



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA**

**“DETERMINACION DE LA RELACION Ca/P DE
SISTEMAS MIXTOS DE SiO₂-TiO₂ Y SiO₂-Al₂O₃ QUE
PRESENTEN BIOACTIVIDAD OBTENIDOS POR EL
PROCESO SOL-GEL”**

T E S I S

**PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO**

P R E S E N T A:

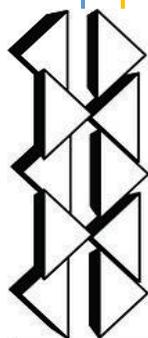
ROSAS FRANCISCO PATRICIA EDAENA

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

**ASESOR DE TESIS:
DR. ROBERTO MENDOZA SERNA**

CIUDAD DE MEXICO

FEBRERO, 2019



**FES
ZARAGOZA**



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.

A Dios, por darme una vida tan maravillosa, plena y llena de bendiciones, con una excelente salud, al igual de haberme brindado una hermosa y especial familia, sobre todo por la oportunidad de seguir creciendo día a día.

A mis padres Martin I. Rosas Mancilla e Hilda Francisco Osorio, les agradezco de todo corazón por haberme dado la vida, por su comprensión y por estar conmigo en todo momento, gracias papás por haberme dado estudios, por una carrera, por creer en mí, por enseñarme a encarar las adversidades, sin perder nunca la dignidad, ni desfallecer en el intento; me han dado todo lo que soy como persona, mis valores, mis principios, mi perseverancia, mi empeño, todo esto con una gran dosis de amor, sin pedir nunca nada a cambio, los quiero mucho, este trabajo y logro es para ustedes.

Con todo amor a mi esposo Ricardo Ortega Campirano, el hombre que me ha dado su apoyo incondicional en todo momento, el que nunca me da la espalda hasta en los momentos más difíciles y en los momentos felices siempre haciéndome sonreír, el que me da las fuerzas cuando me ve en declive y sobre todo gracias por los sacrificios que hicimos como familia para lograr esto.



A mi hijo Alexander Ortega Rosas, el ángel que llegó a mi vida cuando menos lo esperaba, pero siempre sacándome una sonrisa, enseñándome a como ser mejor persona y a tener más paciencia para cada situación en la que me encuentre.

A mi nana Rosa López que siempre confió en mí y nunca dudo de lo capaz que puedo llegar a ser, tanto personal como profesionalmente.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por dejarme ser parte de esta gran familia de universitarios que día a día somos más, pero en especial a mi hermosa Facultad de Estudios Superiores “Zaragoza”, la escuela que me abrió las puertas y me forjó como una mejor persona y me brindó una carrera universitaria para así ser una buena profesionista, orgullosa de lo que me convertí.

De igual manera hoy dedico mis palabras a los sabios profesores que con devoción y conciencia nos educan con valores y comparten sus conocimientos, estimulan nuestras ideas, las cuales son personas sabias instruidas, que con sus pasos dejan huellas y que con fuertes lazos de sueños nos dejan sus enseñanzas, pero en especial agradezco al Dr. Roberto Mendoza Serna y a la Ing. Química Atenea J. Chong Santiago, por el tiempo brindado para el desarrollo de este trabajo de investigación, así como también su enseñanza y asesoría.



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



INDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
RESUMEN DEL PROYECTO.....	4
OBJETIVO GENERAL.....	8
OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	9
HIPOTESIS.....	11
JUSTIFICACIÓN.....	12
ALCANCES.....	13
CAPITULO I. NANOMATERIALES	
1.1 ¿QUÉ SON LOS NANOMATERIALES?.....	15
1.2 HISTORIA.....	16
1.3 SINTESIS DE NANOMATERIALES.....	17
1.3.1 SINTESIS DE ARRIBA HACIA ABAJO.....	18
1.3.2 SINTESIS DE ABAJO HACIA ARRIBA.....	19
CAPITULO II. PROCESO SOL-GEL	
2.1 METODO SOL-GEL.....	25
2.2 ANTECEDENTES.....	27
2.3 LA TECNOLOGIA DE SOL-GEL EN MEXICO.....	28
2.4 RUTAS DE PROCESO.....	30
2.5 ETAPAS DEL PROCESO.....	31
2.5.1 HIDROLISIS Y POLI-CONDENSACIÓN.....	31
2.5.2 GELIFICACIÓN.....	33



2.5.3 ENVEJECIMIENTO.....	33
2.5.4 SECADO.....	34
2.5.5. SINTERIZADO.....	35
2.6 TRANSICION SOL-GEL.....	36
2.7 VENTAJAS Y DESVENTAJAS.....	37

CAPITULO III. MATERIALES BIOACTIVOS

3.1 MATERIALES BIOACTIVOS.....	39
3.2 ANTECEDENTES.....	39
3.2.1 CRONOLOGIA DE LOS ANTECEDENTES MÁS RECONOCIDOS... 40	
3.3 TIPOS DE MATERIALES BIOACTIVOS.....	43
3.4 MECANISMOS DE BIOACTIVIDAD.....	51
3.5 USOS – APLICACIONES.....	52

CAPITULO IV. FLUIDO CORPORAL SIMULADO

4.1 LIQUIDOS CORPORALES.....	57
4.2 FLUIDO CORPORAL SIMULADO.....	57
4.3 SINTESIS POR VARIOS METODOS.....	59
4.4 PREPARACIÓN DEL FLUIDO CORPORAL SIMULADO (S.B.F.).....	60



CAPITULO V. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES BIOACTIVOS

5.1 TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	64
5.2 ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-VIS).....	64
5.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	71

CAPITULO VI. SINTESIS DE SISTEMAS BIOACTIVOS MAS COMUNES ($\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 / \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$) EN EL LABORATORIO

6.1 DISEÑO EXPERIMENTAL.....	84
6.2 MATERIALES.....	85
6.3 REACTIVOS QUIMICOS.....	86
6.4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	88
6.4.1 SINTESIS DE SOL STOCK Y SOL A2.....	88
6.4.2 SINTESIS DEL SOL MIXTO DE $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ Y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (INORGANICO).....	90
6.5 DETERMINACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD DE LOS SISTEMAS MIXTOS INORGÁNICOS DE $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ Y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	96
6.6 DEPOSICIÓN DE PELLETS DE LOS SISTEMAS MIXTOS DE Si, Ti y Al EN FLUIDO CORPORAL SIMULADO (S.B.F.).....	99

CAPITULO VII. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES EN EL LABORATORIO

7.1 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-Vis).....	101
7.1.1 INTERPRETACIÓN DE LOS GRÁFICOS OBTENIDOS EN EL UV-VIS.....	102



7.2 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).....	106
7.2.1 INTERPRETACIÓN DE LOS GRÁFICOS OBTENIDOS EN EL FT-IR.....	107
ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	116
CONCLUSIONES.....	119
BIBLIOGRAFÍA.....	120
APÉNDICE.....	125
LISTA DE FOTOGRAFÍAS.....	125
LISTA DE GRÁFICAS.....	126
LISTA DE IMÁGENES.....	127
LISTA DE TABLAS.....	128
GLOSARIO.....	129
CURSO BASES TEÓRICAS DEL PROCESO SOL GEL.....	131
CURSO BÁSICO DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA Y RAMAN.....	132



I N T R O D U C C I Ó N .

Conforme pasa el tiempo y la ciencia avanza el ser humano ha tenido diferentes necesidades, las cuales los han llevado a introducirse más en el ambiente científico. Como sabemos desde hace años las personas buscan la aceptación de sustitutos de tejidos e implantes, y para esto los biomateriales han tenido una gran importancia en esta área de estudio.

Un hecho concreto es que los biomateriales están preparados para ser utilizados en seres vivos y su estudio es un tema que tiene un auge indiscutible en la actualidad y que ha experimentado un espectacular avance en los últimos años, motivado fundamentalmente por el hecho de que la esperanza de vida de la población aumenta de forma considerable. (Duffo G.)

Según datos de las Naciones Unidas, dentro de unos cinco años es muy probable que haya más personas de más de 60 años que niños menores de 15. Hoy en día una de cada diez individuos tiene 60 años o más, pero en el año 2050 se prevé que será uno de cada cinco. También se prevé que el número de personas que tendrán 80 años se multiplicará por cinco.

Por tanto, al obtener biomateriales se buscan procesos simples y con un bajo costo de operación, y otro motivo es la adaptación de mejoras para hacer más eficientes los procesos con respecto a la síntesis tradicional, diseñando nuevas y prometedoras metodologías que permitan la obtención de un material de calidad y a su vez tengan 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 permiten la obtención de biomateriales con ciertas características es el proceso Sol- Gel, ya que este nos permite tener una manipulación a nivel molecular en las diversas etapas de la reacción, lo cual puede 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. 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.

Este proceso cuenta con gran potencial para mejorar las características estructurales, de pureza y homogeneidad de los materiales, y su principal objetivo es controlar la estructura de un material en escala nanométrica desde las primeras etapas del proceso. 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. (Luis M. Carballo, 2001)



Se puede decir que este proceso es adecuado para la obtención de biomateriales, ya que en la actualidad más de cincuenta millones de personas en todo el mundo tienen implantado algún tipo de prótesis y es un hecho bien conocido en nuestra sociedad la utilidad y necesidad de todo tipo de implantes, siendo relativamente frecuente que conozcamos algún caso de familiar o amigo que esté utilizando algún dispositivo biomédico, 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 trabajo de investigación experimental en esta Tesis, tiene como principal propósito encontrar en sistemas mixtos inorgánicos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ y de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ una relación de Ca/P a través de la inmersión de estos sistemas en un Fluido Corporal Simulado (S.B.F.), para así poder determinar la bioactividad presente en las muestras y con ello deducir a su vez que dichos materiales puedan ser funcionales para el cuerpo humano, en la inserción de implantes o prótesis. Cabe mencionar que el enfoque de este trabajo de investigación de Tesis es de tipo experimental, por tanto fue necesaria la revisión de los temas teóricos que respaldan los procesos utilizados en esta experimentación.

Por consiguiente, el primer capítulo, habla sobre los nanomateriales y sobre los métodos químicos más convenientes para la obtención de nanopartículas uniformes y pequeñas, en las cuales viene incluido el proceso a utilizar.

En el segundo capítulo, se desarrolla ampliamente la investigación obtenida sobre el método de síntesis a emplear en este proyecto de investigación, de acuerdo a la teoría consultada en la literatura el proceso Sol-Gel es el más óptimo con respecto a las propiedades de los materiales que se obtienen y en comparación con otros métodos de síntesis como lo son la precipitación, impregnación húmeda, fusión y sobre todo gracias a la baja temperatura que se utiliza durante el proceso, la manipulación de las variables de pH y concentración que se tienen en las reacciones involucradas, para así obtener materiales con capas superficiales delgadas a micro-escala y con una estrecha distribución de tamaño de poros.



A continuación en el tercer capítulo se hace una breve introducción sobre los conceptos más representativos acerca de los biomateriales, como sus antecedentes, su clasificación y sus principales aplicaciones, etc.

Ya que nos adentramos en los biomateriales en el capítulo anterior, es de vital importancia poder comprobar la bioactividad que pueda tener un sistema, por tal motivo en el cuarto capítulo se realizó la investigación de lo que es y cómo obtener un Fluido Corporal Simulado (S.B.F.), de acuerdo al procedimiento de T. Kokubo y colaboradores.

También como parte del proyecto de investigación, en el quinto capítulo, se describen las técnicas de caracterización de materiales bioactivos, 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.

Ya teniendo en claro el objetivo de la investigación, en el sexto capítulo se detalla la síntesis de los sistemas mixtos orgánicos de $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ / $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ a partir de la metodología más adecuada para la preparación de estos biomateriales, definida en el segundo capítulo. Nos especifica donde se llevó a cabo y las condiciones de la parte experimental del trabajo.



También se propuso incorporar en la síntesis de reacción para el diseño experimental, un agente quelante estructura (Acetilacetona -2,) con el propósito de poder asegurar la estabilidad de la estructura polimérica aplicando el modelo de carga parcial.

Para la caracterización de los sistemas mixtos inorgánicos a estudiar, tuvieron que ser aplicados en Ultrasonidos de Alta Frecuencia, con el propósito de aumentar la viscosidad de estos y favorecer a la gelificación para así poder obtener los correspondientes Xerogeles.

Analizando detalladamente el método de T. Kokubo, se pudo preparar la solución del Fluido Corporal Simulado (S.B.F.) para así poderla ocupar posteriormente y realizar las pruebas adecuadas en las muestras para la comprobación de su bioactividad.

Una vez obtenidos los sistemas mixtos inorgánicos de $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ y de $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, se comprobó la bioactividad que puede llegar a tener un sistema que es sintetizado a partir de estos precursores, a su vez se realizó 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^+ y P^+), en la molécula ya sintetizada.



El capítulo siete nos muestra a detalle el proceso correspondiente de caracterización de los materiales obtenidos en el laboratorio 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) permitió comprobar las especies químicas contenidas en cada sistema.

Posteriormente, las muestras de los sistemas fueron colocadas en inmersión de un Fluido Corporal Simulado (S.B.F.), para nuevamente llevar a cabo un estudio por espectroscopia de Transformada de Infrarrojos de Fourier (FT-IR) y comprobar así 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 inferir que el material se puede considerar como Bioactivo.

A partir de los softwares contenidos en cada uno de los equipos de análisis se obtuvieron gráficos, los cuales tuvieron que ser interpretados y analizados para así hacer la determinación del 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^+ y P^+ en su estructura.

Finalmente, se determinan las conclusiones de esta investigación experimental, 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.



O B J E T I V O G E N E R A L .

