicado por Carlisle en 1970. [43]

Tejido o Fluido	Si
Suero	1
Hígado, Riñones, Pulmones,	2
Hueso, Tendones y Ligamento	100
Cartilago y otros Tejidos	200-600

Tabla 3. Contenido en silicio de algunos tejidos y fluidos del cuerpo humano.

Se ha detectado silicio a tasas aún más elevadas (hasta 650ppm) en la matriz extracelular de algunos tejidos como, por ejemplo, en ácido hialurónico o sulfato de condroitina, lo que implica que el silicio tiene un papel importante en la arquitectura de los tejidos conectivos.

También se ha observado que el silicio está implicado en el principio del proceso de biomineralización. La presencia de silicio en solución parece actuar directamente en la mineralización con la presencia de ácido ortosilícico (Si(OH)_4), que es capaz de precipitar hidroxiapatita en presencia de proteínas, cuyas funciones suelen ser normalmente la inhibición de este proceso. [44],[45],[46]



Carlisle y col. realizaron un estudio in vivo de pollos cuya dieta era casi totalmente privada de silicio en comparación a una población con una alimentación normal. Se demostró que aquellos animales que se alimentaban normalmente tenían un peso mayor en promedio que los que tenían una alimentación deficiente en silicio.

Además, varios defectos en la estructura de sus huesos y su cartílago han podido ser relacionados con esta deficiencia ^[43]. Se ha descubierto también tasas elevadas de silicio en sitios de calcificación en los huesos de ratones críos. ^[47]



CAPÍTULO V:

TÉCNICAS DE

CARACTERIZACIÓN.

5.1 ESPECTROSCOPÍA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-VIS).

La espectrofotometría UV-Visible es un método analítico que permite determinar la concentración de un compuesto en solución. Se basa en que las moléculas absorben las radiaciones electromagnéticas y a su vez que la cantidad de luz absorbida depende de forma lineal de la concentración. Para hacer este tipo de medidas se emplea un espectrofotómetro en el que se puede seleccionar la longitud de onda de la luz que pasa por una solución y medir la cantidad de luz absorbida por la misma. [48]

Generalmente, los espectros UV-Visible muestran algunas bandas anchas. Comparada con técnicas como infrarrojo, que produce muchas bandas estrechas, la espectroscopia UV-Visible proporciona información cualitativa limitada. La mayor parte de la absorción de los compuestos orgánicos resulta de la presencia de enlaces π (es decir, insaturados). Un cromóforo es un grupo molecular que, normalmente, contiene un enlace π . Cuando se inserta en un hidrocarburo saturado (que no exhibe un espectro de absorbancia UV-Visible), se forma un compuesto con una absorción entre 185 y 1000 nm. [49]

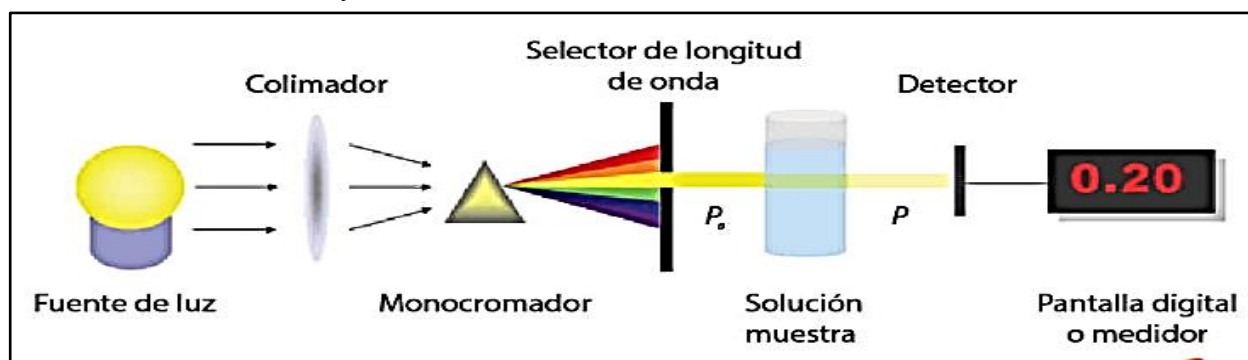


Imagen 9. Funcionamiento de la Espectroscopia Ultravioleta Visible.

La base de la espectroscopia Visible y Ultravioleta consiste en medir la intensidad del color (o de la radiación absorbida en UV) a una longitud de onda específica comparándola con otras soluciones de concentración conocida (soluciones estándar) que contengan la misma especie absorbente. Para tener esta relación se emplea la Ley de Beer, que establece que para una misma especie absorbente en una celda de espesor constante, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración. [50]

En la espectrometría, la coloración de la solución se debe a la especie absorbente y esta coloración puede ser natural o inducida. La coloración natural puede ser la base de la cuantificación de una especie, como por ejemplo: la clorofila en ciertas plantas, los complejos metálicos que se encuentran presentes en solución acuosa, como son los iones de Cobre (II), Manganeso (VII), Cobalto (III), etc. [50]

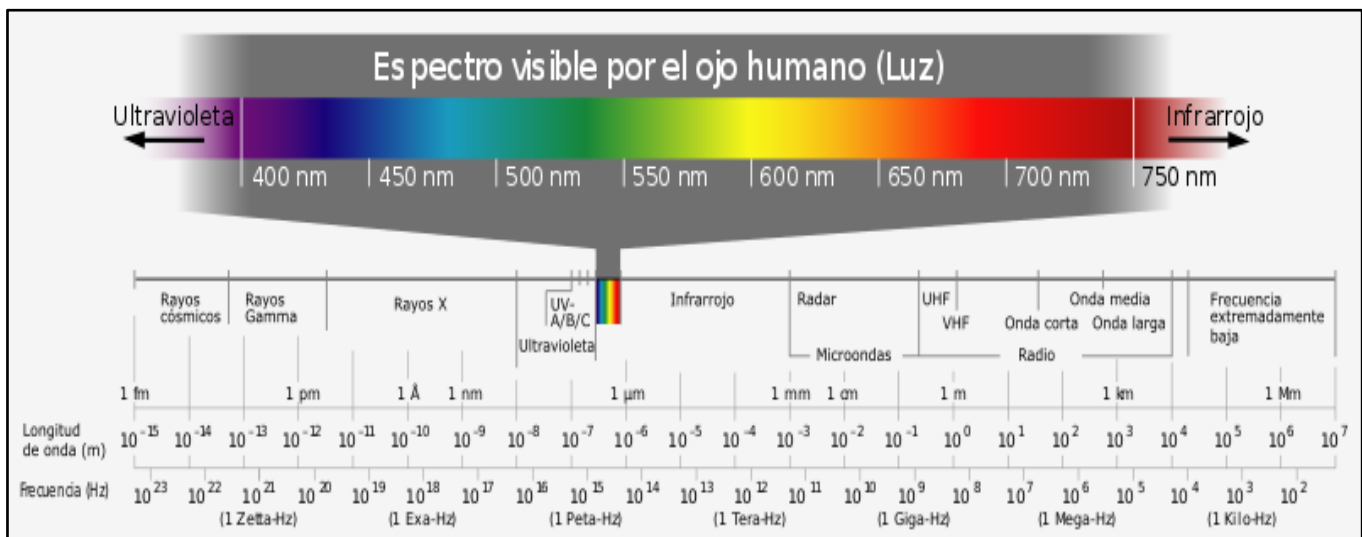


Imagen 10. Banda de Espectro Electromagnético.



5.2.2 TRANSMITANCIA Y ABSORBANCIA.

Cuando un rayo de luz de una determinada longitud de onda de intensidad (I_o) incide perpendicularmente sobre una disolución de un compuesto químico que absorbe luz o cromóforo, el compuesto absorberá una parte de la radiación incidente (I_a) y dejará pasar el resto (I_t), de forma que se cumple: $I_o = I_a + I_t$

La transmitancia (T) de una sustancia en solución es la relación entre la cantidad de luz transmitida que llega al detector una vez que ha atravesado la muestra, I_t , y la cantidad de luz que incidió sobre ella, I_o , y se representa normalmente en tanto por ciento: $\% T = I_t/I_o \times 100$. La transmitancia nos da una medida física de la relación de intensidad incidente y transmitida al pasar por la muestra. La relación entre $\%T$ y la concentración no es lineal, pero asume una relación logarítmica inversa.

La absorbancia (A) es un concepto más relacionado con la muestra puesto que nos indica la cantidad de luz absorbida por la misma, y se define como el logaritmo de $1/T$, en consecuencia: $A = \log 1/T = -\log T = -\log I_t/ I_o$. Cuando la intensidad incidente y transmitida son iguales ($I_o = I_t$), la transmitancia es del 100% e indica que la muestra no absorbe a una determinada longitud de onda, y entonces A vale $\log 1 = 0$.

La cantidad de luz absorbida dependerá de la distancia que atraviesa la luz a través de la solución del cromóforo y de la concentración de éste. ^[51]



5.2.3 LEY DE LAMBERT-BEER.

Esta ley expresa la relación entre absorbancia de luz monocromática (de longitud de onda fija) y concentración de un cromóforo en solución:

$$A = \log I/I_0 = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

La absorbancia de una solución es directamente proporcional a su concentración a mayor número de moléculas mayor interacción de la luz con ellas; también depende de la distancia que recorre la luz por la solución a igual concentración, cuanto mayor distancia recorre la luz por la muestra más moléculas se encontrará; y por último, depende de ε , una constante de proporcionalidad -denominada coeficiente de extinción- que es específica de cada cromóforo. Como A es adimensional, las dimensiones de ε dependen de las de c y l .

La segunda magnitud (l) se expresa siempre en cm mientras que la primera (c) se hace, siempre que sea posible, en M , con lo que las dimensiones de ε resultan ser $M^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Este coeficiente así expresado, en términos de unidades de concentración molar (o un submúltiplo apropiado), se denomina coeficiente de extinción molar (εM).

Cuando, por desconocerse el peso molecular del soluto, la concentración de la disolución se expresa en otras unidades distintas de M , por ejemplo $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, las dimensiones de ε resultan ser distintas, por ejemplo $\text{g}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$, y al coeficiente así expresado se denomina coeficiente de extinción específico (ε_s).^[51]



5.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT IR).

La espectroscopía infrarroja tiene casi 125 años de existencia. El primer espectro de vibraciones moleculares fue observado en 1881 por Abney y Festing ^[52], quienes prepararon emulsiones fotográficas sensibles al infrarrojo cercano y fotografiaron el espectro de absorción de 48 líquidos orgánicos. Los espectrómetros infrarrojos son una de las herramientas más importantes para observar espectros vibracionales. Las características más relevantes de esta espectroscopía son las siguientes:

1. Si dos moléculas están constituidas por átomos distintos, o tienen distinta distribución isotópica, o configuración, o se encuentran en ambientes distintos, los espectros infrarrojos serán distintos.
2. Una sustancia definida puede identificarse por su espectro infrarrojo. Estos espectros pueden ser considerados como las huellas digitales de dicha sustancia.
3. Los espectros muestran bandas que son típicas de grupos funcionales particulares y que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro de los espectros infrarrojos.
4. A partir de los espectros se pueden inferir las estructuras moleculares. Para ello se requiere un modelo en el cual basar los cálculos.



5. Las intensidades en las bandas del espectro de una mezcla, son generalmente proporcionales a las concentraciones de las componentes individuales.

Por lo tanto, es posible determinar la concentración de una sustancia y realizar análisis de muestras con varias componentes.

6. Es posible, mediante el uso de dispositivos experimentales adecuados, obtener espectros de infrarrojos sin alteración de la muestra, lo que constituye a esta espectroscopía como una herramienta de análisis no destructiva.

5.4 PROPIEDADES TEXTURALES.

Las propiedades texturales y estructurales de un material están definidas por diferentes variables entre las que deben destacarse, como lo señalan ^[53], las siguientes: área superficial, superficie por unidad de masa del sólido, volumen específico de poro, radio de poro, en general, la forma de los poros no es geoméricamente perfecta, por lo que esta magnitud es considerada como el valor que tendría el radio de la sección transversal de un poro cilíndrico que se comportase igual que el poro real.

Una mejor descripción de la estructura porosa de un material se obtiene mediante la distribución de los tamaños de poros, que da el volumen de poro correspondiente a cada valor de radio de poro considerado. Del estudio de la distribución se puede deducir que radios de poro son los más frecuentes y en qué proporción se encuentran.



5.4.1 MEDIO POROSO.

El medio poroso se distribuye de forma continua y tortuosa y lo componen tres fases bien diferenciadas: sólida, líquida y gaseosa. La primera, denominada matriz, está formada por las partículas minerales y orgánicas del suelo unidas mediante agregados más o menos estables. Las otras dos, compuestas por agua y aire con vapor de agua, ocupan los espacios huecos, poros, entre las partículas sólidas del suelo. El agua no es pura sino que lleva disueltas sales y sustancias orgánicas. A la fase líquida se le denomina disolución del suelo y su flujo se considera laminar.