Se desea obtener un sistema mixto inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ y de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ empleando como método de preparación el Proceso Sol-Gel, y cuya finalidad resulte un biomaterial para así encontrar una relación de Ca/P y poder promover la mejora y la regeneración de los tejidos naturales y la restauración del comportamiento estructural, funcionamiento, metabólico y bioquímico del cuerpo humano, 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.



O B J E T I V O S E S P E C I F I C O S .

1.- Sintetizar un sistema mixto inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ y otro sistema mixto inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, 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.- Realizar la caracterización por espectroscopia de Ultravioleta Visible (UV-Vis) de 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 así poder determinar los enlaces químicos que aseguren la homogeneidad a escala molecular de cada una de las muestras.

4.- Interpretar de los gráficos generados por los software de los equipos donde fueron analizadas las muestras, y los cuales nos permitirán 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 la observación sobre el comportamiento de los materiales sintetizados, ya sea con respecto a sus tiempos de gelificación y concentración de cada una de las muestras.



5.- 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^+ y P^+) en la estructura de los sistemas de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ y de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$



H I P O T E S I S.

De acuerdo a la investigación en la literatura se espera que el sistema mixto favorezca más la bioactividad y con la estrategia experimental propuesta, en la síntesis de los sistemas se pueda llegar a manipular las características de estos como la velocidad de reacción, con el propósito de que los materiales tengan las propiedades requeridas y deseadas para la obtención de soles homogéneos y transparentes, a partir de los cuales se obtendrán sistemas mixtos inorgánicos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ y de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, cuyas propiedades resulten en una estructura sólida y que permita la incorporación molecular de los iones de Ca^+ y P^+ y que puedan ser aplicados como biomateriales,



J U S T I F I C A C I Ó N .

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, por tal motivo en la actualidad, podemos observar que el campo de aplicación de los biomateriales se ha ido aumentando debido al descubrimiento de nuevos materiales inertes que permiten reemplazar partes del organismo que se han visto afectados.

El enfocar esta investigación a la nueva tecnología de los biomateriales, nos permitirá tener una visión más amplia sobre cómo pueden ser ocupados los conocimientos que fueron adquiridos a lo largo de nuestro desarrollo profesional.

Otro punto importante es que se pueda aportar nuevos estudios en esta área o de igual manera proponer alternativas de materiales que puedan estar conformados los nuevos materiales, para que así se pueda llegar a beneficiar a la sociedad para tener una mejor calidad de vida.

Cabe mencionar que a partir del proceso Sol-Gel podemos diseñar una estrategia experimental para sintetizar soles homogéneos y transparentes, para obtener sólidos de sistemas mixtos o ternarios que puedan utilizarse como biomateriales, y esto ofrece 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 enfocara a obtener materiales homogéneos y transparentes en base a los precursores aluminio y titanio utilizando y aplicando Ultrasonidos de Alta Frecuencia, para que de acuerdo a las reacciones que intervienen entre estos y el silicato se pueda obtener sistemas mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ y de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Con la parte experimental desarrollada, se llevará a cabo un estudio comparativo entre estos sistemas inorgánicos 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 tendrá que realizar la interpretación correcta de los gráficos obtenidos de cada una de las técnicas de caracterización aplicadas, para así poder deducir la funcionalidad de estos materiales, en cuanto se refiere a los mejores resultados obtenidos en el tiempo de gelificación, y las propiedades físicas y químicas que puedan llegar a tener los sistemas.

Finalmente, se determinará la bioactividad de los sistemas mixtos inorgánicos mediante la incorporación de las muestras en la solución del Fluido Corporal Simulado (S.B.F) para así verificar que los iones de Ca^+ y P^+ , se encuentran presentes en la estructura molecular de los sistemas mixtos orgánicos elaborados, esto a través de un estudio por espectroscopia de Transformada de Infrarrojos de Fourier (FT-IR).



CAPITULO I.

NANOMATERIALES



1.1 ¿QUÉ SON LOS NANOMATERIALES?

El término Nanomateriales engloba todos aquellos materiales desarrollados con al menos una dimensión en la escala nanométrica. (Palacio Parada, Fernando)

Es preciso saber qué es un nanómetro, el prefijo nano quiere decir 10^{-9} , es decir, una milmillonésima (0,000000001) parte. Un nanómetro (nm) es una milmillonésima parte de un metro. (Díaz del Castillo, Felipe)

La mejor definición de nanotecnología es esta: La nanotecnología es el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nano escala.

La nanotecnología es una de las áreas más prometedoras de la ciencia y tecnología moderna con un gran impacto económico y social. En ella se trabaja con elementos extremadamente pequeños como una millonésima parte de un milímetro y aún más. Para ello, el ser humano ha tenido que desarrollar técnicas que le permitan, incluso, manipular la materia átomo por átomo.

La nanotecnología permite la creación de nuevos materiales, dispositivos y sistemas, útiles y funcionales, mediante el control de la materia en la escala del nanómetro, y el aprovechamiento de nuevos fenómenos y propiedades físicas, químicas y biológicas a esa escala de longitudes.

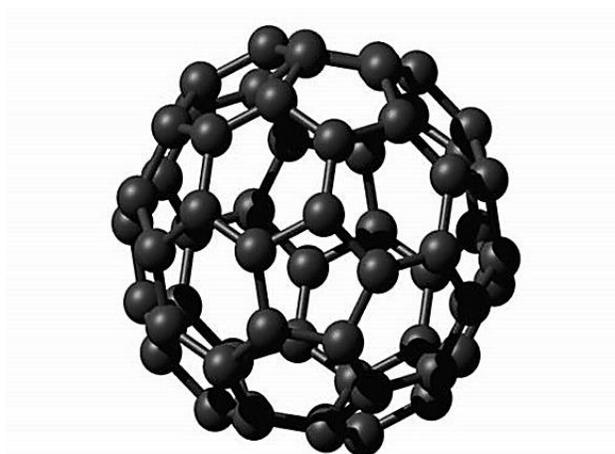


Imagen 1.- Estructura de un nanomaterial a escala molecular.



1.2 HISTORIA.

El desarrollo de esta disciplina se produce a partir de las propuestas de Richard Feynman, quién es considerado el padre de la "nanociencia", premio Nóbel de Física, quién en 1959 propuso fabricar productos en base a un reordenamiento de átomos y moléculas. El gran físico escribió un artículo que analizaba cómo las computadoras trabajando con átomos individuales podrían consumir muy poca energía y conseguir velocidades asombrosas.

Cuarenta años después de aquella conferencia, los expertos que trabajan en el campo de la nanotecnología están empezando a poner en práctica algunas de las ideas propuestas originalmente por Feynman, y muchas más que en ese entonces no se tenían previstas.

Hubo que esperar algunos años más para que el avance en las técnicas experimentales fuera desarrollado, culminado en los años 80 con la aparición de la Microscopía Túnel de Barrido (STM) o la de Fuerza Atómica (AFM) se hiciera posible, primero para observar los materiales a escala atómica y después el poder manipular átomos individuales.

Cada año los sectores privados y público en todo el mundo invierten altas cantidades para la investigación básica en nanotecnología, entre 4 y 5 mil millones de dólares. En Estados Unidos, la inversión del gobierno rebasa los 1,500 millones de dólares por año. Corea invierte casi 200 millones de dólares al año, Taiwán y China más de cien millones.

Lo anterior convierte a la nanotecnología en el proyecto científico más grande financiado públicamente y se siguen promoviendo iniciativas en nanociencias para aumentar las inversiones. El número de artículos y patentes relacionados con la nanotecnología aumenta día con día.



1.3 SINTESIS DE NANOMATERIALES.

Debido a sus propiedades físicas y químicas únicas, las nanopartículas son con frecuencia descritas como átomos artificiales (Alivisatos, 1996; Banin et al., 1999; Collier et al., 1997). Los avances en los procesos de síntesis han permitido el control preciso sobre los parámetros estructurales que gobiernan la formación de las nanopartículas lo que ha permitido adaptar las propiedades de estos átomos artificiales de acuerdo con su uso específico. La síntesis y el ensamblado modular de nanopartículas permiten explotar sus propiedades únicas, lo que puede llevar a nuevas aplicaciones en catálisis, electrónica, fotónica, magnetismo así como censado químico y biológico.

Los métodos de síntesis de nanopartículas suelen agruparse en dos categorías, las aproximaciones «de arriba hacia abajo» y las «de abajo hacia arriba» (Rao et al. 2004; Schmid, 2004).

La primera consiste en la división de sólidos másicos en porciones más pequeñas. Este enfoque puede involucrar la molienda o el desgaste, métodos químicos, y la volatilización de un sólido seguido por la condensación de los componentes volatilizados.

La segunda aproximación, «de abajo hacia arriba», consiste en la fabricación de nanopartículas a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución. Este último enfoque es mucho más popular en la síntesis de nanopartículas. Las nanopartículas pueden ser soportadas o no.

El soporte da estabilidad a las nanopartículas, además de que les puede conferir propiedades específicas (Wachs, 2001).



1.3.1 SINTESIS DE ARRIBA HACIA ABAJO.

Existen varios métodos que utilizan la aproximación «de arriba hacia abajo», los más representativos son: (Rao et al., 2004; Schmid, 2004)

- a) La evaporación térmica: Consiste en el calentamiento hasta la evaporación del material que se pretende depositar. Se lleva a cabo en una cámara de vacío en la que se condensa el vapor sobre una lámina fría requiriendo en todo momento un control preciso de las condiciones de crecimiento para no producir una modificación de la morfología de la capa depositada.
- b) El depósito químico en fase vapor (CVD, por sus siglas en inglés), consiste en la descomposición de uno o varios compuestos volátiles, en el interior de una cámara de vacío (reactor), cerca de la superficie de un sólido para dar lugar a la formación de un material en forma de capa delgada o de nanopartículas.
- c) La preparación de clusters gaseosos, que utiliza un láser pulsado de alta potencia para producir vapores atómicos metálicos que son acarreados en un gas inerte y posteriormente son depositados en un óxido monocristalino u otro sustrato, bajo condiciones de ultra-alto vacío.
- d) La implantación de iones, consiste en que los iones de un material pueden ser implantados en un sólido, cambiando por tanto las propiedades físicas y químicas de este último, ya que el ion implantado puede ser de un elemento distinto al que lo compone, también se pueden causar cambios estructurales en el sólido implantado, puesto que la estructura cristalina del objetivo puede ser dañada.



El equipamiento necesario para la implantación de iones suele consistir en una fuente de iones que produce los iones del elemento deseado, un acelerador donde dichos iones son electrostáticamente acelerados hasta alcanzar una alta energía, y una cámara donde los iones impactan contra el objetivo.

- e) La molienda de partículas de tamaño macro o micrométrico, por medio de molinos de alta eficiencia; las partículas resultantes son clasificadas por medios físicos, recuperándose las de tamaño nanométrico. Dado que la molienda enérgica y continua de los materiales iniciales puede inferir cambios energéticos en los sólidos, debido a la acumulación de defectos en situación de no-equilibrio, lo que puede causar una disminución de las energías de activación, activando los sólidos para llevar a cabo reacciones químicas en estado sólido.

1.3.2 SINTESIS DE ABAJO HACIA ARRIBA.

Existen diversos métodos que utilizan la aproximación de “abajo hacia arriba” para la síntesis de nanopartículas, los más empleados son aquellos que utilizan procedimientos químicos. Por lo general, inician con la reducción de los iones metálicos a átomos metálicos, seguido por la agregación controlada de estos átomos. El método químico es el más conveniente para la obtención de nanopartículas uniformes y pequeñas. Los métodos más representativos de esta aproximación son:



a) El método coloidal.

Los coloides son partículas individuales, que son más grandes que las dimensiones atómicas, pero lo suficientemente pequeños como para exhibir movimiento browniano. Si las partículas son lo suficientemente grandes, entonces su comportamiento dinámico en suspensión en función del tiempo se regirá por las fuerzas de la gravedad y se dará el fenómeno de sedimentación, si son lo suficientemente pequeños para ser coloides, entonces su movimiento irregular en suspensión puede ser atribuido a bombardeos colectivos de una multitud de moléculas térmicamente agitadas en una suspensión líquida.

Este método consiste en disolver una sal del precursor metálico o del óxido a preparar, un reductor y un estabilizante en una fase continua o dispersante (un líquido en este caso). Este último puede jugar el papel de reductor, de estabilizante o ambos.

En principio el tamaño promedio, la distribución de tamaños y la forma o morfología de las nanopartículas pueden ser controlados variando la concentración de los reactantes, del reductor y del estabilizante así como la naturaleza del medio dispersante. Por este método se pueden formar dispersiones estables por periodos de tiempo muy largos.

b) Reducción fotoquímica y radio química.

La síntesis de nanopartículas metálicas modificando el sistema químico por medio de altas energías se asocia con la generación de reductores fuertes altamente activos como electrones, radicales y especies excitadas.

La reducción fotoquímica (fotólisis) y la radicación-química (radiólisis) difieren en el nivel de energía utilizado. IRR



La síntesis fotoquímica está caracterizada por energías por debajo de 60 eV, mientras que la radiólisis utiliza energías de 103-104 eV. Los métodos de reducción fotoquímica y radioquímica tienen la ventajas sobre el método de reducción química. Debido a la ausencia de impurezas formadas cuando se usan reductores químicos, estos métodos producen nanopartículas de alta pureza. Además, la reducción fotoquímica y radioquímica permiten producir nanopartículas en condiciones de estado sólido y a bajas temperaturas.

La reducción fotoquímica en solución se emplea frecuentemente para sinterizar partículas de metales nobles. Estas partículas se obtienen a partir de las correspondientes sales en agua, alcohol o solventes orgánicos.

c) Irradiación con microondas.

La técnica de irradiación con microondas produce nanopartículas con una muy baja dispersión de tamaño, también cabe mencionar que es un método rápido, uniforme y efectivo, que permite incrementar las cinéticas de reacción en uno o dos órdenes de magnitud. Aunque no siempre se logre un control preciso en la morfología, como pasa en la mayoría de las técnicas de “abajo hacia arriba”.

Las microondas actúan como campos eléctricos de alta frecuencia, capaces de calentar cualquier material conteniendo cargas eléctricas como las moléculas polares en un disolvente o iones conductores en un sólido.



d) Utilización de dendrímeros.

La síntesis de nanopartículas también se ha llevado a cabo usando micelas, emulsiones y dendrímeros como nanorreactores que permiten la síntesis de partículas de forma y tamaño definidos. Esto se logra alterando la naturaleza de los dendrímeros. Los dendrímeros son moléculas altamente ramificadas, las que incluyen un núcleo central, unidades intermediarias repetitivas y grupos funcionales terminales. (Muzafarov y Rebrov, 2000)

Los dendrímeros representan nuevos tipos de macromoléculas que combinan el alto peso molecular y baja viscosidad de sus soluciones con su forma molecular tridimensional y la presencia de una estructura espacial. Los grupos terminales de los dendrímeros pueden ser modificados con grupos hidróxidos, carboxilos, hidroxicarboxilos, entre otros.

e) Síntesis solvotermal

Con el nombre general de síntesis solvotermal se agrupan una serie de técnicas en las que un precursor metálico disuelto en un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). El líquido habitual es el agua, y de ahí el nombre de “síntesis hidrotérmica”; sin embargo, cada vez se van utilizando con mayor frecuencia otros medios líquidos: disolventes orgánicos, amoníaco líquido, hidracina, etc., y tenemos entonces la síntesis solvotermal. En este tipo de técnicas normalmente los tiempos de reacción son largos (comparados con otros métodos químicos).



El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así se logran disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales. (Xie y Shang, 2007)

f) Método Sol-Gel

El método sol-gel es un proceso químico en fase húmeda ampliamente utilizado en la ciencia de los materiales. Este método se utiliza principalmente para la fabricación de nanomateriales (normalmente óxidos metálicos). Se parte de una solución química o sol que actúa como precursor de una red integrada ya sea de partículas discretas o de una red de polímeros. Los precursores típicos del proceso sol-gel son los alcóxidos metálicos y los cloruros metálicos, que sufren varias reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una dispersión coloidal, que luego de una polimerización lenta forma un gel.



CAPITULO II.

P R O C E S O

S O L - G E L



2.1 METODO SOL-GEL.

En Ciencias de los Materiales, el Método Sol-Gel es un método de producción de materiales sólidos a partir de moléculas pequeñas. Este método es usado para la fabricación de óxidos metálicos, especialmente de Silicio y Titanio. El proceso implica la conversión de monómeros en una solución coloidal (Sol) que actúa como precursor de una red integrada (o Gel) de partículas discretas o polímeros reticulados. Los precursores típicos son alcóxidos que serán transformados en óxidos.

En otras palabras el Proceso Sol-Gel es una ruta química que 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.

Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual obtendremos nuestro material en forma de monolito o de película delgada.

El Proceso Sol-Gel consta de varios pasos: mezclado, gelificación, envejecimiento, secado y sinterizado. En cada una de estas etapas hay muchos factores físicos y químicos.

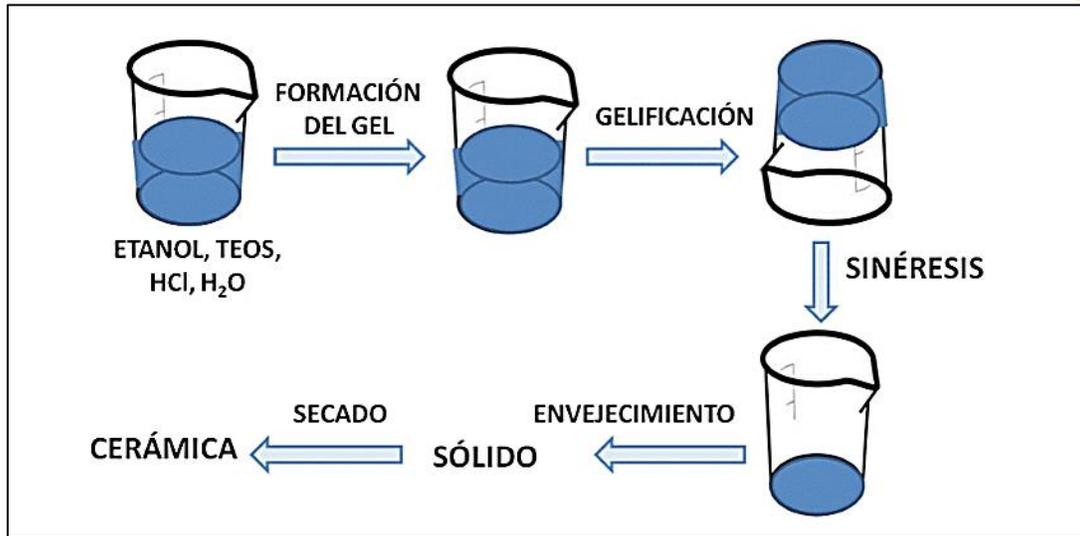


Imagen 2.- Proceso Sol – Gel.

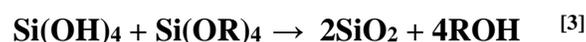
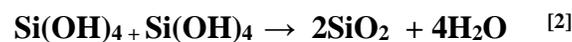
Este proceso consiste básicamente en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos obtenidos a través de dos reacciones químicas simultáneas que son la hidrólisis y condensación, éstas se inician a partir de una solución homogénea de alcóxido, solvente, agua y un catalizador, este último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

Por lo tanto las reacciones químicas involucradas son la hidrólisis y la policondensación que se producen simultáneamente y son incompletas, pero pueden resumirse en:

Hidrólisis:



Policondensación:





Los materiales derivados de este proceso tienen diversas aplicaciones en campos como la óptica, electrónica, en la industria espacial, biosensores, medicina (por ejemplo en la liberación controlada de fármacos) y tecnologías de separación de materiales (como la cromatografía).

2.2 ANTECEDENTES.

El interés en este procedimiento puede ser rastreado desde la mitad del siglo XIX, cuando científicos observaron que la hidrólisis del Ortosilicado de Tetraetilo bajo condiciones ácidas producía dióxido de silicio en forma de fibras y monolitos. El estudio de este procedimiento adquirió tal relevancia que para la década de 1990, que ya se habían publicado más de 35000 artículos científicos a nivel mundial sobre el tema.

Los pioneros Ebelmen y Graham encontraron que un compuesto es gelificado, al exponerse a la atmósfera. En el cual observaron que la hidrólisis de tetra -etil-orto silicato bajo condiciones acidas, produce un material parecido al vidrio. Sin embargo, se necesitaban periodos de secado iguales o mayores a un año, con el fin de evitar que el gel de sílice se fracturara y convirtiera en un fino polvo.

El primer alcóxido metálico se preparó a partir de SiCl_4 y alcohol por Ebelmen, que descubrió que el compuesto se gelificaba al exponerse a la atmósfera. Geffcken, finalmente reconoció en 1930 que los alcóxidos podían usarse en la preparación de películas de óxidos.



Este proceso fue desarrollado por Schott Glass (compañía en Alemania) y fue bien aceptado, como se explica en la excelente reseña de Schroeder. Los geles inorgánicos obtenidos a partir de sales en solución acuosa han sido estudiados por un largo periodo de tiempo.

Graham mostro que el agua en un gel de sílice podría intercambiarse por solventes orgánicos, lo que argumentaba en favor de la teoría de que el gel consistía de una red solida con porosidad continua.

La estructura de red de los geles de sílice fue ampliamente aceptada en 1930, gracias al trabajo de Hurd, quien mostró que el gel debe de estar constituido de un esqueleto polimérico de ortosilicato que encierra una fase líquida continúa.

El proceso de secado supercrítico para producir aerogeles fue inventado por Kistler en 1932, quien se interesó por demostrar la existencia de un esqueleto solido del gel y estudiar esa estructura.

Iler, fue un pionero en el desarrollo de sílice y condujo el desarrollo comercial de polvos coloidales de sílice. Stober extendió el trabajo de Iler mostrando que al utilizar amoniaco como catalizador para la reacción de hidrólisis de TEOS podía controlar tanto la morfología como el tamaño del polvo, obteniendo los llamados polvos esféricos de Stober.

2.3 LA TECNOLOGÍA DE SOL-GEL EN MÉXICO.

En México, uno de los pioneros en este campo fue el Dr. Antonio Campero Celis, quien formó un grupo de investigación en la ciencia sol-gel, en los años ochenta. El Dr. Campero Celis nos cuenta: “convertí en 1983, mi viejo laboratorio de Química Inorgánica, en el primer laboratorio interesado específicamente en Sol-Gel en Latinoamérica”.



Otros investigadores consolidados como el Dr. Ricardo Gómez y Dr. Pedro Bosch, aplicaron tanto en la química, como en los campos de biología y física, el proceso sol-gel. De esta manera se fueron integrando y extendiendo los primeros grupos de jóvenes investigadores entre los que destacan la Dra. Tessy López, el Dr. Bokhimi, el Dr. Víctor M. Castaño, Dr. Jesús González, entre otros más.

El conocimiento del proceso químico y sus alcances ha permitido el estudio de los mecanismos de reacción de este proceso, así como; la producción y diseño de materiales como: nanopartículas, compósitos, materiales híbridos, entre otros, con aplicaciones específicas en sensores, semiconductores, catalizadores y foto catalizadores, absorbentes, materiales de encapsulamiento para liberación controlada de drogas, biomateriales, materiales ópticos, películas delgadas por mencionar sólo algunos.

Recientemente se ha mostrado gran interés en la producción de materiales con tamaños nanométricos, estos materiales pueden producirse mediante el proceso sol-gel con gran facilidad ya que pueden ser diseñados de acuerdo con las características y propiedades requeridas, lo que ha sido precisamente una de las ventajas de este método de síntesis. Dentro de estos materiales podemos mencionar a los híbridos, lo cual permite incorporar partículas de diferentes tamaños a una matriz orgánica con aplicaciones muy variadas tales como materiales termo-luminiscentes para detectores de luz UV y rayos gamma (Rodríguez, 2008), o bien, para recubrimientos con el fin de modificar la resistencia de la superficie de dispositivos electrónicos.



2.4 RUTAS DE PROCESO.

Los materiales por el método sol-gel pueden obtenerse mediante dos vías: la ruta coloidal y la ruta de los alcóxidos.

La ruta coloidal se basa en la dispersión de partículas coloidales, aisladas o mezcladas con iones alcalinos y/o alcalinotérreos en un medio líquido (sol). La desestabilización del sol por adición de un electrolito provoca la formación de un gel que se seca lentamente, y posteriormente se sinteriza a temperaturas entre 1000 y 1400 °C formando el vidrio.

La ruta de los alcóxidos es la más utilizada y consiste en la preparación de soles sometidos a hidrólisis y poli-condensación de derivados metal-orgánicos en soluciones alcohólicas. Los pasos a seguir para la obtención de un material por esta ruta son: la selección de precursores apropiados, que pueden ser alcóxidos, sales u óxidos. Los alcóxidos se disuelven en el solvente, generalmente un alcohol y, tras la adición de agua, comienza la hidrólisis de los precursores. Las reacciones de condensación de las especies hidrolizadas conducen a la formación de cadenas poliméricas que al evolucionar forman sistemas compuestos por un esqueleto sólido y una fase líquida continua, el gel.

El proceso final consiste en eliminar el solvente, por evaporación en condiciones ambientales (xerogeles) o en condiciones supercríticas (aerogeles). Durante la conversión de sol a gel se pueden obtener recubrimientos, fibras a partir de hilado, moldear piezas, u obtener polvos o membranas. En la mayoría de los casos el material final se obtiene a partir del sinterizado del gel a temperaturas relativamente bajas, en el intervalo de 400- 1000°C.



2.5 ETAPAS DEL PROCESO.

En este proceso químico, el "sol" (o solución) gradualmente evoluciona hasta formar un sistema difásico parecido a un gel, que contiene una fase líquida y otra sólida, cuya morfología oscila desde partículas discretas hasta redes poliméricas continuas.

El enfoque sol-gel es una técnica fría y barata que permite mantener un preciso control de la composición final del producto. Incluso pequeñas cantidades de dopantes, como colorantes orgánicos y tierras raras, pueden insertarse en el sol y al final quedar uniformemente disperso en el producto final.

2.5.1 HIDROLISIS Y POLI-CONDENSACIÓN.

Debido a que la velocidad de hidrólisis y condensación son las que en realidad determinan la estructura del gel, es esencial comprender la cinética de la reacción de hidrólisis (KH) y condensación (KC) y la relación de esas velocidades (KH/KC).

La hidrólisis y la poli-condensación se pueden acelerar o frenar utilizando el catalizador ácido o base correspondiente. Para pH bajo las partículas se agregan para formar estructuras poliméricas, mientras que a pH alto las partículas aumentan de tamaño; este efecto se debe a la variación de la solubilidad con la curvatura de la superficie y con el pH. Dependiendo de la cantidad de agua presente, la reacción de hidrólisis puede completarse o detenerse cuando el metal está parcialmente hidrolizado.



Las variables de mayor importancia son la temperatura, naturaleza y concentración del electrolito (ácido, base) naturaleza del solvente y tipo de precursor alcóxico.