5.4.2 PARÁMETROS MACROSCÓPICOS.

5.4.2.1 POROSIDAD.

Como propiedad física, se trata de una propiedad elemental y también fundamental de las rocas, y como tal, nos suministra parámetros numéricos que permiten caracterizar los materiales rocosos como un todo homogéneo. Dicho parámetro se define como la relación: volumen de espacios vacíos por unidad de volumen total de roca, expresándose normalmente en tanto por ciento.

En principio, de acuerdo con su definición, se trata de una propiedad fácil de obtener; sin embargo, la obtención del volumen correspondiente a los espacios vacíos, admite diversas matizaciones en relación normalmente con los métodos utilizados para su determinación, lo que permite establecer nuevos conceptos como:



- Porosidad total.
- Porosidad abierta o comunicada (eficaz).
- Porosidad cerrada.
- Porosidad libre.
- Porosidad atrapada.

La porosidad como propiedad física también denominada: volumen poroso o volumen de poros, es un parámetro cuantitativo, por lo que puede correlacionarse con otras propiedades y recibir tratamientos matemáticos; si bien, la información que suministra del medio poroso es parcial y más pobre. Su determinación se realiza fundamentalmente a partir de métodos indirectos: saturación de los espacios vacíos con fases fluidas (agua, mercurio, helio, nitrógeno, etc.). Estas técnicas indirectas –además de porosidad– están diseñadas principalmente para suministrar otros parámetros más específicos del sistema poroso, que aunque parciales presentan gran interés en el comportamiento de los materiales (Haynes, 1973); entre ellas cabe destacar:

- La inyección de mercurio, indicada para obtener el radio de acceso de poro.
- La adsorción de nitrógeno, apropiada para determinar la superficie específica.



5.4.2.2 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA.

El área superficial de un material es una propiedad de fundamental importancia ya que controla la interacción química entre sólidos y líquidos o gases. Determina, por ejemplo, la rapidez con que un sólido se quema, cómo una sustancia en polvo se disuelve en un solvente, de qué manera los materiales de construcción resisten el clima, en qué grado un catalizador promueve una reacción química, o con qué efectividad un adsorbente remueve una sustancia contaminante.

5.4.2.3 TORTUOSIDAD.

La tortuosidad es una medida de la complejidad del medio poroso. Esta variable puede ser determinada luego de conocer el comportamiento del fluido a través de dicho medio. Una vez que el fluido ingresa a la región del medio poroso, el fluido puede seguir diferentes trayectorias. La tortuosidad se puede calcular como la razón entre la trayectoria que sigue el fluido y la trayectoria más corta posible (la línea recta). De acuerdo al estudio presentado por Navobati y Sousa ^[55], la tortuosidad puede ser calculada como sigue:

$$\tau = \frac{\sum_{i,j} v_{mag}(i,j)}{\sum_{i,j} |v_{mag}(i,j)|}$$



Donde τ es la tortuosidad, que así como la porosidad, es una cantidad adimensional, v_{mag} representa la magnitud del vector velocidad para cada posición, que en el denominador solo se considera la velocidad en la dirección principal del fluido. La tortuosidad siempre tiene un valor mayor o igual a la unidad, siendo igual a la unidad en el caso en el que la porosidad del material es de 1, i.e., ausencia total de material sólido en el medio.

5.4.4 CLASIFICACIÓN DE LOS POROS SEGÚN SU TAMAÑO: MICROPOROS, MESOPOROS Y MACROPOROS.

Es muy complicado catalogar a los sólidos porosos dentro de tipos específicos de sustratos debido a las diferentes y complicadas geometrías que éstos pueden presentar. Sin embargo, los sólidos porosos han sido clasificados morfológicamente como corpusculares y esponjosos. Los sólidos corpusculares están formados por corpúsculos sólidos que al empaquetarse de acuerdo a arreglos regulares o al azar originan huecos entre ellos.

Los sólidos esponjosos consisten de huecos diseminados dentro de una matriz sólida; además no se pueden identificar partículas sólidas individuales dentro de ellos. La IUPAC ha recomendado la siguiente clasificación de poros de acuerdo a la amplitud d del hueco en cuestión: microporos ($d < 2$ nm), mesoporos (2 nm $< d < 50$ nm) y macroporos ($d > 50$ nm). Los microporos, a su vez, presentan dos subgrupos llamados ultramicroporos ($d < 0.7$ nm) y supermicroporos ($0.7 < d < 2$ nm). Esta clasificación está basada en análisis de tamaño de poros procedentes de estudios de adsorción de N_2 a su temperatura normal de ebullición (77 K) y en el grosor estadístico t , de las capas de moléculas de N_2 adsorbidas en las paredes de los distintos poros.^[56]



5.5 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica comúnmente utilizada para estudiar las reacciones de descomposición en la determinación de las características de la devolatilización y los parámetros cinéticos, tales como la energía de activación y el factor pre-exponencial, así como la influencia de la temperatura y velocidad de calentamiento en el desarrollo de las reacciones de descomposición térmica y los mecanismos de reacción. ^[57]

El análisis térmico ha sido definido como un grupo de técnicas en la cual una propiedad de una muestra es monitoreada con relación al tiempo o temperatura, en una atmósfera específica, a un régimen programado de temperatura. ^[58]

En el análisis termogravimétrico se registra la pérdida de peso de una muestra en la medida en que se incrementa la temperatura, hasta temperaturas de 1200°C, bajo condiciones controladas de velocidad de calentamiento y diferentes atmósferas de reacción; obteniéndose por esta vía las curvas denominadas TG o termogramas y las curvas de análisis termogravimétrico diferencial (DTG, en sus siglas en idioma inglés).

Es una técnica en la que la masa de la muestra es controlada (balance) contra el tiempo o la temperatura (térmica) mientras que la temperatura de la muestra, en una atmósfera especificada, es programada. Los eventos térmicos se producen al elevar la temperatura de un cuerpo en una atmósfera inerte (si no es inerte, los dos reactivos reaccionan y no conseguimos nuestro propósito, que es estudiar la variación de una propiedad con la temperatura).



Esto da lugar a un aumento en el movimiento molecular, atómico o iónico, produciendo cambios en la estructura, sinterización, fusión o sublimación. Si las fuerzas intramoleculares son menores que las intermoleculares, la sustancia se descompone.

El análisis termogravimétrico (TGA) se realiza en polímeros, alimentos, productos farmacéuticos, así como muchos otros materiales.

Casi todos los instrumentos para termogravimetría (TGA) son de carga superior, y ofrecen un diseño muy fácil de usar con un sistema de medición de máxima sensibilidad.

5.5.1 ¿QUE ES UNA TERMOBALANZA?

Una termobalanza es un dispositivo preparado para la medida simultánea del peso de una muestra y la temperatura a la que se somete. Además de esto, la termobalanza ha de ser capaz de:

- Calentar la muestra a una velocidad determinada (normalmente entre 1 y 200 °C/min) - controlar la atmósfera a la que se somete la muestra.
- Adquirir los datos de temperatura, tiempo y peso, mediante un registrador u ordenador.

Las temperaturas máximas de los hornos dependen del material con el que están fabricados, así, un horno de platino puede calentar hasta 1400°C, uno de rodio hasta 1800°C y de wolframio hasta 2800°C (estudio de explosivos). La temperatura a la que se someten las muestras ha de ser 100 ó 200°C menores que la temperatura máxima del horno, a efectos de no estropearlo.



El calentamiento se produce por medio de resistencias eléctricas, el control de la temperatura mediante uno o varios termopares y el peso se mide con una balanza. En la precisión de los datos que registra la termobalanza hay varios factores que influyen:

- La zona caliente del horno ha de ser uniforme. En caso contrario, no sabremos a qué temperatura está la muestra.
- El porta muestras ha de estar situado en la zona caliente del horno. Existen balanzas que son capaces de corregir la posición del porta-muestras conforme la muestra pierde peso, pero otras no lo son.
- La sensibilidad de la balanza suele ser proporcional al peso de la muestra estudiada.
- Las radiaciones del horno no han de afectar a la cámara de la balanza.

En el caso ideal, la temperatura registrada será igual a la de la muestra, pero veremos más adelante qué factores pueden influir. En este punto se abre la discusión acerca de la conveniencia de un horno grande o pequeño respecto a la muestra. Si el horno es grande, la zona no isoterma será probablemente muy grande, por lo que es muy difícil afirmar que la muestra está a una u otra temperatura, e incluso controlar esta temperatura. Por otra parte, si el horno es muy pequeño, pequeñas variaciones en la posición de la muestra (debido a cambios en el peso) producen grandes variaciones en la temperatura. De aquí se deduce que un tamaño intermedio será el más conveniente, si bien un horno pequeño es recomendable cuando se tiene un control preciso de la posición del porta muestras dentro del horno. ^[59]



CAPÍTULO VI:

SINTESIS DE

BIOMATERIALES EN EL

LABORATORIO.



6.1 DISEÑO EXPERIMENTAL.

El desarrollo experimental se llevó a cabo en el Laboratorio de Investigación No. 2, Segundo Piso de la Unidad Multidisciplinaria de Investigación Experimental de Zaragoza (UMIEZ), de la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza.

Las condiciones ambientales fueron las de la Ciudad de México con una presión de 585 mm. de Hg. y con una temperatura ambiente promedio de 23°C.

En la obtención de los diferentes Soles de Silicio y Vanadio, la temperatura y presión fueron ambientales.

Para la obtención del Xerogel de Silicio y Vanadio, la temperatura utilizada fue de 60°C.

La caracterización por espectroscopia de Ultravioleta Visible (UV-Vis), fue llevada en fase líquida hasta la Gelificación, a temperatura y presión ambientales.

La caracterización por espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FT-IR), fue llevada en fase líquida hasta la Gelificación y en fase polvo a temperatura y presión ambientales.

La relación molar aplicada a estos sistemas fue 90% del precursor de Silicio y 10% del precursor de Vanadio.



6.2 MATERIALES.

- a) Para la síntesis de la solución de Sol Stock y Sol A2, así como para los sistemas mixtos inorgánicos e híbridos de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$, el material de vidriería, metal y plástico empleado fue el que se enumera a continuación:

Tabla 4.- Materiales para la preparación de Sol Stock y Sol A₂ de los Sistemas Mixtos Inorgánico e Híbrido de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$.

MATERIALES UTILIZADOS EN LA SINTESIS DE LOS BIOMATERIALES	
Matraz de Tres Bocas de 500 ml	
Termómetro de -20°C a 180°C	
Probeta de 100 ml	
Pipetas Graduadas de 2 y 5ml	
Pipetas Graduadas desechables con Graduación menor	
Perilla de Seguridad	
Matraz Aforado de 100ml	
Vasos de Precipitados de 25, 50 y 100 ml	
Embudo de Separación	
Crisol de Porcelana	
Soporte Universal	
Pinzas de Doble Presión	
Pinzas de Tres Dedos con Nuez	
Agitador Magnético	
Tres Recipientes Pequeños de Plástico con Tapa	

- b) Materiales para la preparación del Fluido Corporal Simulado.

Tabla 5.- Materiales utilizados para la preparación de SBF.

VIDRIERIA OCUPADA EN LA SINTESIS	
CANTIDAD	MATERIAL
1	Agitador magnético
3	Vidrios de reloj
1	Recipiente de plástico de 1000 ml
1	Botella de plástico de 1000 ml
1	Matraz aforado de vidrio de 1000 ml
1	Termómetro
1	Pipeta
1	Embudo

c) El equipo eléctrico utilizado fue el siguiente:

Tabla 6.- Equipos para la preparación Sol A₂ y Sistemas Mixtos Inorgánico e Híbrido de SiO₂-Va₂O₅

EQUIPO ELÉCTRICO UTILIZADO EN LA SÍNTESIS
Parillas de Agitación y Calentamiento
Reóstato
Mantilla de Calentamiento
Balanza Analítica
Mufla Programable
Estufa de Secado
Homogeneizador Ultrasónico Cole Parmer CPX 750

6.3 REACTIVOS QUÍMICOS

a) Para la síntesis del Sol Stock y Sol A₂, los reactivos que se utilizaron fueron:

Tabla 7.- Reactivos con sus respectivas cantidades y pureza para la preparación del Sol Stock, Sol A₂.