Existen algunos estudios acerca de la influencia de la concentración del electrolito en la hidrólisis de TEOS en diferentes solventes, los cuales muestran que la KH incrementa linealmente con la concentraciones de iones, los cuales dependen del medio ácido o alcalino que se esté utilizando. Como regla general, entre más largo y voluminoso es el grupo alcóxico, más lentas son las constantes. Resulta aparente, que el factor dominante para controlar la velocidad de hidrólisis es concentración de electrolito.

NMR es una de las técnicas de análisis más utilizada para seguir la hidrólisis y primera etapa de la polimerización, debido a que permite determinar la concentración de cada una de las diferentes especies y productos en una muestra dada con respecto al tiempo. Al variar la concentración de especies de interés de los datos obtenidos por NMR en función del tiempo se puede obtener la velocidad de hidrólisis.

Una hidrólisis rápida y una condensación lenta favorecen la formación de polímeros lineales, de la misma forma, una hidrólisis lenta y una condensación rápida resultan en un largo, voluminoso y más ramificado polímero, y teniendo en cuenta que la forma y el tamaño de la estructura polimérica está determinada por los valores relativos de la velocidad de hidrólisis y policondensación.



2.5.2 GELIFICACIÓN

El punto de gelación de cualquier sistema, es fácil de observar cualitativamente y fácil de definir en términos abstractos, sin embargo, es extremadamente difícil de medir analíticamente.

Conforme las partículas del sol crecen y colisionan, la condensación ocurre y se forman macropartículas.

El sol llega a ser un gel cuando es capaz de soportar un esfuerzo elástico. Este punto es definido típicamente como el punto de gelación o tiempo de gelación. Cabe mencionar que el cambio drástico que se produce en el comportamiento reológico es lo que se utiliza para determinar el punto de gelificación del sol.

2.5.3 ENVEJECIDO:

Cuando un gel mantiene un líquido en sus poros, su estructura y propiedades continúan cambiando después del punto de gelación. A este proceso se le llama envejecimiento.

Tras la gelificación, la red sólida inmersa en el líquido continúa su evolución. Este proceso de envejecimiento consta de tres pasos: continuación de la polimerización, sinéresis y maduración.

- La polimerización de los grupos hidroxilo que no habían reaccionado aumentan la conectividad de la red; este proceso sucede a la vez que un cierto encogimiento.
- La sinéresis es el encogimiento espontáneo e irreversible de la red gelificada, es el resultado de la expulsión del líquido de los poros. El líquido fluye a través de los poros.



- La maduración se refiere al proceso de disolución y re-precipitación debido a las diferencias de solubilidad que hay entre superficies con distintas curvaturas.
- Este proceso no produce encogimiento alguno de la red pero influye en el fortalecimiento del gel, y depende de factores que afectan a la solubilidad, como la temperatura, el pH, la concentración y el tipo de disolvente.

2.5.4 SECADO.

Uno de los principales problemas a la hora de preparar materiales masivos (monolíticos) es evitar la fractura del gel durante el secado, debido a las tensiones provocadas por las fuerzas capilares asociadas a las interfaces líquido-vapor.

Existen 3 etapas de secado:

- Etapa 1. Durante esta etapa de secado el decrecimiento en el volumen del gel es igual al volumen del líquido perdido por evaporación. La red porosa es deformada por fuerza capilar, lo cual causa contracción del gel. En sistemas de poros grandes, la primera etapa de secado es llamado “periodo constante de tiempo” debido a que la velocidad de evaporación por unidad de área de superficie secada es independiente del tiempo.
- Etapa 2. Comienza cuando el punto crítico es alcanzado. El punto crítico ocurre cuando la resistencia de la red incrementa debido al empaquetamiento denso de la red en su fase sólida. Eventualmente, en el punto crítico, el ángulo de contacto es casi cero y el radio de los meniscos es igual al radio de los poros del gel. Esta condición crea grandes presiones capilares, y el gel pierde la capacidad de compresión.



En esta etapa el transporte del líquido ocurre por el flujo a través de superficie de la película, la cual cubre parcialmente los poros vacíos. El líquido fluye hacia la superficie donde la evaporación toma lugar.

- Etapa 3. Comienza cuando los poros están casi vacíos y la película alrededor del poro no puede ser sostenida. El líquido restante solo puede escapar por evaporación desde los poros y seguido de difusión de vapor a la superficie. Esta etapa es conocida como “periodo de segunda caída de velocidad” no hay cambios dimensionales, pero, existe una lenta pérdida de peso hasta que se alcanza el equilibrio.

2.5.5 SINTERIZADO.

Es un proceso de densificación de la red conducido por la energía inter-facial. La red sólida se mueve por flujo viscoso o por difusión para eliminar la porosidad. En geles con gran superficie porosa, la fuerza que gobierna este proceso es suficientemente grande como para producir el sinterizado a temperaturas excepcionalmente bajas, donde los procesos de transporte son relativamente lentos. De hecho, la cinética de la densificación en los geles no es sencilla debido a los procesos de deshidroxilación y de relajación estructural.



2.6 TRANSICIÓN SOL-GEL.

Se produce un progresivo incremento de la viscosidad del sol hasta el punto de gelificación, en que la viscosidad aumenta bruscamente.

Esta transición implica el entrecruzamiento de las especies poliméricas y la unión progresiva de las unidades, que provocan el incremento de viscosidad.

Los factores que aceleran la gelificación son: la temperatura, el incremento de la relación H_2O /alcóxidos, el aumento de la concentración de alcóxidos, y el incremento del pH.

Una velocidad de gelificación alta genera estructuras más abiertas y porosas, debido a que los aglomerados presentes en el sol se unen más rápidamente entre sí, sin posibilidad de reordenarse posteriormente. Durante la etapa de envejecimiento, la porosidad del gel disminuye.



2.7 VENTAJAS Y DESVENTAJAS.

TABLA 1.- VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL PROCESO SOL – GEL.

VENTAJAS	DESVENTAJAS
Baja temperatura de preparación.	Costo elevado de las materias primas.
La velocidad de reacción en las propiedades del sólido final puede ser controlada desde la etapa inicial del proceso.	Costo elevado del proceso de secado.
Posibilidad de varios procesos de formación.	Falta de familiaridad con el método.
Facilidad para obtener sistemas multicomponentes.	Riesgos por el manejo de soluciones orgánicas.
Alta homogeneidad y pureza del producto final.	Tiempo largo de gelificación.
Control de la microestructura.	



CAPITULO III.

MATERIALES

BIOACTIVOS



3.1 MATERIALES BIOACTIVOS.

Sustancias naturales o sintéticas cuya misión es reemplazar una parte o alguna función de nuestro organismo o estar en contacto con tejidos vivos, durante un periodo de tiempo, de forma segura y fisiológicamente aceptable como parte del tejido y/o de ayuda a mejorar el funcionamiento de éste cuando forma parte de un sistema, sin afectar al resto del organismo y sin ser afectado por él, a menos que así se hubiera diseñado, como ocurre con los hilos de sutura para tejidos internos que están diseñados para ser absorbidos por el organismo. Es necesario que este cumpla con requisitos, muchos de los cuales dependerán de qué tejido será substituido por el material.

3.2 ANTECEDENTES.

El campo que llamamos biomateriales es demasiado moderno o podríamos decir nuevo para que se haya compilado una historia formal, así que los comentarios son apropiados para ubicar tanto la historia antigua como la historia contemporánea que se presenta en este campo.

En primera instancia los romanos, chinos y aztecas usaban oro en odontología por más de 2000 años atrás, y con el cambio de los siglos, los plásticos sintéticos estuvieron disponibles ya que su caso de fabricación dio lugar a muchos experimentos de implantación, muchos de ellos estuvieron condenados al fracaso.

El Poli (metil metacrilato) (PMMA) fue introducido en la odontología en 1937. Cerca de 1960 Charnley también utilizó PMMA y cabe mencionar que durante la segunda guerra mundial, fragmentos de PMMA fueron implantados en el cuerpo de artillería para los aviadores, solo se sugirió que algunos materiales pueden evocar solo una leve reacción al cuerpo extraño.



Después de la segunda guerra mundial Voorhees experimento con tela de paracaídas como una prótesis vascular (Vinilo N). En 1958, un cardiovascular sugirió que se podrían realizar cirugías con tela Dacron y que esta a su vez se cortaría con tijeras dentales para así poder fabricar prótesis arteriales.

El reemplazo de rodilla es uno de los avances más importantes en la cirugía ortopédica, y fue realizado por primera vez en el año 1968. Hay que recordar que desde los años 30s hasta la actualidad, se emplea el material metálico en prótesis en las cirugías. Una de las mejor cirugías con prótesis fue en 1966, substituyendo un disco cervical.

3.2.1 CRONOLOGIA DE LOS ANTECEDENTES MÁS RECONOCIDOS.

En 1829, H.S. Levert realizó los primeros estudios tendientes a determinar la compatibilidad biológica de materiales para implantes, ensayando plata, oro, plomo y platino en perros.

En 1870, el cirujano inglés Lord Joseph Lister introduce las técnicas quirúrgicas asépticas, las que reducen la infección abriendo así las puertas a las modernas prácticas quirúrgicas.

En 1886, el cirujano alemán H. Hansmann empleó por primera vez placas de acero para facilitar la reparación de fracturas de huesos. Éstas adolecían de defectos de diseño y se deterioraban rápidamente en el cuerpo humano.

Años más tarde, en el 19º Congreso de la Sociedad Alemana de Cirugía se presentó los primeros conceptos para el trasplante total de cadera, algunos de los cuales todavía están en práctica.



En 1893, W. A. Lane desarrolla un sistema de tornillos de carbón para placas de fijación de fractura de huesos y un par de años más tarde, William Roentgen descubre los Rayos X, los cuales se transforman en una herramienta insustituible de diagnóstico en la ortopedia y traumatología.

En el siglo XX comienza a trabajarse con aceros inoxidable (que fueron desarrollados a partir de 1912) como material resistente a la corrosión y adecuado para dispositivos ortopédicos.

En 1928, Alexander Fleming introduce el primer antibiótico, la penicilina, que es seguido, posteriormente, por las sulfamidas (1932).

En 1931, un cirujano de Boston, Marius Smith-Petersen desarrolla un dispositivo de vidrio destinado a la aplicación en prótesis parciales de cadera y clavos para la fijación de huesos.

En 1936, se introducen las aleaciones base cobalto para cirugía ortopédica, gracias a los trabajos de C. S. Venable y W. G. Stuck. Estas aleaciones se convertirían en las más populares dentro del campo de la ortopedia.

En 1938, cirujanos británicos llevan a cabo el primer reemplazo total de cadera y, como consecuencia de los desarrollos generados por la medicina durante la Segunda Guerra Mundial, se introducen nuevas técnicas ortopédicas y quirúrgicas.

Luego de la Segunda Guerra Mundial, Sir Harold Ridley inventa las lentes intraoculares de acrílico. Esto surge a partir de cuidadosas observaciones realizadas sobre aviadores, quienes como consecuencia de accidentes, tenían implantados en sus ojos fragmentos de parabrisas de los aviones caza Spitfire y Hurricane.



En 1943, P. H. Harmon experimentó con copas de acrílico para reemplazo de la articulación de cadera y, tres años más tarde, los hermanos Judet introducen una cadera de acrílico. Ésta, poco tiempo después, demuestra ser muy débil, con lo que se concluye que debe realizarse un esfuerzo para estudiar y mejorar las aleaciones metálicas como candidatas para futuras prótesis.

A principios de la década de los 50s, se desarrollan las aleaciones a base titanio, las que aún siguen empleándose con éxito en implantes. En esa misma década, las caderas de acero inoxidable comienzan a ser implantadas en forma regular.

En 1959, se produce un hito que pasará a ser el más importante dentro de la historia de los implantes de cadera. El cirujano ortopedista inglés Sir John Charnley comienza un estudio sistemático de reemplazos totales de cadera con bajo coeficiente de fricción, siendo el primero en introducir al polímero Teflón como integrante del reemplazo de cadera y al polimetilmetacrilato como cemento para huesos. Posteriormente, estos cementos son refinados a efectos de producir una adhesión a más largo plazo.

En la década de los 70s, comienza el uso de materiales porosos para asegurar el crecimiento del hueso alrededor del implante y, en la siguiente década, se mejoran, sustancialmente, tanto los materiales como las técnicas quirúrgicas.

En 1984, el cirujano William Harris, en colaboración con el MIT (Massachusetts Institute of Technology) desarrolla el equipamiento necesario para medir in vivo (en el cuerpo de un ser vivo) la presión real a la que es sometida una cadera funcional; y, finalmente, en ese mismo año, se introduce el sistema modular de reemplazo de cadera que consistía en una prótesis formada por varias partes cambiables.



3.3 TIPOS DE MATERIALES BIACTIVOS.

Se pueden clasificar de diversas formas: según su composición química, en biometales, biopolímeros, biocerámicos, biocompuestos y semiconductores; según su origen, en naturales y sintéticos. Otra forma más práctica de clasificarlos son los dispositivos implantables, los cuales se insertan un tiempo en el cuerpo humano para sustituir una función, y los no implantables, entre los cuales se incluyen sondas y catéteres, entre otros.

- **BIOMATERIALES METALICOS.**

Los metales fueron los primeros materiales que revolucionaron el modo de vida de la humanidad, acompañándola, virtualmente, desde el inicio de su existencia. Salvo algunas excepciones, como lo son los metales preciosos tales como el platino, oro y la plata, por ejemplo, los metales rara vez se encuentran en la naturaleza en forma pura, por lo que tuvieron que desarrollarse métodos para obtenerlos puros.

Los metales, en su estado natural, son relativamente blandos; es decir, muy fáciles de deformar. Sin embargo, por medio de diversos tratamientos puede conseguirse que aumenten su dureza. También pueden fabricarse aleaciones, que son mezclas de distintos metales y que originan materiales más duros que sus componentes originales.

En la década de 1920, Reiner Erdle y Charles Orange, quienes unieron sus conocimientos de médico dentista y metalurgia respectivamente, desarrollaron la aleación Vitallium, que fue el primer biomaterial metálico aleado con características mecánicas de biocompatibilidad y de resistencia a la corrosión, aceptables para aplicaciones en prótesis quirúrgicas, ortopédicas, como clavos, tornillos y fijadores de huesos fracturados, además de varios tipos de implantes de reemplazo articular, como cadera, rodilla, hombro, codo, entre otras.



Es una aleación de cobalto (65 por ciento de Co, 30 por ciento de Cr y 5 por ciento de Mo). En la década de 1930 se desarrolla el acero inoxidable grado quirúrgico 316LQ, que es un acero con bajo contenido de carbono, 18 por ciento de cromo, 8 por ciento de níquel, y 2 por ciento de molibdeno.

Otras aleaciones que han tomado gran importancia en aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales, así como en aplicaciones médicas para implantes quirúrgicos, son las de base titanio, especialmente la aleación Ti_6Al_4V , la cual presenta ventajas superiores en peso, propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión con respecto a las aleaciones base cobalto y acero inoxidable, pero cuenta con algunos inconvenientes ya que tiene una resistencia baja al desgaste, así como un alto costo. Esta aleación ha sido modificada, intercambiando el Vanadio por el Niobio, lo cual ha dejado una notable mejora en el índice de biocompatibilidad.

Con el objeto de incrementar la resistencia al desgaste, se ha implementado el uso de recubrimientos duros en cabezas femorales y también de utilizar materiales cerámicos como alúmina (Al_2O_3) o zirconia (ZrO_2).

Cabe destacar que, en términos generales, si se tiene en cuenta que más de las tres cuartas partes de los elementos químicos son metales, el número de materiales metálicos que se utilizan en la fabricación de dispositivos biomédicos es muy limitado. El primer requisito para su utilización en implantes es que deben ser tolerados por el organismo, es decir, ser biocompatibles, por lo que es muy importante que la cantidad de metal que se puedan liberar a los tejidos vivos sea muy baja. Otro requisito también imprescindible es que tengan una buena resistencia a la corrosión, esto es, que no se degraden por efecto del medio que los rodea.



Los materiales metálicos más utilizados en la actualidad para la fabricación de implantes son los aceros inoxidable, las aleaciones cobalto-cromo y el titanio puro o aleado con otros metales.

- **BIOMATERIALES CERAMICOS.**

Cronológicamente, las cerámicas aparecieron después que los metales y, debido a que nunca existió un período específico en el que fueran las cerámicas el material más relevante, se introdujeron como biomaterial en la década de los 70s cuando comenzaban a detectarse fracasos en algunos otros que son utilizados hasta ese momento, como eran el acero inoxidable, las aleaciones base cobalto y el acrílico (polimetilmetacrilato). Los fracasos se debían, entre otras razones, a la encapsulación de estos materiales (recubrimiento por un tejido fibroso), lo que hizo dirigir la mirada hacia las cerámicas en un intento de buscar una buena óseo integración. Sin embargo, la fragilidad de las cerámicas restringió en gran medida su campo de aplicación.

Los biocerámicos son compuestos químicos complejos que contienen elementos metálicos y no metálicos. Debido a sus enlaces iónicos o covalentes, son generalmente, duros y frágiles.

Además de tener un alto punto de fusión y una baja conductividad térmica y eléctrica, los cerámicos se consideran resistentes al desgaste. Los principales bioceramicos son alúmina, zirconia, hidroxiapatita, porcelanas, vidrios bioactivos, etc.

Otra característica de las cerámicas es que resisten muy bien las altas temperaturas: a temperaturas para las cuales otros materiales ya se encuentran en estado líquido, las cerámicas siguen siendo sólidas e incluso, en algunos casos, su dureza aumenta.



De los biomateriales cerámicos, a primera vista podría pensarse que su principal ventaja es su baja reactividad química por su carácter casi inerte, y que conduce a una buena biocompatibilidad. Pero no todas las biocerámicas son inertes y, de hecho, muchos materiales cerámicos que se utilizan en cirugía reconstructiva se degradan con el tiempo, pero en este caso, es un efecto deseado.

Sus principales aplicaciones están en el sistema óseo, con todo tipo de implantes y recubrimientos en prótesis articulares; también se utilizan en aplicaciones dentales, en válvulas artificiales, cirugía de la espina dorsal y reparaciones craneales.

La mayor desventaja de las cerámicas y los vidrios es su fragilidad y pobres propiedades mecánicas: aunque pueden soportar grandes cargas en compresión, fallan cuando son cargadas en tracción o en flexión; pero son empleados donde la resistencia al desgaste es de vital importancia y se utilizan, generalmente, para reparar o reemplazar tejido conectivo duro del esqueleto.

Sin embargo, hay que destacar que el éxito de la aplicación depende de lograr una unión estable entre estos biomateriales y el tejido conectivo.

Por su parte, algunas cerámicas, tienen la particularidad que son destruidas químicamente por el medio biológico o sea reabsorbidas. Los productos químicos generados por su degradación son capaces de ser procesados por las rutas metabólicas normales del organismo sin producir efectos nocivos. La velocidad de su disolución está dada por su composición química y por la relación entre el área expuesta al medio biológico y el volumen del material.



- BIOMATERIALES POLIMERICOS.

A diferencia de los metales y las cerámicas, los polímeros sintéticos hicieron su aparición mucho más recientemente. (Gustavo Duffo)

La palabra polímero proviene de las palabras griegas Poly y Mers que significan muchas partes. Son grandes moléculas (o macromoléculas) formadas por la unión de muchas pequeñas moléculas (denominadas monómeros) que pueden ser iguales o diferentes.

Los polímeros son mucho más blandos que los metales y, en cuanto a su conductividad térmica, son mejores aislantes que las cerámicas. Tanto sus propiedades de aislamiento eléctrico como de aislamiento térmico están limitadas por su poca resistencia a la temperatura. A bajas temperaturas el mejor aislante será un polímero, pero a altas temperaturas, las cerámicas siempre serán la mejor opción.

Existe una gran variedad de polímeros biocompatibles:

- Los polímeros naturales.

Provenientes directamente del reino vegetal o animal. Por ejemplo: celulosa, almidón, proteínas, caucho natural, ácidos nucleicos y glucosalina, etcétera.

Estos polímeros son materiales orgánicos que se obtienen a partir del petróleo y se caracterizan por su poca resistencia a la temperatura. Cuando se someten a altas temperaturas los termoplásticos se derriten mientras que los plásticos termorresistentes se queman.

- Los polímeros artificiales.

Son el resultado de modificaciones mediante procesos químicos de ciertos polímeros naturales. Por ejemplo: nitrocelulosa.



- Los polímeros sintéticos.

Son los que se obtienen por procesos de polimerización controlados por el hombre a partir de materias primas de bajo peso molecular, por ejemplo: nylon, polietileno, cloruro de polivinilo, PVC, silicona, etcétera.

Los polímeros se clasifican en termoplásticos y en termoestables.

- Los termoplásticos.

Son aquellos polímeros sintéticos que, para darles forma (conformarlos), se requiere de la aplicación de calor previo al enfriamiento que les confiere su forma definitiva. Estos materiales pueden ser recalentados y reformados varias veces sin sufrir cambios significativos en sus propiedades.

Muchos termoplásticos poseen una larga cadena principal de átomos de carbono unidos en forma covalente. A veces existen átomos de nitrógeno, oxígeno o azufre unidos por enlace covalente en la cadena molecular principal. A esta cadena también se les pueden unir otros átomos o grupos de átomos en forma covalente.

- Los termoestables.

Son los fabricados con una forma permanente y endurecida por reacciones químicas. No se pueden refundir y son degradados o descompuestos por calentamiento a temperatura elevada. Por ese motivo, los plásticos termoestables no se pueden reciclar.

El término termoestable (la palabra griega therme significa calor), deriva del hecho de que el calor es necesario para el endurecimiento permanente del polímero. De todos modos existen muchos plásticos llamados termoestables que han sido endurecidos o vulcanizados (en el caso de los elastómeros o gomas) a temperatura ambiente solamente por una reacción química.



Muchos plásticos termoestables constan de una red de átomos de carbono unidos con enlaces covalentes para formar un sólido rígido. Pero, a veces, hay átomos de nitrógeno, oxígeno, azufre u otros enlazados en forma covalente formando parte de la red estructural termoestable.

El primer polímero artificial se originó como resultado de un concurso realizado en los Estados Unidos de Norteamérica en 1860, cuando el fabricante estadounidense de bolas de billar Phelan and Collander ofreció una recompensa de 10.000 dólares a quien consiguiera un sustituto aceptable del marfil natural destinado a la fabricación de bolas de billar.

En 1909 el químico norteamericano de origen belga, Leo Hendrik Baekeland, sintetizó un polímero de interés comercial a partir de moléculas de fenol y formaldehído. Este producto podía moldearse a medida que se formaba y resultaba duro al solidificar. No conducía la electricidad, era resistente al agua y los disolventes pero, fácilmente, mecanizable. Se lo bautizó con el nombre de baquelita (o bakelita) y fue el primer plástico, totalmente, sintético de la historia.

El desarrollo de los biopolímeros en las aplicaciones incluye prótesis faciales, partes de prótesis de oído, aplicaciones dentales; marcapasos, riñones, hígado y pulmones.

En cuanto a las propiedades mecánicas de los polímeros sintéticos, los plásticos rígidos como el poliestireno, el polimetilmetacrilato o los policarbonatos pueden soportar una gran tensión, pero no demasiada deformación antes de su ruptura; además son poco tenaces. Se concluye que estos materiales son resistentes, pero no muy duros y rígidos.

Por su parte, el polietileno y el polipropileno son plásticos flexibles y difieren de los plásticos rígidos, en el sentido de si se ejerce demasiada tensión sobre ellos finalmente se deformará y, una vez que se ha deformado lo suficiente, lo hará cada vez con mayor facilidad.

Finalmente, los elastómeros como el poliisopreno, el polibutadieno y el poliisobutileno muestran un comportamiento mecánico, completamente diferente del de los otros tipos de materiales ya que pueden ser fácilmente deformados (estirados), pero esto no le da demasiada utilidad, a menos que el material pueda volver a su tamaño y forma original una vez que el estiramiento ha terminado; y ésta es una propiedad fundamental de los elastómeros (las banditas de goma no servirían de nada si sólo se estiraran y no recobraran su forma original).

La degradación de los polímeros requiere de la rotura de su estructura molecular y esto puede ocurrir, o bien por la alteración de los enlaces covalentes a lo largo de la cadena, o por la alteración de la interacción entre cadenas poliméricas entre sí. Estos fenómenos (que pueden ocurrir simultáneamente) se deben a procesos denominados hidrólisis (rotura debida a la presencia de moléculas de agua) y oxidación (serie de reacciones químicas en las que la especie que la genera suele ser el oxígeno o debido a altas temperaturas).

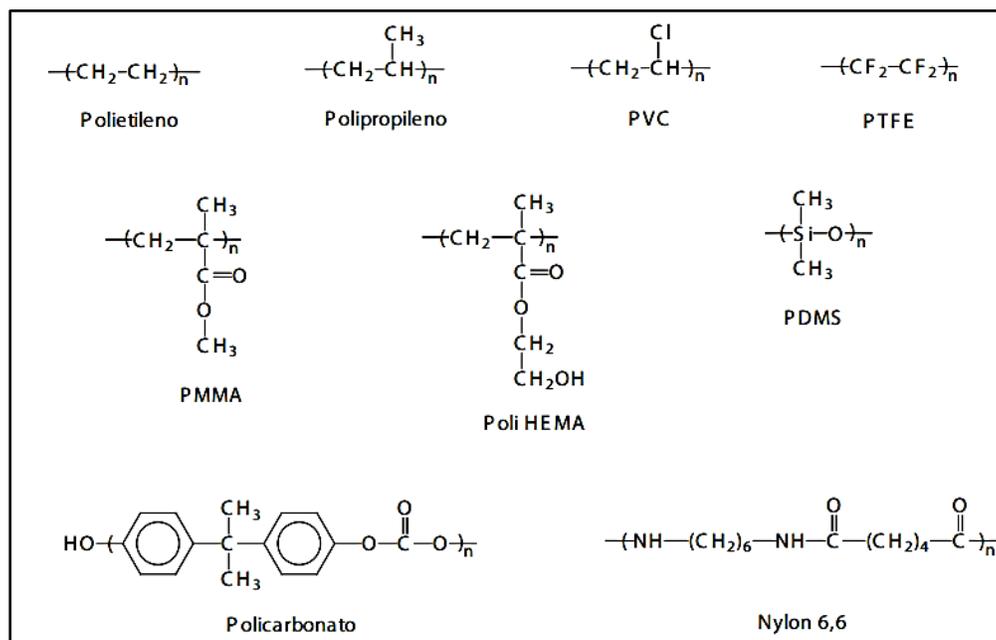


Imagen 3.- Estructura química de algunos polímeros empleados como biomateriales.