REACTIVOS	CANTIDAD
Etanol Anhidro: (C₂H₆O)	0.2691 (Rel. Mol.)
TEOS: (SiC₈H₂₀O₄)	1.031 (Rel. Mol.)
Agua Destilada: H₂O	0.2611 (Rel. Mol.)
Ácido Clorhídrico: HCl a 1 M.	0.00019 (Rel. Mol.)
Caolín: (Al₂ Si₂O₅(OH)₄)	3 gr
Agua Destilada:H₂O	9.72 ml
Ácido Clorhídrico: HCl a 1.	4.5 ml



Fotografía 1.- Reactivos Químicos empleados en la Síntesis de Reacción.



- a) Para la síntesis de los sistemas mixtos inorgánicos e híbridos de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$, los reactivos empleados fueron:

Tabla 8.- Reactivos para la preparación de los Sistemas Mixtos Inorgánico e Híbrido de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$.

REACTIVO	CANTIDAD
Etanol Anhidro: ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)	5ml
Vanadio Acetilacetinado: ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{V}$)	0.354gr
Poldimetilsiloxano PDMS: ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OSi}$) _n	4ml

- b) Para la síntesis de S.B.F., los reactivos empleados fueron los siguientes:

Tabla 9.- Reactivos con su respectiva pureza para la preparación de SBF.

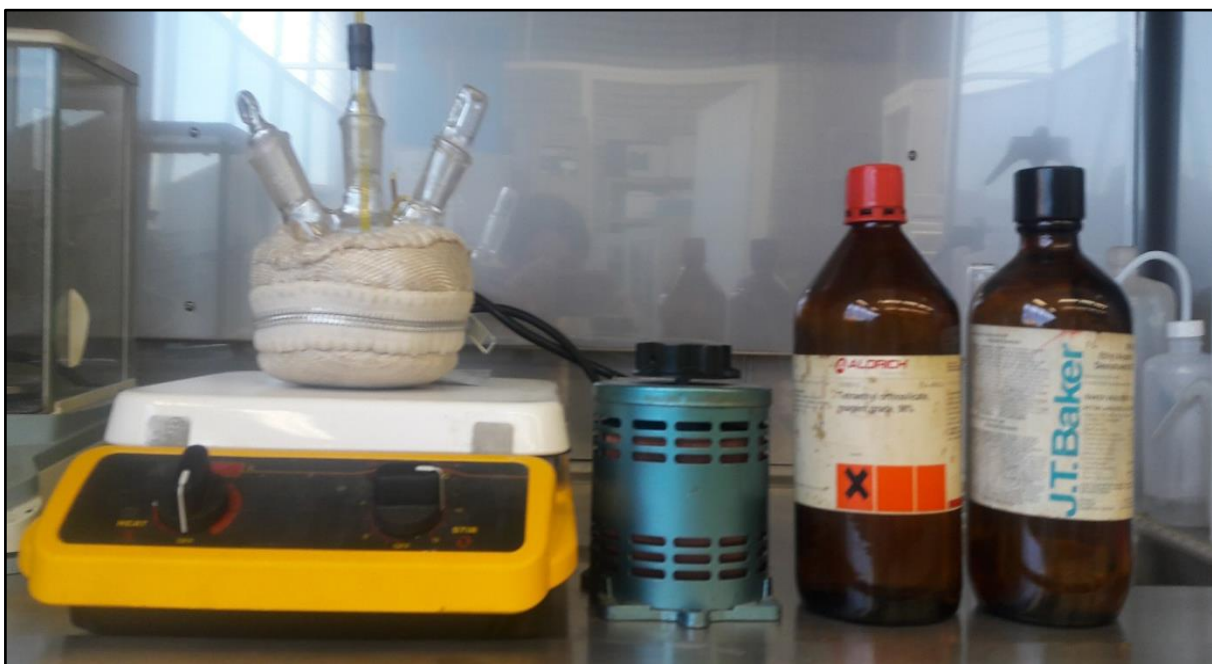
REACTIVOS	PUREZA (%)
<i>NaCl</i>	>99.5
<i>NaHCO₃</i>	>99.5
<i>KCl</i>	>99.5
<i>K₂HPO₄·3H₂O</i>	>99.0
<i>MgCl₂·6H₂O</i>	>98.0
1.0M HCl	-----
<i>CaCl₂</i>	>95.0
<i>Na₂SO₄</i>	>99.0
TRIS	>99.9
1.0M HCl	-----

Para los estudios de caracterización los reactivos químicos requeridos por los equipos de caracterización de Ultravioleta Visible (UV-Vis) e Infrarrojos por Transformada de Fourier (FT-IR) fueron Etanol Anhidro (EtOH: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$).

6.4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

6.4.1 SINTESIS DE SOL STOCK Y SOL A2.

En base a los cálculos realizados y a la estequiometria de las reacciones involucradas en el proceso de síntesis, en un Matraz de tres bocas se hicieron reaccionar Tetraetoxisilano (TEOS: $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$), Etanol (EtOH: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), Agua desionizada (H_2O) y Ácido Clorhídrico (HCl) a una concentración 1M en una relación molar de 0.2691: 1.031: 0.2611: 0.00019, respectivamente.



Fotografía 2.- Sistema de Reacción para la Síntesis del Sol A2.

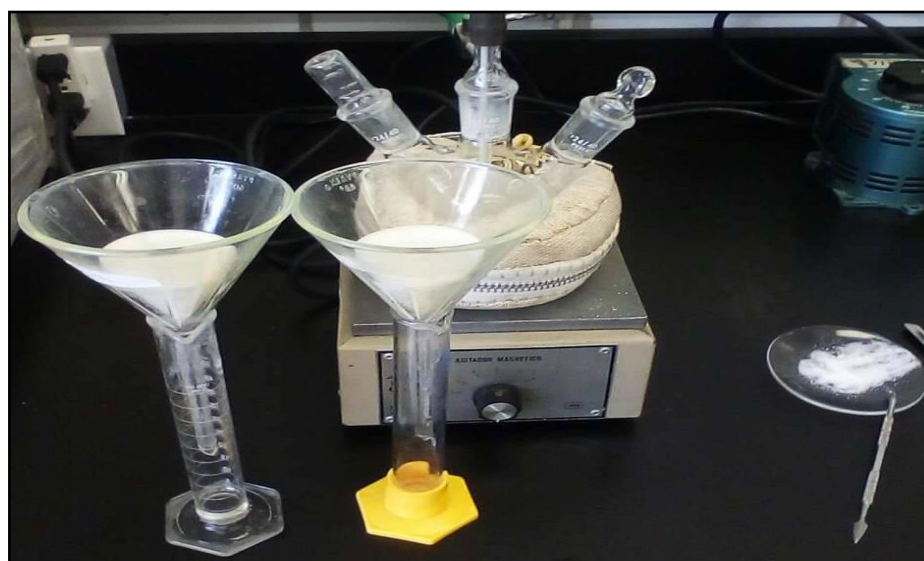
Esta mezcla se procedió a calentar a una temperatura de 60°C en constante agitación durante 1½ hora obteniendo así el Sol Stock.

Posteriormente se hidrolizo la mezcla nuevamente agregando una cantidad adicional de Agua desionizada (H₂O) y solución de Ácido Clorhídrico (HCl) de acuerdo a la estequiometria, en agitación constante durante 1 hora y esperando al enfriamiento total de la mezcla.



Fotografía 3.- Solución de Sol A2 en calentamiento.

A la solución obtenida se la agregaron 5 gr de Caolín (Al₂ Si₂O₅(OH)₄), evitando la agitación de la mezcla y dejando esta en digestión durante 10 minutos efectivos, observando el enturbiamiento de la mezcla debido al polvo opaco, por lo cual se procedió a filtrar la solución con la ayuda de un embudo, obteniendo finalmente el Sol A2.

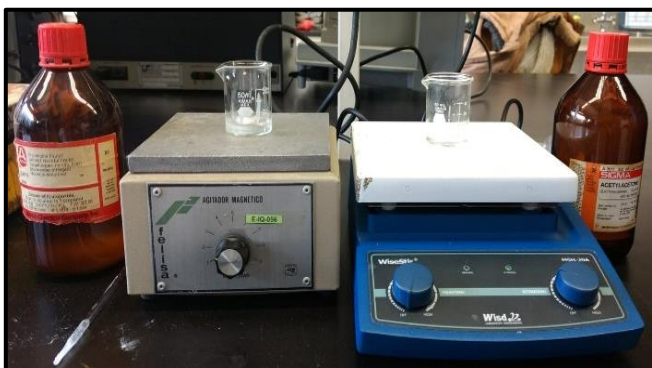


Fotografía 4.- Filtrado de la Solución y Obtención de Sol A2.

6.4.2 SINTESIS DEL SOL MIXTO DE $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$ (INORGÁNICO).

En un Matraz se hicieron reaccionar 5 ml de Etanol Anhidro ($\text{EtOH: C}_2\text{H}_6\text{O}$) con el precursor de Vanadio Va ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$)-(Mezcla I). Se dejó en agitación durante 15 minutos.

Pasado el tiempo de reacción, fue adicionado el Sol de Silicio (Sol A2) a la Mezcla I, y se dejó en constante agitación durante 15 min-(Mezcla III).



Fotografía 5.- Reacción de la Mezcla para la Obtención de Sistema Mixto Inorgánico.



Fotografía 6.- Adición de Sol A2 a la Mezcla.

Finalmente, la muestra obtenida del sistema ternario fue introducida en el Homogeneizador Ultrasónico Cole Parmer CPX 750, para aumentar la viscosidad de dicha muestra, a una temperatura de 60°C , durante 12 minutos; la energía utilizada fue de 18905 Joules. De esta manera fue obtenido el sistema mixto inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$.



Fotografía 7.- Aplicación de Ultrasonidos de Alta Frecuencia al Sistema.

6.4.3 SINTESIS DEL SOL MIXTO DE $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$ (HIBRIDO).

Mediante el mismo procedimiento se preparó el Sistema Híbrido de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$, con la única variante que en el momento que la muestra fue sometida a Ultrasonidos de Alta Frecuencia, al sistema le fue adicionado de manera constante y pausada el componente orgánico Polydimetil-Siloxano PDMS ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OSi}_n$), en una relación molar de 90%-10% de PDMS, obteniendo así el sistema ternario híbrido de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$.



Fotografía 8.- Sistemas Mixto Inorgánicos e Híbridos de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$.

Una vez obtenidos los sistemas ternarios inorgánicos e híbridos en base a los precursores de Silicio y Vanadio, se procedió a realizar la caracterización por espectroscopias de Ultravioleta Visibles (UV-Vis) e Infrarrojos por Transformadas de Fourier (FT-IR) en fase líquida hasta que las muestras llegaran a la Gelificación, registrando los tiempos en los cuales cada una de las muestras llegó a esta etapa, los cuales se muestran en la siguiente Tabla:

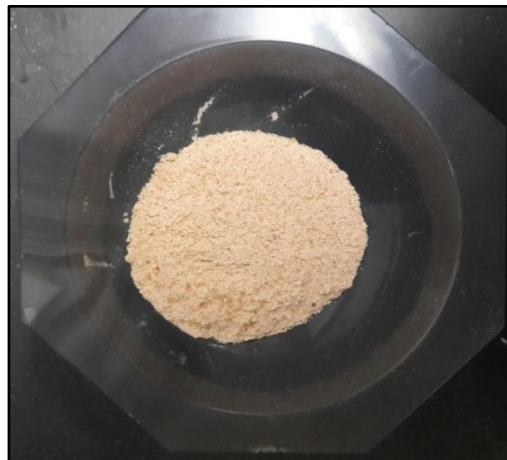
Tabla 10.- Tiempos de Gelificación de los Sistemas Mixtos de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$.

No.	SISTEMA MIXTO DE $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$.	TIEMPO DE GELIFICACION (días)
1	INORGANICO	17
2	HIBRIDO	21

Una vez llegada a la etapa de Gelificación, las muestras se colocaron en una estufa de secado a 60°C , para retirar el exceso de Etanol (EtOH : $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) presentes en la muestra, para la obtención correspondiente de los Xerogeles.



Fotografía 9.- Xerogel del Sistema Mixto Inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$.



Fotografía 10.- Fase Polvo del Sistema Mixto Inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$.

Posteriormente los Xerogeles de ambas muestras obtenidas fueron triturados en un Mortero de Agata, hasta la obtención de un polvo para realizar nuevamente la caracterización por espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FT-IR) en esta fase.

6.5 DETERMINACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD DE LOS SISTEMAS MIXTOS DE

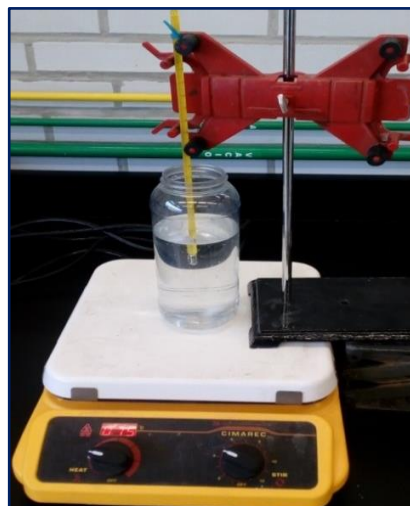
SiO₂-Va₂O₅.