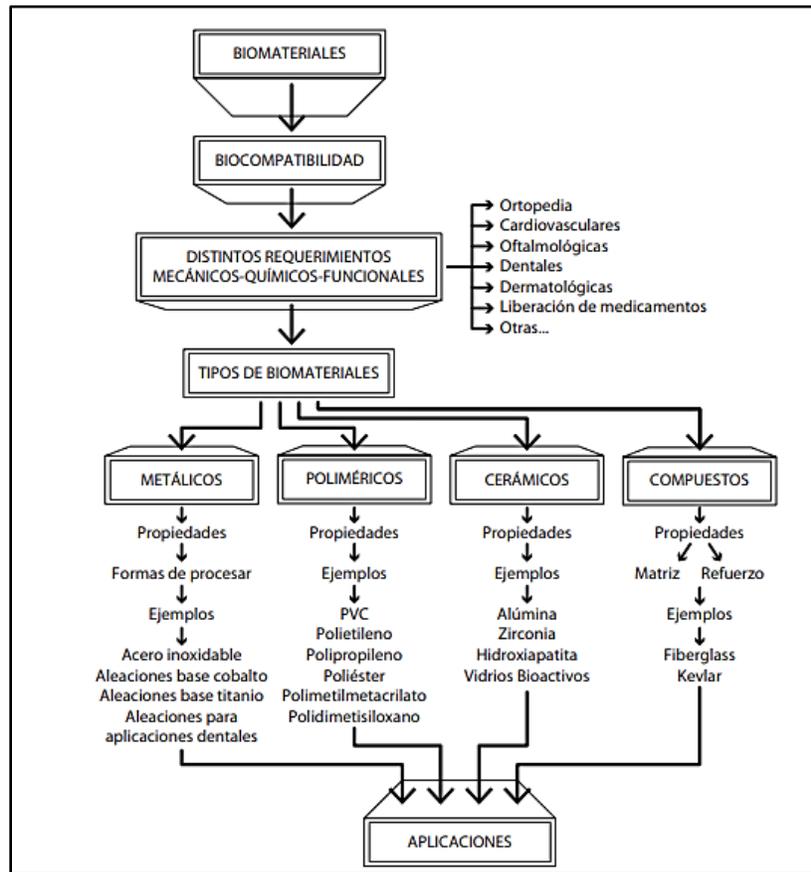


Imagen 4.- Esquema de biomateriales.

3.4 MECANISMOS DE BIOACTIVIDAD.

Ningún material implantado en tejidos vivos es completamente inerte, todos los materiales presentan una respuesta al tejido que los rodea. Sin embargo, no todos los materiales presentan el mismo comportamiento, existen cuatro tipos de respuestas del tejido vivo al material implantado:

- Si el material es tóxico, el tejido circundante muere.
- Si el material es no tóxico y biológicamente inactivo (casi inerte), se forma un tejido fibroso de espesor variable.



- Si el material no es tóxico y biológicamente activo (bioactivo), se forma un enlace interfacial.
- Si el material es no tóxico y degradable, es sustituido por el tejido que circundante.

A través del estudio de la bioactividad de diferentes biocerámicos se ha llegado a la conclusión que el requisito principal, para que el material artificial se enlace al hueso humano es la formación de una capa de carbo-hidroxiapatita, similar a la del hueso humano, en la superficie del material implantado.

3.5 USOS-APLICACIONES.

La razón principal del empleo de biomateriales se encuentra en reemplazar físicamente a un tejido blando o duro, que ha sido dañado o destruido a través de un proceso patológico (enfermedad) o accidental. La aplicación de los biomateriales se puede resumir en tres fases:

1. ESTRUCTURAL.

Implantes hechos con un solo fin. Especificados por físicos usando materiales comunes o de ingeniería, la mayoría de los éxitos fueron accidentales más que planificados, por ejemplo: rellenos de oro, dientes basados en madera, piezas de PMMA, acero, oro, marfil, etc.

2. REEMPLAZO DE TEJIDOS.

En esta etapa de desarrollo implantes desde la ingeniería usando materiales comunes de ingeniería, a través de colaboraciones entre físicos e ingenieros que los construyen a partir de la experiencia previa.



3. INGENIERIA BIOMEDICA.

Son implantes desde la bioingeniería usando materiales diseñados para este fin, instrumentos modificados y que son basados en polímeros. Esta etapa sigue en desarrollo, y algunos ejemplos de esta fase son:

- a) Para reemplazo de partes dañadas, enfermas o faltantes: máquina para diálisis renal, reemplazo de la articulación de la cadera, implantes y prótesis dentales, etc.
- b) Para asistir en cicatrizaciones y curaciones: suturas quirúrgicas, placas y tornillos para fijación de fracturas óseas, etc.
- c) Para mejorar funciones: marcapasos cardíaco, lentes de contacto, etc.
- d) En correcciones estéticas: modificación de labios, pechos, barbilla, etc.
- e) Como ayuda para diagnósticos y tratamientos: catéteres, electrodos específicos, drenajes, etc.

A pesar de que los biomateriales son principalmente utilizados para aplicaciones médicas, también se usa para cultivar células en cultivo, en aparatos para el manejo de proteínas en el laboratorio, en dispositivos para regular la fertilidad en el ganado, en la acuicultura de ostras y posiblemente en un futuro cercano podrán ser utilizados en un “biochip” de silicio celular que esto se podría integrar en las computadoras.



TABLA 2.- APLICACIONES COMUNES Y BIOMATERIALES FRECUENTEMENTE USADOS.

APLICACIÓN	MATERIAL FRECUENTEMENTE EMPLEADO
SISTEMA ÓSEO	
Reemplazo de articulaciones	Aleaciones de titania, acero inoxidable, polietileno
Placas para la fijación de fracturas	Acero inoxidable, aleación cobalto-cromo
Cemento para huesos	Polimetilmetacrilato
Reparación de defectos óseos	Hidroxiapatita
Ligamentos y tendones artificiales	Teflón, Dacrón
Implantes dentales	Titanio, alumina, fosfato de calcio
SISTEMA CARDIOVASCULAR	
Prótesis vasculares	Dacrón, Teflón, poliuretano
Válvulas de corazón	Tejido reprocesado, acero inoxidable, Dacrón
Catéter	Goma de silicona, Teflón, poliuretano
ÓRGANOS	
Corazón artificial	Poliuretano
Placas para reparación de la piel	Materiales compuestos de silicona-colágeno
Riñón artificial (hemodiálisis)	Celulosa, poliacrilonitrilo
Respiradores artificiales	Goma de silicona
SENTIDOS	
Lentes intraculares	Polimetilmetacrilato, goma de siliconas
Lentes de contacto	Silicona-acrilato, hidrogeles

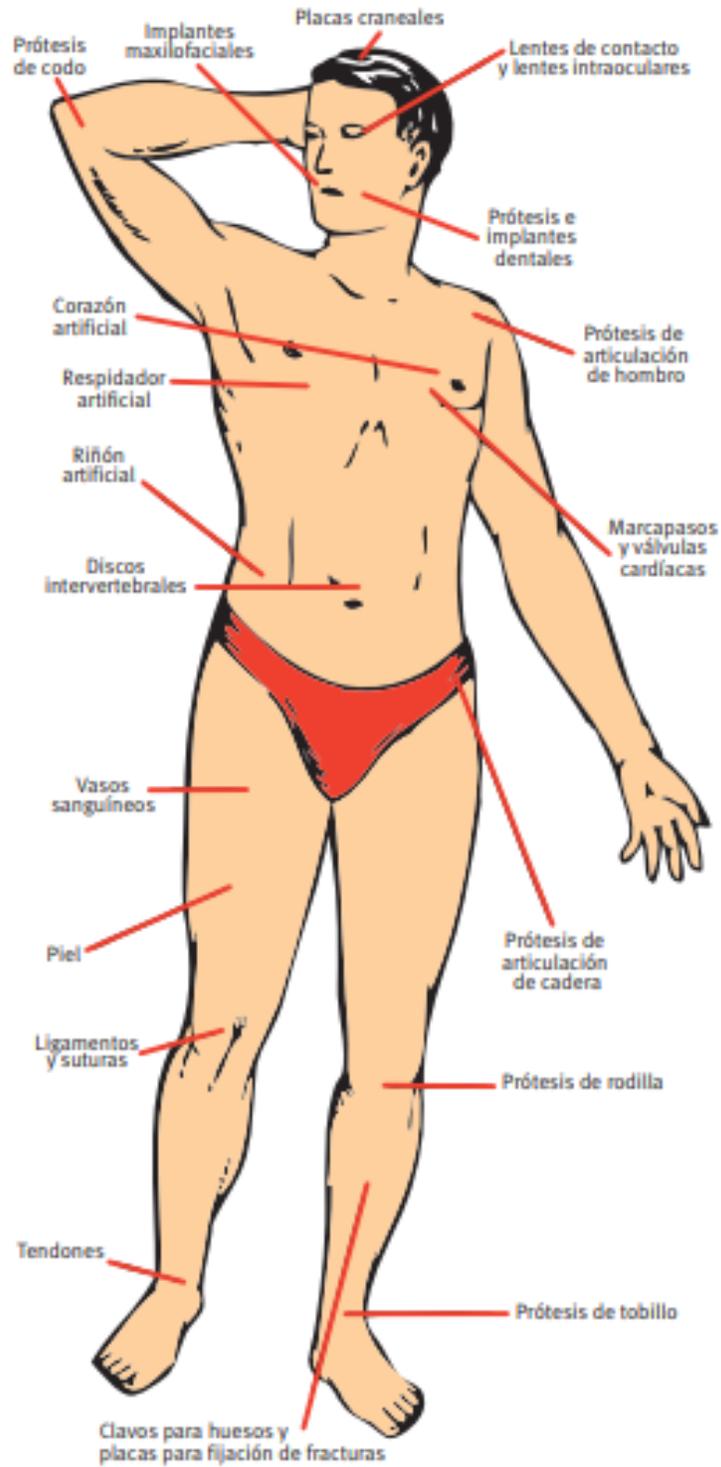


Imagen 5.- Aplicación de biomateriales en la reparación o reemplazo de diversas partes del cuerpo humano.



CAPITULO IV.

FLUIDO CORPORAL SIMULADO



4.1 LIQUIDOS CORPORALES.

Un fluido, como su nombre lo indica, es toda aquella sustancia que puede fluir, así los líquidos y gases son fluidos incluso pueden considerarse como tal los sólidos finamente pulverizados.

El movimiento de los fluidos es difícil de analizar ya que puede presentar un flujo uniforme, flujo irrotacional o flujo no viscoso. El término de flujo uniforme se refiere a que todas las partículas llevan la misma velocidad al pasar por un punto; el flujo irrotacional significa que el fluido no tiene velocidad angular neta, y flujo no viscoso significa que la viscosidad es despreciable; la viscosidad se refiere a una fricción interna en el fluido. (Casado Glz, Ma. Torrico Cabezas, G. Medina Anguita, Ma.)

La cantidad total de líquidos corporales y las cantidades totales de solutos, así como las concentraciones de ambos deben mantenerse en equilibrio para la homeostasis. En el organismo existe un intercambio continuo entre líquidos y solutos con el medio externo; el ingreso de los líquidos debe igualarse con las pérdidas equivalentes de los mismos para evitar que aumente o disminuya el volumen total de los líquidos corporales.

4.2 FLUIDO CORPORAL SIMULADO.

El S.B.F. o Fluido Corporal Simulado es un medio artificial acelular, es decir, que es un medio sencillo que no requiere la adición de nutrientes que permite soportar el crecimiento de células.



De otra forma también podríamos mencionar que es una solución que no contiene proteínas ni células y que está compuesta por diferentes sales que simulan la concentración y pH del plasma humano y por consiguiente la formación de apatita en la superficie de un material en SBF es útil para predecir la bioactividad en hueso in vivo del material, no sólo cualitativamente sino también cuantitativamente. Este método puede ayudar en el desarrollo eficiente de nuevos tipos de materiales bioactivos.

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.

TABLA 3.- CONCENTRACIÓN NOMINAL DE IONES SBF EN COMPARACIÓN CON LA DEL PLASMA SANGUÍNEO HUMANO.

Ion	Plasma sanguíneo (mM)	SBF
Na⁺	142.0	142.0
K⁺	5.0	5.0
Mg²⁺	1.5	1.5
Ca²⁺	2.5	2.5
Cr	103.0	147.8
HCO³⁺	27.0	4.2
HPO₄²⁻	1.0	1.0
SO₄²⁻	0.5	0.5
Ph	7.2 – 7.4	7.40



4.3 SINTESIS POR VARIOS METODOS.

El primer plasma acelular simulado o líquido corporal simulado (S.B.F.) fue diseñado por Earle.

Posteriormente, Hanks desarrolló una solución salina equilibrada (SSBH), que contiene una concentración de carbonatos muy parecida a la del plasma y una relación Ca/P de 1.76. Ésta se considera antecesora del actual fluido corporal simulado desarrollado por Kokubo, aunque éste presenta una relación Ca/P de 2.5. Salvo la solución salina de Hanks, en el resto se debe conseguir un pH de 7.4 y para ello se utilizan sistemas tampón.

Según T. Kokubo en el año 1991, propuso que la formación de una capa de apatita puede ser reproducida en un fluido corporal simulado (S.B.F. – Simulated Body Fluid) que contiene concentraciones de iones casi iguales a las del plasma sanguíneo humano.

Esto significa que la bioactividad de un material puede ser predicha por medio de la formación de apatita en su superficie cuando se lo sumerge en SBF. En su descripción convencional (cS.B.F.) del plasma simulado empleaba disoluciones tampón de TRIS y HCl para regular el pH.