En esta segunda parte experimental se preparó una solución de Fluido Corporal Simulado en base al método planteado por T. Kokubo, para lo cual se utilizaron los siguientes reactivos químicos, con las cantidades y pureza que muestra la Tabla 13:

Para iniciar con el procedimiento de preparación, en un recipiente de plástico, fueron añadidos aproximadamente 700 ml de agua pura destilada de 1000 ml y se agito agita por medio de un agitador magnético mientras se llegaba a la temperatura de 36.5°C. Posteriormente, fueron agregados los reactivos dentro del recipiente de plástico con agua pura destilada, siguiendo, el orden mostrado en la Tabla 11 y esperando que cada reactivo haya sido completamente disuelto antes de agregar el siguiente.

Tabla 11.-Reactivos con la respectiva cantidad a añadir en la solución SBF.

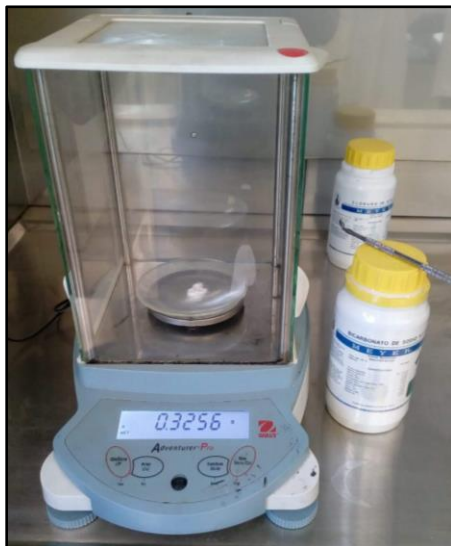
REACTIVOS	CANTIDAD (g)
NaCl	8.036
NaHCO ₃	0.325
KCl	0.225
K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	0.230
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.311
1.0M HCl	40ml
CaCl ₂	0.293
Na ₂ SO ₄	0.072
TRIS	6.063
1.0M HCl	Aprox. 0.8ml



Fotografía 11.- Armado del Sistema para la preparación del S.B.F.



Fotografía 12.- 8.036gr. de NaCl.



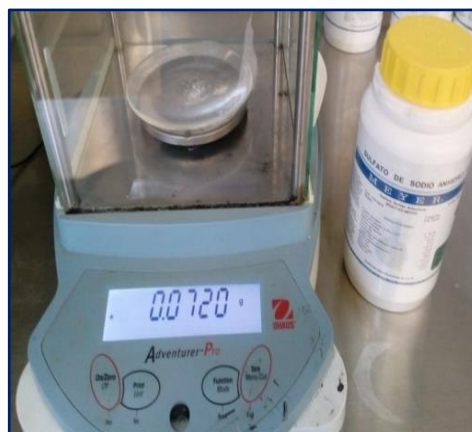
Fotografía 13.- 0.325gr. de NaHCO₃.



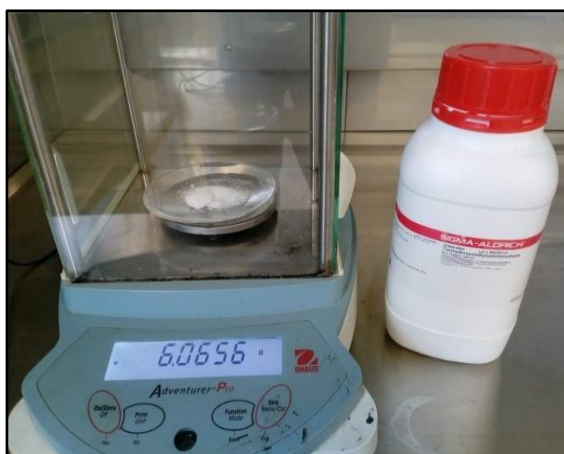
Fotografía 14.- 0.225gr. de KCl.



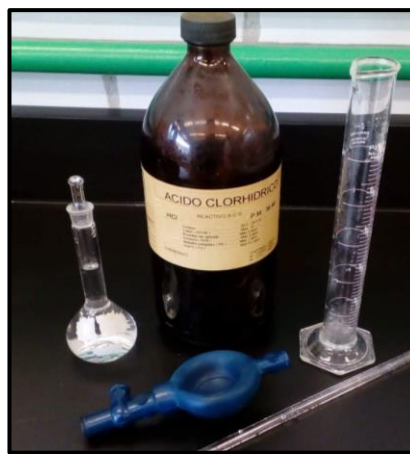
Fotografía 15.- 0.230gr. de K₂HPO₄·3H₂O.



Fotografía 16.- 0.072 gr. de Na₂SO₄.



Fotografía 17.- 6.063 gr. de TRIS.



Fotografía 18.- 40 ml. de HCl 1 M.

Se introdujo el recipiente de plástico, con todos los reactivos disueltos, dentro de un baño térmico a $36.5 - 37^{\circ}\text{C}$ y se ajustó el pH a 7.4, mediante la adición de 1M HCl, manteniendo el sistema en agitación durante todo el proceso.



Fotografía 19.- S.B.F.



La solución del recipiente de plástico fue trasvasada a un matraz aforado de vidrio de 1000 ml, dejando enfriar hasta 20°C, para ajustar el volumen total a 1000 ml añadiendo agua destilada.

Nuevamente se trasvaso la solución a la botella de plástico de 1000 ml tapándola, y colocándola en refrigeración.

6.6 DEPOSICIÓN DE PELLETS DE LOS SISTEMAS MIXTOS (INORGÁNICOS E HÍBRIDOS) DE Si y Va EN FLUIDO CORPORAL SIMULADO (S.B.F.).

Una vez que se gelificaron los sistemas, se procedió a la trituración de los Xerogeles. Con el polvo obtenido se prepararon pellets, los cuales fueron depositados en 35 ml del Fluido Corporal Simulado por un lapso de 20 días con el fin para comprobar la Bioactividad de los materiales sintetizados aplicando nuevamente un estudio de espectroscopia por Transformada de Infrarrojos de Fourier verificando que las muestras analizadas contenían en su estructura química enlaces con los iones característicos de la solución de S.B.F. como lo son el Ca^+ , P^+ y Na^+ .



Fotografía 20.- Pastillas de los Xerogeles obtenidos.



Fotografía 21.- Inmersión de las Pastillas en S.B.F.



CAPÍTULO VII:
CARACTERIZACIÓN DE
MATERIALES EN EL
LABORATORIO.

7.1 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-Vis).

Los espectros de UV-Vis se obtuvieron en un Espectrofotómetro de la marca Perkin Elmer Modelo Lambda 10 en un intervalo de 200-400 nm usando celdas de cuarzo.



Fotografía 22.- Equipo de UV-Vis.

Para realizar el Análisis de las muestras se llevó a cabo la instrucción de uso de operación del equipo que se detalla a continuación:



7.1.1 MANUAL DE OPERACIÓN DEL ESPECTROMETRO PERKIN ELMER LAMBDA

10.

1. Encender el equipo, en el botón de color verde que se encuentra en la parte trasera del equipo y esperar 10 minutos a que el equipo se estabilice en las variaciones de corriente.
2. En el equipo de cómputo, abrir el software UV-lab correspondiente al equipo y proporcionar los datos de la muestra.
3. En una celda de cuarzo, colocar el blanco de muestra (Etanol), y colocarla en el equipo.
4. Hacer correr la muestra.
5. Después en la misma celda colocar la muestra del material a analizar.
6. En el software se obtienen los gráficos, que permitirán apreciar la evolución del material.



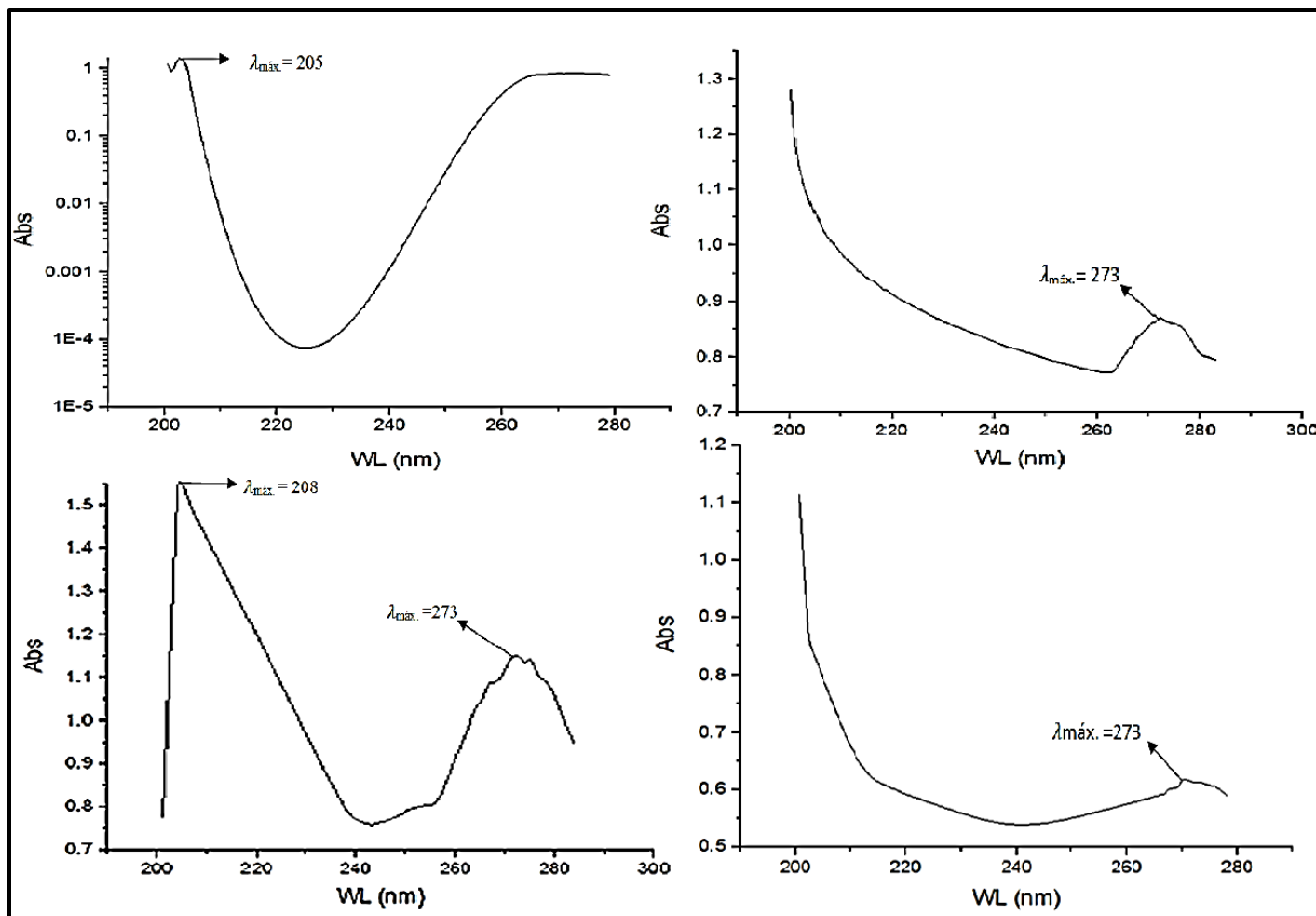
7.1.2 INTERPRETACIÓN DE LOS GRÁFICOS OBTENIDOS EN EL UV-Vis.

La espectroscopía UV-Vis revela los cambios que presentan las muestras durante el proceso de gelificación, mismos que se obtienen mediante un espectro UV donde se representa Absorbancia (A) vs Longitud de Onda (λ) y se mide en nanómetros.

Los compuestos saturados que contienen heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno, azufre o halógenos presentan transiciones de tipo $n\sigma^*$. Estas transiciones se ubican generalmente en la región cercana a los 200 nm dando lugar a la denominada absorción final, un incremento en la absorción hacia el límite de detección del equipo a longitudes de onda inferiores a 200 nm, sin máximo definido. Las características de absorción en esta región dependen de la naturaleza específica del hetero átomo y en particular de la energía del par electrónico libre que disminuye al aumentar la electronegatividad. ^[67]

En la Grafica 1 se presentan los espectros UV-VIS del sistema mixto Inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$ y en el Grafico 2 se presentan los espectros UV-Vis del sistema mixto (inorgánico e híbrido) de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$, cuyos sistemas fueron estabilizados con el agente quelante Acetilacetona, el cual puede actuar como ligante mono y bidentado. La aparición y desaparición de especies consecuencia de la polimerización, las podemos observar en los gráficos correspondientes.

Grafica 1.- Espectros de UV-Vis correspondientes al Sistema Mixto Inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$, Recién Preparados y con varios días de Polimerización.



Grafica 2.- Espectros de UV-Vis correspondientes al Sistema Mixto Híbrido de SiO_2 - V_2O_5 , Recién Preparados y con varios días de Polimerización.

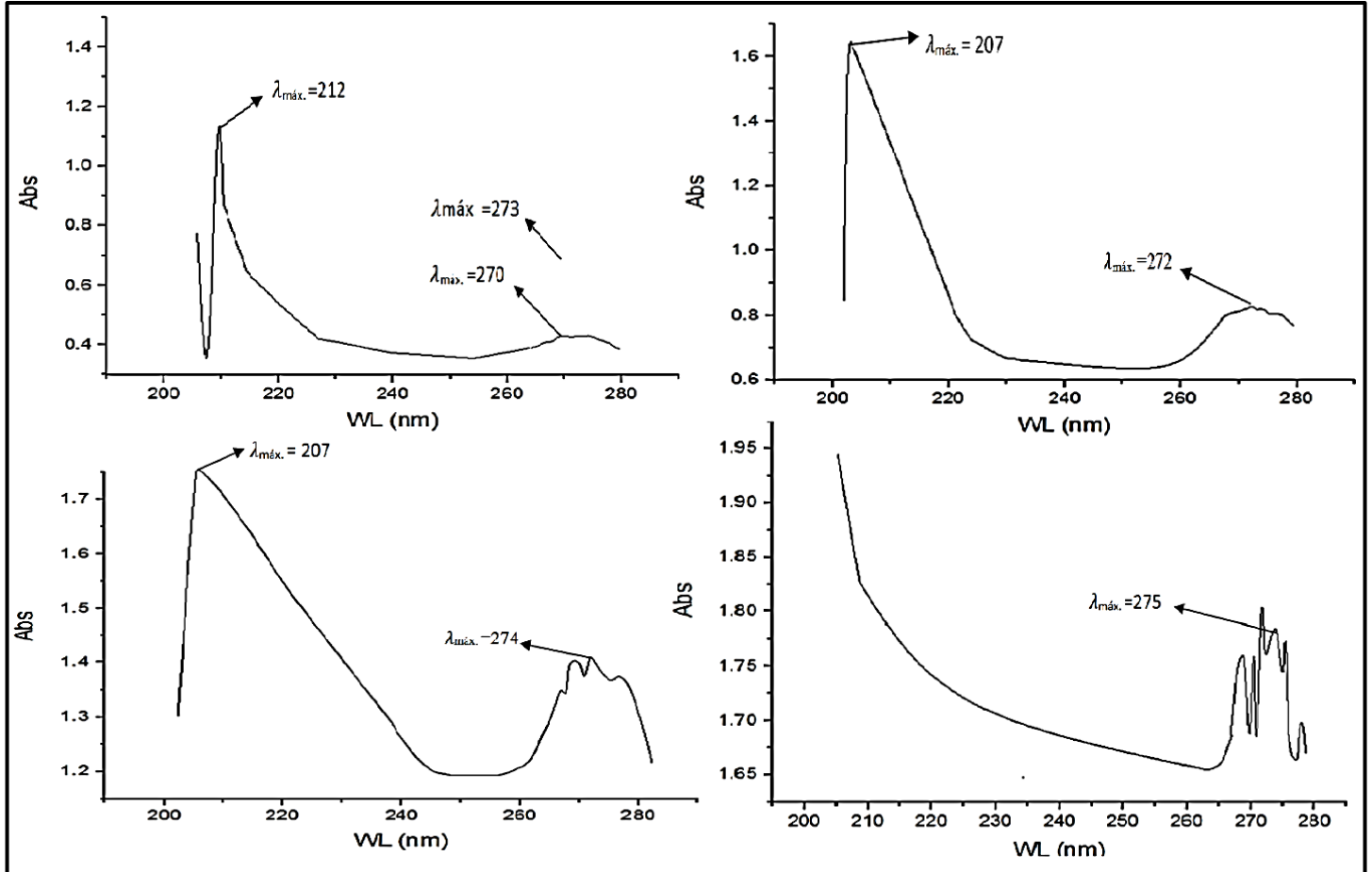




Tabla 12.-Determinación de la presencia de sustancias por Espectroscopia UV-Vis para las muestras Inorgánicas e Híbridas de Sol de SiO_2 - V_2O_5 después de varios días de polimerización.

ANÁLISIS COMPARATIVO DE LOS SISTEMAS OBTENIDOS CON RESPECTO AL ESTUDIO DE UV-Vis				
SISTEMA DE SiO_2 - V_2O_5	DÍAS DE POLIMERIZACIÓN DEL GEL	NO. DE BANDAS	LONGITUD DE ONDA (nm)	ABSORBANCIA (u.a.)
INORGANICO	Recién preparado	1°	205	1
		2°	273	0.95
HIBRIDO	Recién preparado	1°	212	1.95
		2°	270	0.5
INORGANICO	17	1°	208	1.55
		2°	273	1.2
HIBRIDO	21	1°	207	1.95
		2°	275	1.78

7.2 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).

Se utilizó un Espectrofotómetro Varian 640-IR usando el accesorio de placas de platino. Para realizar el análisis de las muestras se llevó a cabo la instrucción de uso de operación del equipo que se detalla a continuación:



Fotografía 23- Equipo de FT-IR.

7.2.1 MANUAL DE OPERACIÓN DEL ESPECTROMETRO VARIAN 640-IR.

1. Encender el equipo, en el botón que se encuentra en la parte trasera del equipo y esperar 10 minutos a que el equipo se estabilice en las variaciones de corriente.
2. En el equipo de cómputo, abrir el software correspondiente al equipo y proporcionar los datos de la muestra.
3. En la platina del equipo colocar el blanco de muestra (Etanol), y hacer correr la muestra
4. Colocar el material, y hacer correr la muestra nuevamente.
5. En el software se obtienen los gráficos, que permitirán observar los enlaces de la muestra.



7.2.2 INTERPRETACIÓN DE LOS GRÁFICOS OBTENIDOS EN EL FT-IR.

Las Gráficas 3 y 4 presentan los espectros FT-IR del sistema mixto (inorgánico e híbrido) de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$, cuyos sistemas fueron estabilizados con el agente quelante Acetilacetona.

Dichos espectros se determinaron en el área de los 4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} respectivamente en las dos muestras del sistema mixto (inorgánico e híbrido). El gráfico número 3 corresponde al sistema mixto inorgánico.

En el espectro aparecen los infrarrojos de sol del sistema inorgánico con 5 días de preparación que corresponde al primer espectro de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$. El segundo espectro de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$ tiene 8 días de preparación y por último se muestra el espectro de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$ con 17 días después de su preparación y este último fue sumergido en el Fluido Corporal Simulado (S.B.F) en forma de pellet para poder determinar las bandas del comportamiento bioactivo del material.

En los tres espectros se pueden observar las bandas características como se describe a continuación:

La banda en el número de onda de 3394 cm^{-1} corresponde a la tensión de enlace del -OH unido al silicio ^[60], las siguientes bandas que se aprecian son las de $2976\text{ cm}^{-1} - 2965\text{ cm}^{-1}$ y corresponden a las vibraciones asociadas con el grupo metilo CH_3 de estiramiento y contracción ^[61].

En el número de onda de los $2358\text{ cm}^{-1}\text{-}2353\text{ cm}^{-1}$ es correspondiente a la banda de estiramiento del triple enlace $\text{C}\equiv\text{C}$. Las bandas que van de $1083\text{ cm}^{-1} - 1079\text{ cm}^{-1}$ representan las vibraciones asimétrica tipo tensión del grupo funcional fosfatos ^[62].



Las bandas que comprenden de los 877 cm^{-1} y 878 cm^{-1} representan las vibraciones simétricas de estiramiento de los enlaces V-O-V ^[63].

La banda de los 616 cm^{-1} - 805 cm^{-1} comprende la región de Ca^+ y Na^+ los cuales fueron favorecidos por la inmersión en el SBF ^[66]. La asignación de bandas se presenta en la Tabla 13.



Grafica 3.- Espectros de FT-IR correspondientes al Sistema Mixto Inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$, Recién Preparados y con varios días de Polimerización.

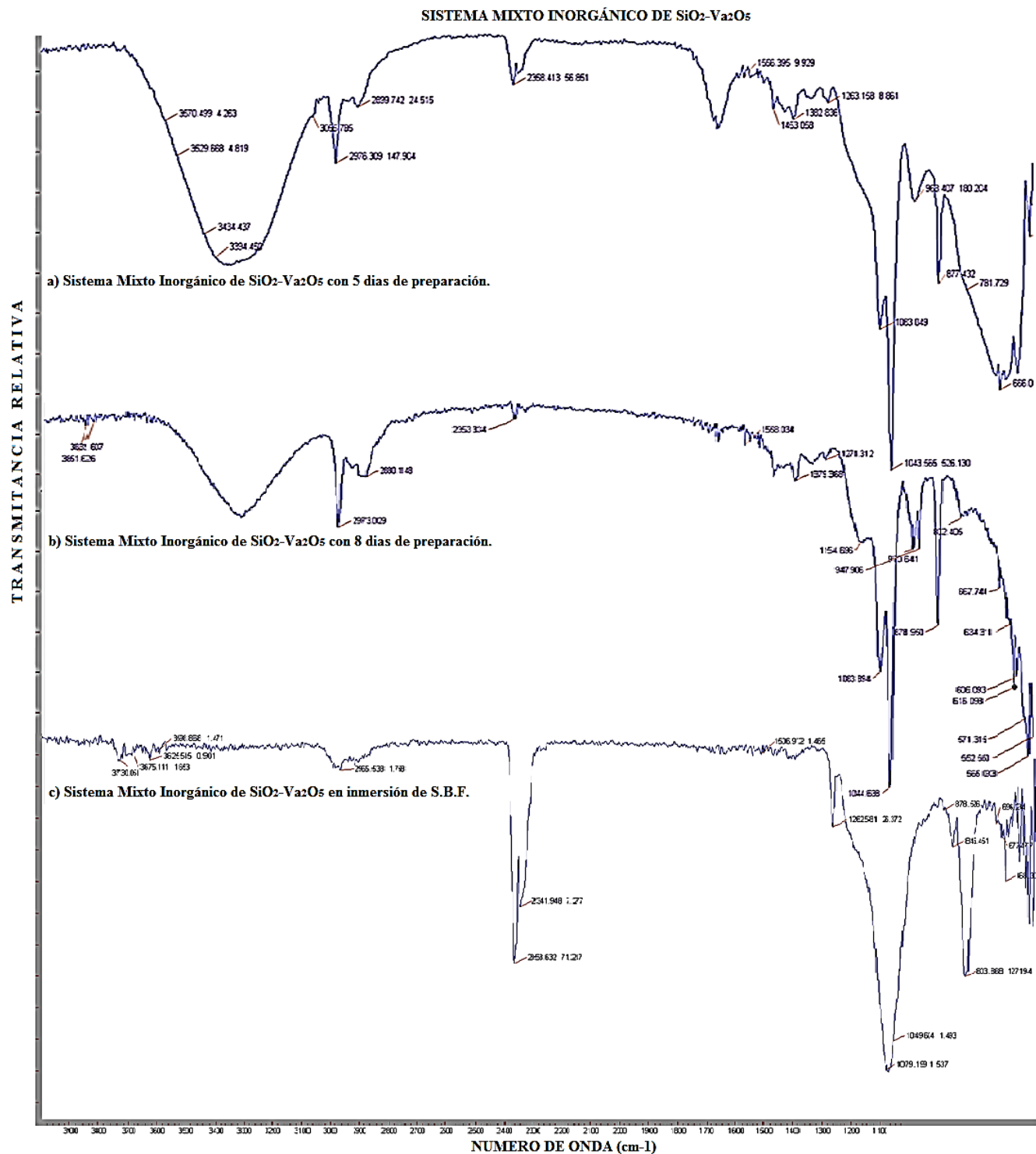




Tabla 13. Asignación de bandas de la espectroscopia FT-IR del Sistema Mixto Inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$, en fase Sol, polvo y en cuanto a su Bioactividad.