La variante de S.B.F. inicialmente elaborada por Kokubo se caracterizaba por imitar las condiciones en que se produce el proceso de regeneración ósea (temperaturas entre 36,5°C y 37°C y pH de 7,4), pero en el año 2003 Kokubo revisó la composición (S.B.F.) y sustituyó la disolución tampón por HEPES y NaOH. La razón fue que se ha comprobado que el TRIS forma complejos con Ca^{2+} que influye desfavorablemente en la deposición de hidroxiapatita.



Desde entonces, la bioactividad de muchos tipos de materiales ha sido evaluada por medio de su inmersión en S.B.F. 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.

Podríamos concluir 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 necesarios. De este modo pueden desarrollar nuevos materiales bioactivos de manera más efectiva y económica.

4.4 PREPARACIÓN DEL FLUIDO CORPORAL SIMULADO (S.B.F.).

Para la preparación del Fluido Corporal Simulado (S.B.F.) se utilizó el protocolo publicado por T. Kokubo y colaboradores, cuyos pasos 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 materiales que se deben incluirse son los siguientes:
 - ✓ 1 Agitador magnético.
 - ✓ 1 Parrilla de calentamiento con agitación
 - ✓ 1 Soporte universal



- ✓ 3 Vidrios de Reloj
- ✓ 1 Recipiente de plástico de 1000 ml
- ✓ 1 Matraz aforado de vidrio de 500 ml
- ✓ 1 Espátula
- ✓ 1 Termómetro
- ✓ 1 Medidor de pH

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 y esperando que cada reactivo haya sido completamente disuelto antes de agregar el siguiente. Excepto el TRIS ya que este se va agregando lentamente y el HCl ayudara a mantener el pH de la solución.



TABLA 4.- LISTA DE REACTIVOS CON SUS RESPECTIVAS CANTIDADES Y PUREZA PARA LA PREPARACIÓN DE S.B.F.

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

- Se introduce el recipiente de plástico, con todos los reactivos disueltos, dentro de un baño térmico a 36.5 -37°C y se ajusta el pH a 7.4, mediante la adición de 1M HCl, agitando mediante un agitador magnético.
- 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.
- Se traspa la solución a la botella de plástico de 1000 ml tapándola. Se mantiene refrigerada la solución a 36.5 – 37 °C.

Esta solución es estable hasta 30 días, 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.



CAPITULO V.

C A R A C T E R I Z A C I Ó N D E M A T E R I A L E S B I O A C T I V O S



5.1 TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

La caracterización de un material mediante distintos métodos, tiene como finalidad conocer cuali y cuantitativamente cómo está constituido dicho material ya sea en sus propiedades químicas, físicas o mecánicas.

Las principales técnicas que se aplican a los biomateriales son:

- Espectroscopia de Ultravioleta Visible (UV-Vis)
- Espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FT-IR)

5.2 ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-VIS).

Con fines analíticos, se han desarrollado las técnicas experimentales para el estudio de los espectros de absorción con los que resultan las ramas: espectroscopia de absorción atómica (visible y ultravioleta) denominada también espectrofotometría atómica.

La espectroscopia es una extensa rama de las Ciencias Físicas y Químicas, que se ocupa del estudio de los espectros. Este estudio es muy amplio y comprende desde los diversos métodos para la obtención de espectros, su medida y aplicaciones químicas, principalmente el tipo analítico, que constituye lo que a veces se llama espectro química.

La palabra espectro tiene varios significados ligeramente diferentes. Un espectro puede definirse como una representación gráfica (o fotografía) de la distribución de intensidad de la radiación electromagnética, emitida o absorbida por una muestra de sustancia, en función de la longitud de onda (o frecuencia) de dicha radiación.

Constan de dos tipos de espectros:

- Espectros de emisión: Se obtienen excitando adecuadamente una muestra de sustancia, para que emita radiación electromagnética, cuya intensidad se registra en función de su longitud de onda o de su frecuencia mediante un espectrógrafo.
- Espectro de absorción: Se ilumina una muestra de sustancia (en forma de capa) con radiación continua, como la emitida, por ejemplo, por un filamento incandescente, analizado, mediante un espectrógrafo.

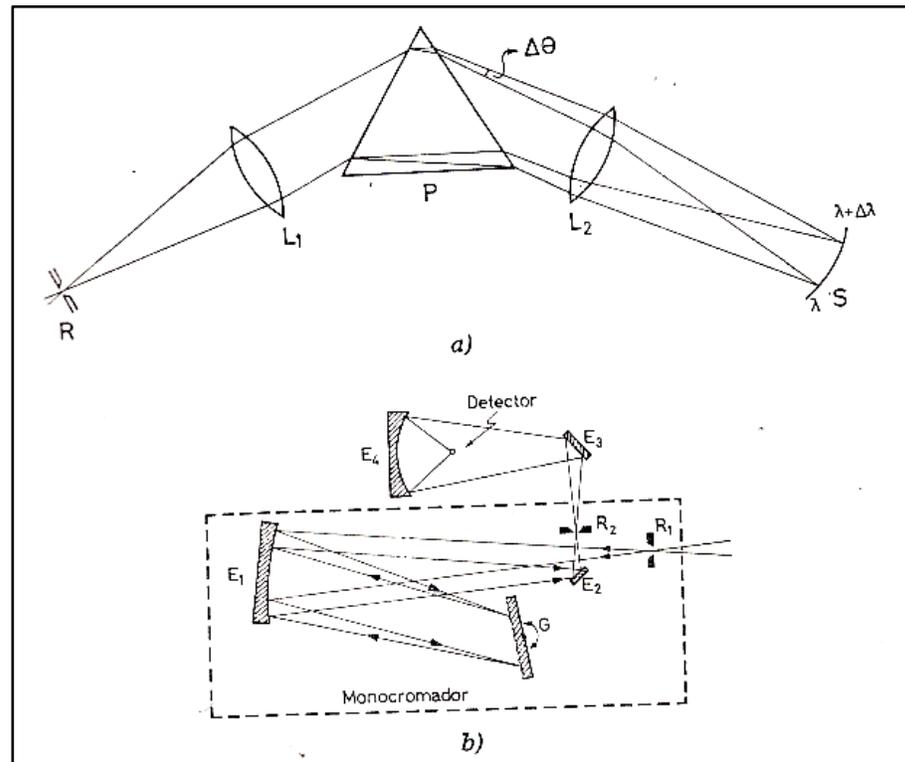


Imagen 6.- a) Esquema de un espectroscopio: R rendija de entrada; L₁ lente colimadora; P primas; L₂ lente de cámara; S superficie focal. b) Diagrama esquemático de un espectrómetro de red: Este modelo emplea una red de reflexión plana, en montaje de Littrow. R₁ rendija de entrada; E₁ espejo paraboloide; G red de difracción; E₂ y E₃ espejos planos; E₄ espejo elipsoidal.



En la región o mejor dicho en los espectros atómicos ultravioleta y visible se estudian y se obtienen también mediante un adecuado tratamiento térmico que convierte los componentes de una muestra en átomos o iones elementales gaseosos, esto principalmente con fines analíticos, la emisión, absorción o los espectros moleculares de fluorescencia y de fosforescencia de la mezcla gaseosa resultante sirve para la determinación cualitativa y cuantitativa de cada uno o varios de los elementos presentes en la muestra.

Un espectro ultravioleta-visible es esencialmente un gráfico de absorbancia de luz frente a una longitud de onda en el rango del ultravioleta o la luz visible. Este espectro puede ser producido directamente con los espectrofotómetros más sofisticados, o bien pueden registrarse los datos de una sola longitud de onda con los instrumentos más simples. La longitud de onda se representa con el símbolo λ . Del mismo modo, para una determinada sustancia, puede hacerse un gráfico estándar del coeficiente de extinción (ϵ) frente a la longitud de onda (λ). Este gráfico estándar sería efectivamente "la concentración corregida" y, por tanto, independiente de la concentración. Para una sustancia determinada, la longitud de onda en la cual se produce el máximo de absorbancia en el espectro se llama λ máx., y se pronuncia "lambda-máx."

Las longitudes de onda de los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlace en una determinada molécula, y son valiosos para determinar los grupos funcionales dentro de la molécula. La absorción UV-Vis no es, sin embargo, una prueba específica para ningún compuesto determinado.

La naturaleza del disolvente, el pH de la solución, la temperatura, la concentración de electrolitos, y la presencia de sustancias interferentes pueden influir en los espectros de absorción de los compuestos, así como las variaciones en la anchura de la hendidura (ancho de banda efectivo) en el espectrofotómetro.

La espectroscopia UV-Vis está basada en el proceso de absorción de la radiación ultravioleta-visible (radiación con longitud de onda comprendida entre los 160 y 780 nm) por una molécula.

Se utiliza para la identificación de los grupos funcionales presentes en una molécula. Las bandas que aparecen en un espectro UV-Vis son anchas debido a la superposición de transiciones vibracionales y electrónicas.

Por ejemplo las líneas estrechas son muy convenientes tanto para el trabajo en emisión como en absorción, dado que así se reducen las posibles interferencias por el solapamiento de espectros. Sin embargo distintos fenómenos provocan un ensanchamiento de la línea, por ello las líneas atómicas tienen unas anchuras finitas tal como se indica en la Imagen 7.

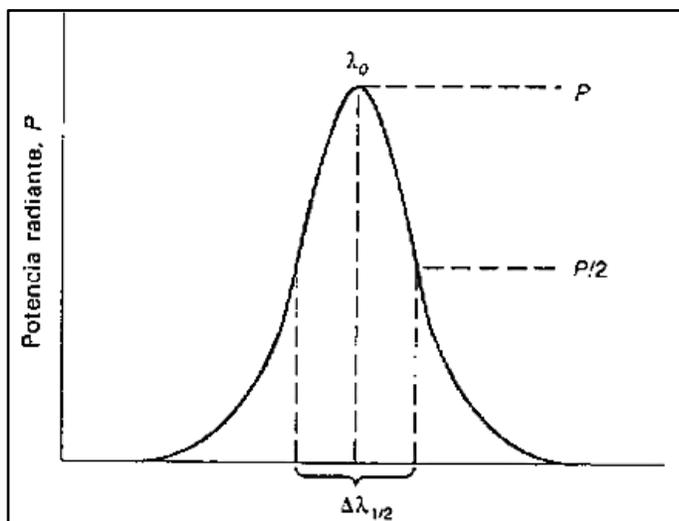


Imagen 7.- Perfil de una línea atómica mostrando la definición de la anchura de línea efectiva $\Delta\lambda_{1/2}$.

(D.A. Skoog, J.J. Leary)



El ensanchamiento se debe a cuatro causas que incluyen:

- Ensanchamiento de línea por el efecto de incertidumbre.

Las líneas espectrales siempre tienen una anchura finita porque los tiempos de vida de uno o de ambos estados de transición son también finitos, lo que conlleva incertidumbre en los tiempos de transición y un ensanchamiento de la línea como una consecuencia del principio de incertidumbre. Es decir, si los tiempos de vida de los dos estados se aproximaran a infinito, entonces el ancho de la línea atómica resultante de la transición entre los dos estados se aproximara a cero. Ahora bien, mientras que el tiempo de vida de un electrón en el estado fundamental se aproxima a infinito, los tiempos de vida en sus estados excitados son por lo general breves, siendo típicamente del orden de 10^{-7} a 10^{-8} s.

- Ensanchamiento por efecto Doppler.

La longitud de onda de la radiación emitida o absorbida por un átomo, que se mueve rápidamente, disminuye si el movimiento es hacia un detector y aumenta si el átomo se aleja del mismo. Este fenómeno se conoce como el desplazamiento Doppler y no sólo se observa con la radiación electromagnética sino también como las ondas de sonido.

La magnitud del desplazamiento Doppler aumenta con la velocidad a la que las especies que absorben o emiten se aproximan o se alejan del detector. El movimiento de los átomos en un medio calorífico, tal como una llama, tiene lugar en todas direcciones.



Los átomos individuales presentan una distribución de velocidades de Maxwell-Boltzman, en la que la velocidad promedio de una especie atómica particular aumenta con la raíz cuadrada de la temperatura en kelvins.

El máximo desplazamiento Doppler lo presentan aquellos átomos que se mueven con las velocidades más altas y en línea recta acercándose o alejándose del detector, en cambio, los átomos que se mueven en una dirección perpendicular al camino hacia el detector no experimentan ningún desplazamiento.

En función de la velocidad y dirección del movimiento de los átomos individuales se producen desplazamientos intermedios. De esta forma, llega al detector una distribución de longitudes de onda aproximadamente simétrica, con el máximo que corresponde a un desplazamiento de Doppler cero.

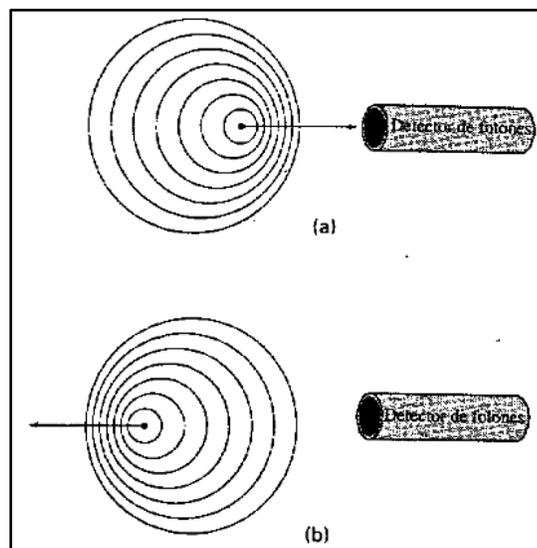


Imagen 8.- Causa del ensanchamiento Doppler.

(a) Átomo que se mueve en el mismo sentido que la radiación y que encuentra, por tanto, crestas de onda más a menudo, por ello absorbe radiación que en realidad es de menor frecuencia. (b) Átomo que se mueve en sentido contrario a la radiación y que encuentra, por tanto, menos crestas de onda, en consecuencia absorbe radiación que realmente es de mayor frecuencia.