SISTEMA MIXTO INORGANICO DE $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$				
ASIGNACIÓN DE BANDAS EN LOS ESPECTROS	NUMERO DE ONDA (cm^{-1})			BIOACTIVIDAD
	FASE SOL	FASE SOL	FASE POLVO	
Tensión de enlace del –OH unido al silicio	3394 cm^{-1}	3394 cm^{-1}	-----	SI
Vibraciones asociadas con el grupo metilo CH_3 de estiramiento y contracción.	2976 cm^{-1}	2973 cm^{-1}	2965 cm^{-1}	SI
Estiramiento del triple enlace $\text{C}\equiv\text{C}$,	2358 cm^{-1}	2353 cm^{-1}	2358 cm^{-1}	SI
Vibraciones asimétrica tipo tensión del grupo funcional fosfatos	1083 cm^{-1}	1083 cm^{-1}	1079 cm^{-1}	SI
Vibraciones simétricas de estiramiento de los enlaces V-O-V	877 cm^{-1}	878 cm^{-1}	878 cm^{-1}	SI
La presencia del Ca^+ y Na^+ los cuales fueron favorecidos por la inmersión en el SBF.	666 cm^{-1}	802 cm^{-1}	803 cm^{-1}	SI



Igualmente para el sistema mixto de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$ híbrido, los espectros de infrarrojos se determinaron en el área de los 4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} . En el espectro aparecen los infrarrojos de sol del sistema híbrido con 5 días de preparación, que corresponde al primer espectro de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5\text{-PDMS}$ y el segundo espectro de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5\text{-PDMS}$ fue caracterizado 8 días después del primer espectro. Finalmente, se presenta el último espectro de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5\text{-PDMS}$ con 21 días después de su preparación, y este último fue sumergido en el Fluido Corporal Simulado (S.B.F) en forma de pellet para poder determinar las bandas de comportamiento bioactivo de la muestra.

En los tres espectros se pueden observar las bandas características como se describe a continuación: La banda 3279 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento de enlace del -OH unido al silicio ^[60], la siguiente banda del tercer espectro $3626\text{ cm}^{-1} - 3565\text{ cm}^{-1}$ muestra la presencia de una amina primaria debido a la flexión del enlace N-H ^[65], las siguientes bandas que se aprecian son las de $2986\text{ cm}^{-1} - 2972\text{ cm}^{-1}$ y corresponden a las vibraciones asociadas con el grupo metilo CH_3 de estiramiento y contracción ^[61].

En la banda de los $2358\text{ cm}^{-1}\text{-}2341\text{ cm}^{-1}$, corresponde a la vibración de estiramiento del triple enlace $\text{C}\equiv\text{C}$. Las bandas que van de $1044\text{ cm}^{-1} - 1082\text{ cm}^{-1}$ representan las vibraciones asimétricas tipo tensión del grupo funcional fosfatos ^[62], las bandas que comprenden de los 879 cm^{-1} y 890 cm^{-1} representan las vibraciones simétricas de estiramiento de los enlaces V-O-V ^[63].

La banda de los $630\text{ cm}^{-1} - 668\text{ cm}^{-1}$ comprende la región del PDMS en presencia del Ca^+ y Na^+ los cuales fueron favorecidos por la inmersión en el SBF ^[64]. La asignación de bandas se presenta en la Tabla 14.



Grafica 4.- Espectros de FT-IR correspondientes al Sistema Mixto Híbrido de $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$, Recién Preparados y con varios días de Polimerización.

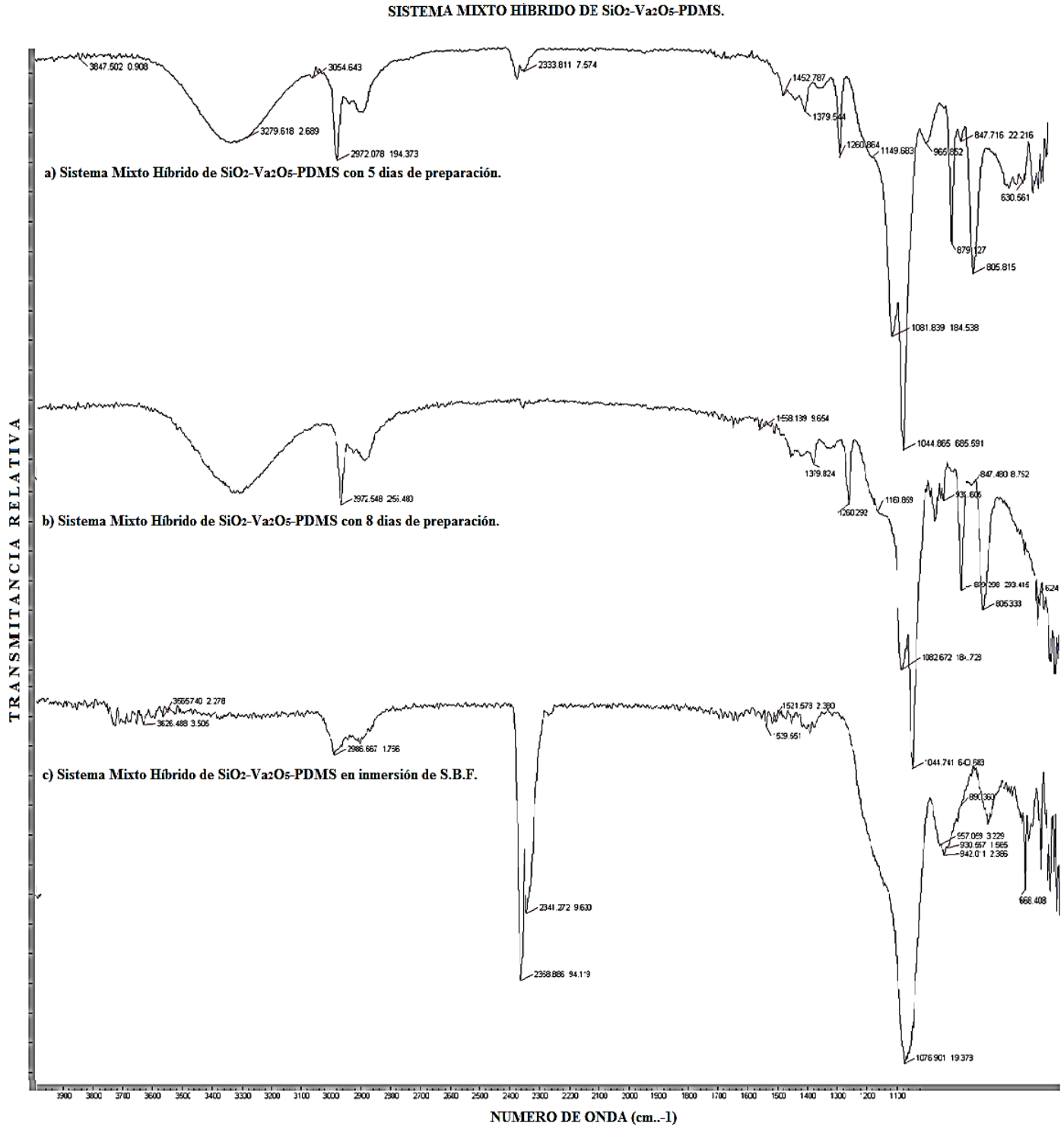




Tabla 14. Asignación de bandas de la espectroscopia FT-IR del Sistema Mixto Híbrido de SiO₂- Va₂O₅, en fase Sol, polvo y en cuanto a su Bioactividad.

SISTEMA MIXTO HÍBRIDO DE SiO₂-Va₂O₅-PDMS				
ASIGNACIÓN DE BANDAS EN LOS ESPECTROS	NUMERO DE ONDA (cm⁻¹)			BIOACTIVIDAD
	FASE SOL	FASE SOL	FASE POLVO	
Vibración de estiramiento de enlace del –OH unido al silicio	3279 cm ⁻¹	3279 cm ⁻¹	3279 cm ⁻¹	SI
Amina primaria debido a la flexión del enlace N-H	-----	-----	3626 cm ⁻¹	SI
Vibraciones asociadas con el grupo metilo CH₃ de estiramiento y contracción.	2972 cm ⁻¹	2972 cm ⁻¹	2986 cm ⁻¹	SI
Vibración de estiramiento del triple enlace C≡C	-----	-----	2358-2358 cm ⁻¹ -2341 cm ⁻¹	SI
Vibraciones asimétrica tipo tensión del grupo funcional fosfatos	1044 cm ⁻¹	1044 cm ⁻¹	1082 cm ⁻¹	SI
Vibraciones simétricas de estiramiento de los enlaces V-O-V	879 cm ⁻¹	879 cm ⁻¹	890cm ⁻¹	SI
Región de PDMS en presencia del Ca⁺ y Na⁺ los cuales fueron favorecidos por la inmersión en el SBF.	630 cm ⁻¹	624 cm ⁻¹	668cm ⁻¹	SI



7.4 ANALISIS DE RESULTADOS.

En este apartado se hace referencia a los resultados obtenidos de este trabajo de investigación, enfatizando primeramente en la síntesis de obtención de materiales, para después analizar los gráficos obtenidos por medio de la técnica de espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis) y espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier aplicadas al sistema mixto inorgánico e híbrido de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$.

Con respecto a la obtención del sistema mixto fue necesario realizar los respectivos cálculos en base a la estequiometría de las reacciones y que estos fueran aplicados en las cantidades a utilizar de los precursores en la síntesis de reacción; y a base de prueba y error en la experimentación a nivel laboratorio se tomó la decisión de trabajar el sistema en una relación 90%-10%, ya que este sistema demostraba una estabilidad química sin precipitación de las materias primas utilizadas y a través de la aplicación de la metodología Sol Gel se apreciaba de manera cualitativa la homogeneidad y transparencia del sistema las cuales son una de las principales características de este método, y también observando inicialmente que las muestras tomaban una coloración azul y verde al momento de la preparación y la cual se tornó a una coloración ámbar con el tiempo de gelificación de los sistemas.

Aplicando el análisis de las muestras por espectroscopia de Ultra Violeta Visible (UV-Vis), se pudo observar por medio de los gráficos, el avance de la polimerización en ambos sistemas, tanto inorgánico como híbrido; apreciando que el sistema inorgánico tardó 10 días más en gelificación en comparación con el sistema híbrido.



Debido a esto, se puede inferir que es como consecuencia de la aparición y desaparición de especies químicas presentes en ambos sistemas y los cuales se realizaron a temperatura ambiente. Aunado a esto, también se pudo relacionar la teoría acerca del funcionamiento del equipo de UV-Vis así como los accesorios de los que esta compuesto este equipo de análisis y con ello poder aplicar los conocimientos investigados a una muestra en particular, como lo fueron los sistemas sintetizados al igual que la misma operación del equipo.

Por Espectroscopia Infrarroja (FTIR) se lograron determinar los grupos funcionales correspondientes a cada sistema tanto inorgánico como híbrido, tomando como punto de partida la misma técnica y la cual se basa en la vibración de las moléculas presentes en las muestras y cuyo resultado se refleja en las bandas características de cada especie dentro del espectro, y con lo cual a través de una adecuada interpretación, se pudieron determinar enlaces tanto del Si-O, Va-O; así como también bandas nuevas que se generaron al momento que la muestra estuvo en contacto con el Fluido Corporal Simulado (S.B.F), mostrando en el espectro bandas de P^+ , Ca^+ y Na^+ , lo cual es un indicio de la presencia de hidroxiapatita en los sistemas sintetizados y donde el principal objetivo de este proyecto de investigación fue poder demostrar la compatibilidad de los sistemas sintetizados con la incorporación de estos iones para poder cumplir las características de un material bioactivo.



CONCLUSIONES

Se logró el objetivo principal planteado en este proyecto de investigación, ya que se sintetizaron materiales de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$ (inorgánicos e híbridos) aplicando el proceso Sol-Gel y se determinaron sus principales propiedades a través de las caracterizaciones de dichas muestras por espectroscopia UV-Vis y FT-IR.

Las técnicas de caracterización que se emplearon tanto la espectroscopia de UV-VIS como la espectroscopia FT-IR permitieron demostrar la presencia de bioactividad en los sistemas a escalas moleculares y lo cual abre una gran gama de posibilidades en cuanto a la utilización de este sistema para estudios posteriores obtenidos mediante el proceso Sol-Gel.

Es importante mencionar que aunque el sistema inorgánico no contaba con la presencia de Polidimetilsiloxano (PDMS), con el transcurso del tiempo de gelificación y la inmersión en Fluido Corporal Simulado (S.B.F.), este sistema también mostro ser un material bioactivo aunque de menor presencia lo cual se observo en los análisis por espectroscopia de infrarrojos.

En base a las técnicas utilizadas (espectroscopias UV-Vis y FT-IR), se concluye que el sistema mixto de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$ (inorgánico) y el sistema mixto de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5\text{-PDMS}$ (híbrido) puede ser obtenido por la metodología Sol-Gel aplicando la correcta estequiometria y también que estos sistemas presentan indicios de la incorporación de iones P^+ , Ca^+ y Na^+ en su estructura molecular, deduciendo su posible aplicación como materiales bioactivos.



BIBLIOGRAFIA

- [1] Morato, A; Narváez, I.; Toribio, C. (Noviembre 2004.). "Ciencias de la Salud El Futuro de los Biomateriales Tendencias tecnológicas a medio y largo plazo". Madrid. España.: r: Cyan, Proyectos y Producciones Editoriales, S.A.
- [2] J. Hetch, "Kennewick Man led a rough, tough life", New science, vol. 169, fasc. 2541, 2006.
- [3] Biomaterials editorial, "Trends in biomaterials research: An analysis of the scientific program of the world biomaterials congress 2008", Biomaterials, vol. 29, pp. 3047-3052, 2008.
- [4] D. F. Williams, "On the mechanics of biocompatibility", Biomaterials, vol. 29, pp. 2941-2953, 2008.
- [5] Hernández Tomas, K. (2013). "Biodegradación de envases elaborados a base de fécula de Maíz, Papa, Caña de Azúcar, Papel y Oxo-Biodegradables". (Tesis de Licenciatura). Facultad Estudios Superiores Zaragoza, México D.F.
- [6] Mohanty, Amar K., Misra, Manjusri., Drzal, Lawrence T., E. Selke, Susan., R. Harte, Bruce, y Hinrichsen, Georg. 2005. Capítulo 1. Natural fibers, biopolymers and biocomposites: An Introduction. Book: Natural fibers, biopolymers and biocomposites. Boca Ratón, Florida: Tylor & Francis.
- [7] J. Hetch, "Kennewick Man led a rough, tough life", New science, vol. 169, fasc. 2541, 2006.
- [8] D. F. Williams, "Definitions in Biomaterials", presented at Proceedings of a consensus conference of the European society of biomaterials. Chester, England, 1986.
- [9] D. F. Williams, J. Black y P. J. Doherty, "Second consensus conference on definitions in biomaterials", Chester, England. In P. J. Doherty, R.F. Williams, D.F. Williams, A. Lee, eds. Biomaterial-tissue interfaces. Advances in biomaterials, Vol. 10. Elsevier, Amsterdam, 1992.
- [10] JIRGENSONS, B. y STRAUMANIS, M.E. Compendio de Química Coloidal. 1ª Edición en Español. Compañía Editorial Continental, S.A. Ciudad de México, México, 1995.
- [11] SCHMIDT, H. "Chemistry of Material Preparation by the Sol-Gel Process". En: Journal 01 Non - Crystalline Solids. Vol. 100, 1988, p. 51-64.18.
- [12] SCHWARZ, J.A., CONTESCU, C. Y CONTESCU, A. "Methods for Preparation of Catalytic Materials". En: Chemical Reviews. Vol 95, 1995, p. 477-510.
- [13] NASSAU, K. y RAGHAVACHARI, K. "Hydrogen Bonding Considerations in Silica Gels", En: Journal 01 Non- Crystalline Solids. Vol. 104, 1988, p. 181- 189.
- [14] LIVAGE, J., HENRY, M. Y SÁNCHEZ, C. "Sol - Gel Chemistry of Transition Metal Oxides". En: Progress in Sol/Gel Chemistry. 6.



[15] MEHROTRA, R.C. "Synthesis and Reactions of Metal Alkoxides". En: Journal of Non- Crystalline Sol Uls. Vol. 100, 1988, p. 1-15. 7.

[16] MEIN, P.G. Y REIDIES, A.H. Pat. 4299735. E.U. Noviembre 1981, 6p.

[17] ULRICH, D.R. "Prospects of Sol - Gel Processes". En: Journal 01 Non - Crystalline Solids. Vol. 100, 1988, p.174-193. 23.

[18]YAMANE, M., et. al. "Preparation of a Gel from Metal Alkoxide and its Properties as a Precursos of Oxide Glass". En: Journal 01 Material Science. Vol. 13, 1978, p. 865-870.

[19] PAJONK, G.M. "Catalytic Aerogels". En: Catalysis Today. Vol. 35, 1997, p. 319-337.

[20] ELALOU, et al. "Influence of the Sol- Gel Processing Method on the Structures and Porous Texture of Non doped Aluminas". En: Journal of Catalysis. Vol. 166, 1997, p. 340-347.

[21] YOLDAS, B. E. "Preparation of Glasses and Ceramics from Metal - Organic Compounds". En: Journal 01 Materials Science. Vol. 12, 1977, p. 1203-1208.

[22] Wright, John D.; Sommerdijk, A. J. M. Nico (2001). "Sol- Gel Materials Chemistry and Applications", crc Pres.

[23] J Zarzycki - 1997, February 1997, Volume 8, Issue 1–3, pp 17–22 Cite as. Past and present of sol-gel science and technology.

[24] BLANCO, J., y R. Linarte. Catálisis. Fundamentos y Aplicaciones Industriales. Ed. LIMUSA, México, 1979.

[25] OZKAN, U. Design of heterogeneous catalyst, WILEY-VCH Velag GmbH & Co. KGaA, 2009.

[26] NIC, Informe del Consejo Nacional de Investigaciones, Washington, D.C., 1992.

[27]LUIS M. CARBALLO SUÁREZ. (2002). "Introducción a la catálisis heterogénea". Bogotá, Colombia: Universidad Nacional de Colombia.

[28] Ramos zapata, G. (2011). Materiales híbridos preparados por el método Sol-Gel para holografías. España: Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial «Esteban Terradas».

[29] Alarcon, J. Tema 1: Introducción a la Química de los materiales cerámicos. [Weblog]. Retrieved 20 July 2018, from:

<https://www.uv.es/uimcv/Castellano/ModuloMatCeramicos/Unidad%201.pdf>

[30] G. Kickelbick, Hybrid Materials. Synthesis, characterization and applications. Ed. G. Kickelbick. pp. 1-48. Weinheim, German. Wiley-VCH, 2007.



- [31] C. Sanchez, F. Ribot, *New J. Chem.* 1994, 18, 1007.
- [32] C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, M. Popall, *Journal of Materials Chemistry* 2005, 15, 3559.
- [33] P. Judeinstein and Clément Sánchez, *J. Mater. Chem.* 6(4), (1996), 511-525.
- [34] J.J. Pérez-Bueno, S.R. Vasquez-García, L. García-González, Y.V. Vorobiev, G. Luna-Barcenas, and J. González-Hernández, “Optical processes in PMMA, SiO₂ and hybrid organic-inorganic sol-gel films colored with rhodamines”, *J. Phys. Chem. B* 106, 1550-1556 (2002).
- [35] B.C. Dave, B. Dunn, J.S. Valentine, I. J. Zink, *Anal. Chem.* 66, 1120 (1994).
- [36] G. Schottner, “Hybrid sol-gel derived polymers: Applications of multifunctional materials” *Chem. Mater.* 13, 3422 (2001), 49.
- [37] I. Skeist (Ed.), “Handbook of Adhesives”, Third edition, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990, pp. 536-548 y 548-555.
- [38] S. Yano, Keisuke Iwata, Kimio Kurita, *Materiales Sci, and Engineering*, C6. (1998), 75-90.
- [39] Strawbridge, I., P. F. James, *J. Non-Cryst. Solids* 82,(1986) 366. 12.
- [40] Brinker, C. J., A. J. Hurd., *J. Phys. III France* 4, (1994) 1231.
- [41] T. KOKUBO. “Bioactive glass ceramics: properties and applications”. *Biomaterials*, 1991: 12: 155-163.
- [42] H.TAKADAMA y T.KOKUBO. “How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?” *Biomaterials*, 2006. 27: 2907–2915.
- [43] Silicon: a possible factor in bone calcification - Carlisle EM. *Science* (1970)vol.167. pp 279-280.
- [44] Effect of silicon level on rate, quality and progression of bone healing within silicatesubstituted porous hydroxyapatite scaffolds - Karin A. Hinga,Peter A. Revellb, Nigel Smithc, Thomas Buckland - *Biomaterials* 27 (2006) 5014–5026.
- [45] Effect of sintered silicate-substituted hydroxyapatite on remodeling processes at the bone–implant interface - Alexandra E. Portera, Nelesh Patela, Jeremy N. Skepperb, SerenaM. Besta,William Bonfield - *Biomaterials* 25 (2004) 3303–3314.
- [46] Silicon substitution in the calcium phosphate bioceramics - Alexis M. Pietak, Joel W. Reid, Malcom J. Stott, Michael Sayer - *Biomaterials* 28 (2007) 4023–4032.
- [47] Growth-promoting effects of silicon in rats - Schwarz K, Milne DB. - *Nature* 239 (5371), pp. 333-334.



[48] NIEVES, A. “Espectrofotometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas”. Departamento de bioquímica y biología molecular. Córdoba, España.

[49] Owen, Tony. (2000). “Fundamentos de la espectroscopía UV-visible moderna. Alemania: Agilent Technologies”.

[50] SKOOG, D.A.; Leary J.J., Holler F. James; “Principios de análisis instrumental”, 5° ed.; Ed. McGraw-Hill (1998), págs. 353-367.

[51] Abril Díaz, N. (2002). Espectrofotometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas. [Weblog]. Retrieved 25 July 2018, from:

https://www.uco.es/dptos/bioquimica-biol-mol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETRIA.pdf

[52] B. Schrader, Infrared and Raman Spectroscopy, VCH, Ney York, 1995, p.2ss.

[53] Hermana, E. y Calvo, F. (1992) Química e industria, 18:5.

[54] Haynes, J.M. (1973). “Determination of pore properties of constructional and other materials. General introduction and classifications of methods”. Matériaux et Constructions (Bull. RILEM) 33: 169-174.

[55] Nabovati, A., & Sousa, A. C. M. (2009). “Fluid Flow Simulation in Random Porous Media at Pore Level Using Lattice Boltzmann Method. In New Trends in Fluid Mechanics Research” (pp. 518-521). Springer Berlin Heidelberg.

[56] Kaneko, K. (1997). “Heterogeneous surface structure of adsorbents. En: Equilibria and dynamics of gas adsorption on solid surface, studies in surface science and catalysis” (W. Rudzinski, W. Steele y G. Zgrablich, Eds.), Elsevier Science, Amsterdam, 104, pp. 679-714.

[57] JAUHIAINEN J., J. A. CONESA, R. FONT, y I. MARTÍN-GULLÓN. “Kinetics of the pyrolysis and combustion of olive oil solid waste.” J. Anal. Appl. Pyrolysis 72. 2004. Págs. 9–15.

[58] White J.E., W.James Catallo, B.L. Legendrea. “Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies”.

[59] Conesa Ferrer, J. ed., (2000). “Curso básico de análisis térmico”. 1st ed. San Vicente (Alicante), España.: Editorial Club Universitario, pp.11-17.

[60] Duran, C. Serna, V. Fornes, and J.M Fernández Navarro, J. Non-Cryst, Solids (1986).

[61] E. Castañeda-Perez, G.I. Osorio-Revilla, T. Gallardo-Velazquez y J.B. Proal-Najera. (2013). “Uso de FTIR-HATR y analisis multivariable para el seguimiento de la degradacion de compuestos bioactivos durante el secado de pimiento rojo”. 22 abril 2013, de Revista Mexicana de Ingeniería Química Sitio web: <http://www.scielo.org.mx/pdf/rmiq/v12n2/v12n2a2.pdf>.



[62] Sossa F.A. Paola. (2017). “Influencia de la temperatura en hidroxiapatita extraída a partir de hueso de cerdo”, Facultad de Ciencias exactas y naturales Departamento de Física y Química” Sitio web: <http://bdigital.unal.edu.co/62035/1/1110523285.2017.pdf>

[63] Frederickson, L. D. Anal. Chem., Vol. 35 (7), pág. 818 (1963)

[64] L. TÉLLEZ, F. RUBIO, R. PEÑA-ALONSO, J. RUBIO (2. (Octubre de 2011). “Seguimiento por espectroscopia infrarroja (FT-IR) de la copolimerización de TEOS (tetraetilortosilicato) y PDMS (polidimetilsiloxano) en presencia de tbt (tetrabutiltitanio)2. 11/12/2018, de 883Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 43 [5] 883-890 (2004) BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERÁMICA Y VIDEOARTICULO Sitio web: https://www.researchgate.net/publication/39394994_Seguimiento_por_espectroscopia_infrarroja_FT-IR_de_la_copolimerizacion_de_TEOS_tetraetilortosilicato_y_PDMS_polidimetilsiloxano.

[65] UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO. (2016). MANUAL DE EXPERIMENTOS QUÍMICA ORGÁNICA II (1407). 11/12/2018, de UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO FACULTAD DE QUÍMICA QUÍMICA DE ALIMENTOS Sitio web: [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/ManualLaboratoriodeQuimicaOrganicaII\(1407\)_32169.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/ManualLaboratoriodeQuimicaOrganicaII(1407)_32169.pdf)

[66] S. MARTÍNEZ. (27-\\III-92). “Caracterización de nitratos alcalinos y alcalinoterreos por espectroscopia vibracional”. 11/12/2018, de Facultad de quimicas, Universidad Complutense Sitio web: <http://digital.csic.es/bitstream/10261/55816/1/760.pdf>

[67] Ríos, Y. (Agosto 2011). “Espectroscopia UV-Visible 2.5 Transiciones electrónicas en moléculas orgánicas”. 11/12/2018, de UAEM Sitio web: <http://www.yolanda-rios.net/materiales/UVTeoria.pdf>



APÉNDICE

LISTA DE FOTOGRAFÍAS.

Fotografía 1.- Reactivos Químicos empleados en la Síntesis de Reacción.

Fotografía 2.- Sistema de Reacción para la Síntesis del Sol A2.

Fotografía 3.- Solución de Sol A2 en calentamiento.

Fotografía 4.- Filtrado de la Solución y Obtención de Sol A2.

Fotografía 5.- Reacción de la Mezcla para la Obtención de Sistema Mixto Inorgánico.

Fotografía 6.- Adición de Sol A2 a la Mezcla.

Fotografía 7.- Aplicación de Ultrasonidos de Alta Frecuencia al Sistema.

Fotografía 8.- Sistemas Mixto Inorgánicos e Híbridos de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$

Fotografía 9.- Xerogel del Sistema Mixto Inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$.

Fotografía 10.- Fase Polvo del Sistema Mixto Inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-Va}_2\text{O}_5$.

Fotografía 11.- Armado del Sistema para la preparación del S.B.F.

Fotografía 12.- 8.036gr. de NaCl.

Fotografía 13.- 0.325gr. de NaHCO_3 .

Fotografía 14.- 0.225gr. de KCl.

Fotografía 15.- 0.230gr. de $\text{K}_2\text{HPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Fotografía 16.- 0.072 gr. de Na_2SO_4 .

Fotografía 17.- 6.063 gr. de TRIS.

Fotografía 18.- 40 ml. de HCl 1 M.

Fotografía 19.- S.B.F.

Fotografía 20.- Pastillas de los Xerogeles obtenidos.

Fotografía 21.- Inmersión de las Pastillas en S.B.F.

Fotografía 22.- Equipo de UV-Vis.

Fotografía 23- Equipo de FT-IR.



LISTA DE GRÁFICAS.

Grafica 1.- Espectros de UV-Vis correspondientes al Sistema Mixto Inorgánico de SiO_2 - Va_2O_5 , Recién Preparados y con varios días de Polimerización.

Grafica 2.- Espectros de UV-Vis correspondientes al Sistema Mixto Híbrido de SiO_2 - Va_2O_5 , Recién Preparados y con varios días de Polimerización.

Grafica 3.- Espectros de FT-IR correspondientes al Sistema Mixto Inorgánico de SiO_2 - Va_2O_5 , Recién Preparados y con varios días de Polimerización.

Grafica 4.- Espectros de FT-IR correspondientes al Sistema Mixto Híbrido de SiO_2 - Va_2O_5 , Recién Preparados y con varios días de Polimerización.



LISTA DE IMAGENES.

Imagen 1. Clasificación de biomateriales según su bioactividad: (a) implante dental bioinerte alumina, (b) bioactivo recubrimiento de hidroxiapatita $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ en un dispositivo dental metálico implante, (c) biovidrio de superficie activa y (d) tricálcico Biorreabsorbible Implante de fosfato $[Ca_3(PO_4)_2]$.

Imagen 2. Proceso Sol-Gel

Imagen 3. Descripción gráfica de las etapas de los procesos sol-gel.

Imagen 4. Fotografía de partículas de SiO_2 (método de Stöber) y esquema del mecanismo de formación de partículas mediante la técnica de las microemulsiones.

Imagen 5. Imagen en la que se observa una lámina de TiO_2 depositada por inmersión sobre un soporte de vidrio.

Imagen 6. Microscopia Electrónica de Barrido de la superficie (izq.) y la sección transversal (der.) de una capa de apatita formada en una vitro cerámica A-W en SBF.

Imagen 7. Microscopia Electrónica de Transmisión de la sección transversal de una capa de apatita formada en una vitro cerámica A-W en SBF.

Imagen 8. Microscopia Electrónica de Transmisión de la interface entre una vitrocerámica del tipo A-W y la tibia proveniente de una rata.

Imagen 9. Funcionamiento de la Espectroscopia Ultravioleta Visible.

Imagen 10. Banda de Espectro Electromagnético.



LISTA DE TABLAS.

Tabla 1. Concentración nominal de iones del SBF en comparación con la del Plasma Sanguíneo Humano.

Tabla 2. Reactivos con sus respectivas cantidades y pureza para la preparación de S.B.F.

Tabla 3. Contenido en silicio de algunos tejidos y fluidos del cuerpo humano.

Tabla 4.- Materiales para la preparación de Sol Stock y Sol A₂ de los Sistemas Mixtos Inorgánico e Híbrido de SiO₂-Va₂O₅.

Tabla 5.- Materiales utilizados para la preparación de SBF.

Tabla 6.- Equipos para la preparación Sol A₂ y Sistemas Mixtos Inorgánico e Híbrido de SiO₂-Va₂O₅.

Tabla 7.- Reactivos con sus respectivas cantidades y pureza para la preparación del Sol Stock, Sol A₂.

Tabla 8.- Reactivos para la preparación de los Sistemas Mixtos Inorgánico e Híbrido de SiO₂-Va₂O₅.

Tabla 9.- Reactivos con su respectiva pureza para la preparación de SBF.

Tabla 10.- Tiempos de Gelificación de los Sistemas Mixtos de SiO₂-Va₂O₅.

Tabla 11.- Reactivos con la respectiva cantidad a añadir en la solución SBF.

Tabla 12.- Determinación de la presencia de sustancias por Espectroscopia UV-Vis para las muestras Inorgánicas e Híbridas de Sol de SiO₂- Va₂O₅ después de varios días de polimerización.

Tabla 13. Asignación de bandas de la espectroscopia FT-IR del Sistema Mixto Inorgánico de SiO₂- Va₂O₅, en fase Sol, polvo y en cuanto a su Bioactividad.

Tabla 14. Asignación de bandas de la espectroscopia FT-IR del Sistema Mixto Híbrido de SiO₂- Va₂O₅, en fase Sol, polvo y en cuanto a su Bioactividad.



GLOSARIO.

- **Biocompatibilidad:** La aceptación de un implante artificial por el tejidos circundantes y por el cuerpo como un todo.
- **Bioinerte:** Cualquier material que una vez colocado en el cuerpo humano tiene un mínimo interacción con su tejido circundante.
- **Bioactivo:** Se refiere a un material que al ser colocado dentro del cuerpo humano interactúa con el entorno hueso y en algunos casos, incluso tejido blando.
- **Hidrogel:** Son polímeros que poseen unas características particulares. Son hidrófilos, es decir afines al agua, así como blandos, elásticos y en presencia de agua se hinchan, aumentando considerablemente su volumen, pero manteniendo su forma hasta alcanzar un equilibrio físico-químico
- **Xerogel:** Son polímeros que poseen características particulares, y son lo contrario a los hidrogeles ya que en estado deshidratado, son cristalinos, es decir xerogel (xerogeles plural) de un sólido formado por la deshidratación de un gel
- **Aerogeles:** Es un material coloidal similar al gel, en el cual el componente líquido es cambiado por un gas, obteniendo como resultado un sólido de muy baja densidad (3 mg/cm^3 o 3 kg/m^3) y altamente poroso, con ciertas propiedades muy sorprendentes, enorme capacidad de aislante térmico.
- **Alcóxido:** Compuestos del tipo ROM, siendo R un grupo alquilo, O un átomo de oxígeno y M un ion metálico u otro tipo de catión. Los alcóxidos se obtienen a partir de los respectivos alcoholes mediante su desprotonación.



- **Disolvente:** Sustancia mediante la cual se logra disolver el soluto.
- **Solución:** Mezcla homogénea de una o más sustancias disueltas en otra sustancia en mayor proporción.
- **Hidrolisis:** Es una reacción química entre una molécula de agua y otra molécula, en la cual la molécula de agua se divide y sus átomos pasan a formar unión de otra especie química.
- **Condensación:** Es una reacción orgánica en la que dos moléculas se combinan para dar un único producto acompañado de la formación de una molécula de agua H_2O .
- **Coloide:** Es un sistema conformado por dos o más fases, normalmente una fluida (líquido) y otra dispersa en forma de partículas generalmente sólidas muy finas, de diámetro comprendido entre 10^{-9} y 10^{-5} m. La fase dispersa es la que se halla en menor proporción. Normalmente la fase continua es líquida, pero pueden encontrarse coloides cuyos componentes se encuentran en otros estados de agregación de la materia.
- **Gel:** Es un sistema coloidal donde la fase continua es sólida y la dispersa es líquida. Los geles presentan una densidad similar a los líquidos, sin embargo su estructura se asemeja más a la de un sólido.
- **Material híbrido:** Se define como aquel que incluye en su composición al menos dos tipos de fracciones o unidades de diferente naturaleza, siendo, normalmente, una orgánica y otra inorgánica, las cuales se combinan a escala nanométrica.
- **El fluido corporal simulado (SBF):** Es una solución con fuerza iónica similar a la del plasma de la sangre humana que se mantiene en las mismas condiciones de pH y temperatura fisiológicas.
- **Espectrofotometría:** Es un método científico utilizado para medir cuánta luz absorbe una sustancia química, midiendo la intensidad de la luz cuando un haz luminoso pasa a través de la solución muestra, basándose en la Ley de Beer-Lambert.



- **Transmitancia:** Se define como la cantidad de energía que atraviesa un cuerpo en determinada cantidad de tiempo. Existen varios tipos de transmitancia, dependiendo de qué tipo de energía consideremos. La transmitancia óptica se refiere a la cantidad de luz que atraviesa un cuerpo, en una determinada longitud de onda.
- **Absorbancia:** Es la cantidad de intensidad de luz que absorbe la muestra. Está definida como: $A = -\log I_0$, siendo I la intensidad después de haber habido la absorción e I_0 la intensidad de la luz que se hace incidir en la muestra.
- **Cromóforo:** Es una región molecular donde la diferencia de energía entre dos orbitales moleculares cae dentro del rango del espectro visible. La luz visible que incide en el cromóforo puede también ser absorbida excitando un electrón a partir de su estado de reposo.
- **Porosidad:** Es una medida de espacios vacíos en un material, y es una fracción del volumen de huecos sobre el volumen total, entre 0-1, o como un porcentaje entre 0-100 %.
- **Tortuosidad:** Es una característica que representa lo tortuoso de una curva, es decir, el grado de vueltas o rodeos que tiene.
- **Microporo:** Se refiere a los poros más pequeños del suelo (menores de 8) Nm.
- **Mesoporo:** Se refiere cuando el tamaño de los poros está en 2 y 50 Nm.
- **Macroporo:** Se refiere cuando el tamaño de los poros es mayor a los 50 Nm.
- **Termobalanza:** Es un dispositivo preparado para la medida simultánea del peso de una muestra y la temperatura a la que se somete.
- **Sol:** Suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido



 **PerkinElmer**
For the Better

 **100 años**
Facultad de
Química

DIPLOMA

FACULTAD DE QUIMICA & PERKIN ELMER DE MEXICO, S.A.,
Extiende el presente a:

Islas Garcia Jose Alberto

Por su participación en el curso denominado:

**Seminario de Espectroscopia Infrarroja y Raman en
Caracterización de Polímeros de Alto peso Molecular**

Llevado a cabo del 29 al 31 de octubre del 2018, en el edificio H. Mario Molina de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, en la Ciudad de México.

Con un total de 20 horas, con evaluación aprobatoria.

Se extiende el presente diploma a los 31 días del mes de octubre del 2018.



M. en C. Claudia Hernández A.
Departamento de Caracterización de
Materiales de Perkin Elmer de México

Registro ante la STPS:
PEM-650731-QC3-0013



FACULTAD DE QUIMICA & PERKIN ELMER DE MEXICO, S.A.,
Extiende el presente a:

JOSE ALBERTO ISLAS GARCIA

Por su participación en el Seminario denominado:

**Seminario de Espectroscopia Infrarroja-Raman en Aplicaciones
Forenses y Criminalísticas.**

Llevado a cabo del 3 al 7 de Diciembre del 2018, en el edificio H. Mario Molina de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, en la Ciudad de México.

Con un total de 40 horas, con evaluación aprobatoria.

Se extiende el presente diploma a los 7 días del mes de diciembre del 2018.

M. en C. Claudia Hernández Ambrosio
Departamento de Caracterización de
Materiales de Perkin Elmer S.A.

Registro ante la STPS:
PEM-650731-QC3-0013