- Ensanchamiento por efecto de presión debida a las colisiones entre átomos del mismo tipo y con átomos extraños.

Se produce por las colisiones con otros átomos, que emiten o que absorben, con otros átomos o iones presentes en el medio calorífico. Estas colisiones provocan pequeños cambios en los niveles de energía del estado fundamental y, por tanto, se origina una dispersión de las longitudes de onda emitidas o absorbidas.

El ensanchamiento se produce fundamentalmente como consecuencia de las colisiones entre los átomos que emiten y los otros del mismo tipo. En las lámparas de mercurio y xenón de alta presión, el ensanchamiento de presión es tan grande que se produce una radiación continua en toda la región ultravioleta y visible

Las técnicas analíticas UV-Visible han recibido gran aceptación debida, entre otras a las siguientes razones:

1. Amplio campo de aplicación: Como ya se ha mencionado, las técnicas espectroscópicas UV-Vis, son ampliamente empleadas ya que son muchas las especies que son activas en el Visible, y muchas más las que con un tratamiento adecuado son capaces de formar especies coloridas. Lo mismo puede decirse de la espectroscopia UV.
2. Selectividad adecuada: Aunque no es muy común si es posible tener interferencias en UV-Visible. Cuando esto ocurre, es posible emplear los métodos para análisis de multicomponentes. Otra alternativa es aislar el analito de la interferencia, o separa la interferencia misma.



3. Buena Exactitud y Precisión: En estas técnicas espectroscópicas es normal tener errores relativos del 1 al 3 %, por lo cual se puede considerar que se tendrán resultados analíticos con un mínimo de incertidumbre si se procede en la forma correcta.
4. Facilidad y Conveniencia: Aunque existen instrumentos altamente sofisticados acoplados a computadoras y con sistemas ópticos y electrónicos de alta precisión, es posible obtener resultados muy aceptables para análisis de rutina, con instrumentos o espectrofotómetros de los más sencillos en el mercado, a un costo muy accesible.

5.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

La espectroscopia infrarroja tiene casi 125 años de existencia. El primer espectro de vibraciones moleculares fue observado en 1881 por Abney y Festing, quienes prepararon emulsiones fotográficas sensibles al infrarrojo cercano y fotografiaron el espectro de absorción de 48 líquidos orgánicos. Encontraron bandas características en estos espectros, las cuales asociaron con la presencia de hidrógeno en las moléculas estudiadas.

En 1892, Julius (B. Schrader) obtuvo el espectro infrarrojo de 20 compuestos orgánicos, encontrando que todos los compuestos que contienen metilo (CH_3) exhiben una banda de absorción de $3.45 \mu\text{m}$ y llegó a la conclusión de que la absorción de ‘ondas caloríficas’ se debe a movimientos intramoleculares; en otras palabras, la estructura interna de la molécula determina el tipo de absorción.



También encontró que el efecto no es ‘aditivo’; es decir, que no se puede predecir el espectro de absorción de un compuesto a partir del conocimiento de los espectros de los átomos constituyentes. La espectroscopia infrarroja es una herramienta valiosa para el estudio estructural de materiales y se aplica básicamente en la caracterización cualitativa, dadas las dificultades que entraña el análisis cuantitativo.

Podríamos decir que la espectroscopia IR es el método por el cual se estudia la absorción o emisión de energía radiante originada por la interacción entre la radiación electromagnética y el material en estudio.

Los espectrómetros infrarrojos son una de las herramientas más importantes para observar espectros vibracionales. Las características más relevantes de esta espectroscopia 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 infrarrojos sin alteración de la muestra, lo que constituye a esta espectroscopia como una herramienta de análisis no destructiva.

7. El tiempo necesario para obtener y almacenar un espectro infrarrojo es del orden de minutos.

La IR se basa en que las moléculas tienen la posibilidad de rotar y vibrar a distintas frecuencias (modos normales vibracionales). O sea que, una molécula puede absorber la energía de fotones en el rango energético de IR en el caso en que exista una diferencia en el momento bipolar de la molécula mientras ocurre un movimiento vibracional rotacional y cuando la frecuencia asociada con la radiación resuena con el movimiento vibracional.

Los componentes de los enlaces químicos tienen movimientos vibracionales con frecuencias naturales dentro del rango de frecuencias del infrarrojo.

Un espectrómetro infrarrojo funciona con una pequeña muestra que es colocada en una celda infrarroja, donde es sometida a una fuente de luz infrarroja, la cual hace un barrido desde las longitudes de onda de 10 cm^{-1} hasta 12500 cm^{-1} .



TABLA 5.- LONGITUD DE ONDA PARA DISTINTOS RANGOS EN EL INFRARROJO.

Infrarrojo	cm⁻¹
Lejano	10 a 650
Medio (IR)	650 a 4000
Próximo	4000 a 12500

La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra es medida en cada número de onda, lo que permite que la cantidad de luz absorbida por la muestra sea calculada por la diferencia entre la intensidad de la luz antes y después de pasar por la celda de muestra.

Existen modos vibracionales que inducen oscilaciones que pueden entrar en resonancia con un haz de IR. Esto produce un intercambio de energía entre el haz y las moléculas constituyentes. Existe un comportamiento característico para un enlace con un tipo atómico, un entorno químico y una concentración de enlaces determinadas.

Se puede decir entonces, que en un espectro infrarrojo se pueden manifestar bandas asociadas a prácticamente todos los compuestos moleculares.

Cada una de estas bandas correspondería a un movimiento de vibración de uno de los enlaces dentro de la molécula. Se sostiene entonces que el conjunto constituye la huella dactilar del compuesto. Cada compuesto tendrá entonces un comportamiento particular frente a un haz de infrarrojos, en esto se basa la eficacia de la IR.

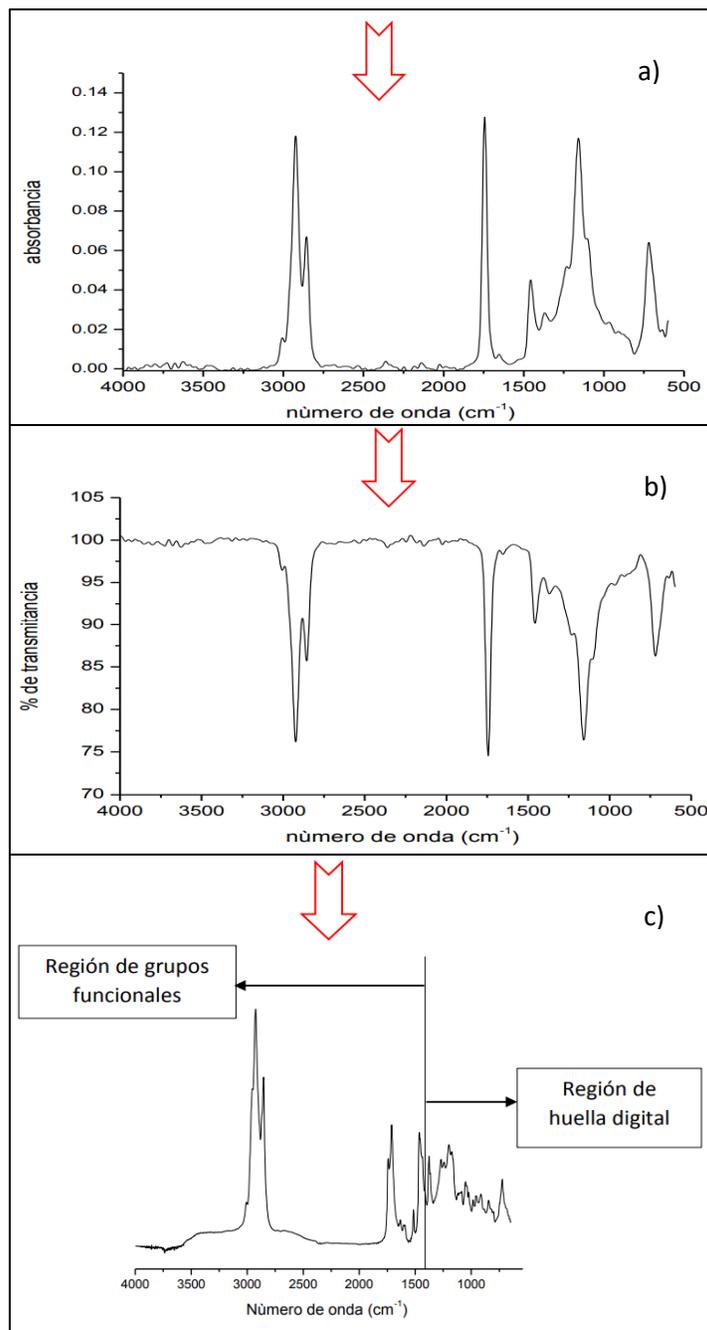


Imagen 9.- a) Gráfica de un espectro de infrarrojo en absorbancia
b) Gráfica de un espectro de infrarrojo en transmitancia
c) Distribución de una gráfica de infrarrojo

Cuando se hace un análisis IR se mide la intensidad del haz antes (I_0) y después (I) de que interaccione con la muestra. El resultado se expresa en función de la frecuencia de la luz incidente. Para estudiar las frecuencias se utiliza el modelo del Oscilador Armónico Simple (OAS) basado en la Ley de Hooke. La molécula será considerada como las dos masas (m_1 y m_2) que están unidas por un resorte de constante K .

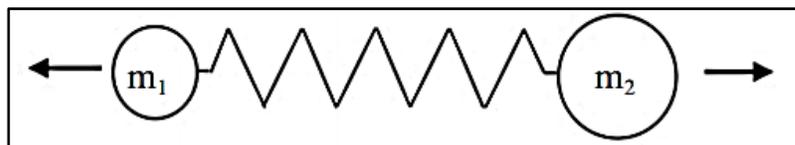


Imagen 10.- Esquema de oscilador armónico aplicado al análisis de frecuencias de las moléculas.

En la Imagen 10 se encuentran representados dos estados estacionarios m y n de una molécula; para nuestros propósitos supondremos que estos estados son vibracionales.

A continuación se describen tres procesos que pueden ocurrir cuando este sistema de dos estados es perturbado por radiación de frecuencia ν correspondiente a la energía ΔE , en donde estos procesos son:

- a) Absorción: La molécula M absorbe un cuanto de luz y es excitada del estado m al n .

$$E_m + h\nu \rightarrow E_n$$

- b) Emisión espontánea: La molécula en el estado n emite espontáneamente un cuanto de radiación.

$$E_n \rightarrow E_m + h\nu$$

- c) Emisión inducida: Este es un proceso de emisión diferente al anterior. En este caso se requiere de un cuanto de frecuencia ν para inducir un cambio de estado n al m .



$$E_n + h\nu \rightarrow E_m + 2h\nu$$

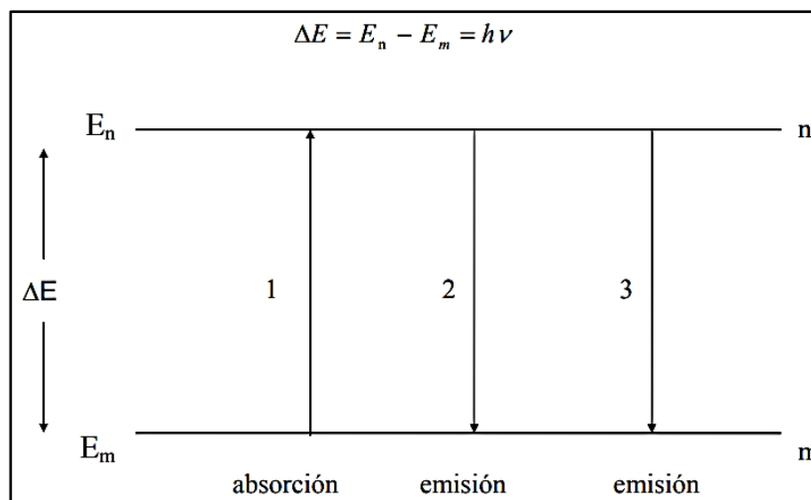


Imagen 11.- Absorción y emisión entre dos estados m y n .

Los picos que aparecen en un espectrograma jamás son infinitamente delgados, aún si pudiéramos disponer de un espectrómetro con una resolución perfecta. A continuación se considerarán tres factores que contribuyen al ensanchamiento de los picos, así como a su forma.

- Ensanchamiento natural

Si el estado n de la Imagen 11 se encuentra sobrepoblado, entonces las moléculas excitadas decaerán al estado m hasta que se alcance nuevamente la distribución de Boltzman. El proceso de decaimiento puede ser descrito, a primer orden, como:

$$-\frac{dN_n}{dt} = kN_n$$

en donde k es la constante de cambio de primer orden y



$$\frac{1}{k} = \tau$$

τ es el tiempo necesario para que N_n decaiga a $1/e$ de su valor inicial (τ es la vida media del estado n)

El principio de incertidumbre de Heisenberg,

$$\tau \Delta E \approx \hbar;$$

relaciona la vida media del estado n con la energía. Esta ecuación muestra que el estado n tendría una energía exacta sólo si τ fuera infinita, pero, ya que esto nunca sucede, los niveles de energía abarcan una banda, resultando en un ensanchamiento (del orden de \hbar/τ) del pico observado en el espectrograma.

- Ensanchamiento Doppler.

La frecuencia de radiación emitida por una molécula depende de la velocidad de ésta relativa al detector. Si un átomo o molécula se están acercando con una velocidad V_a , entonces la frecuencia ν_a a la cual se observa la transición está relacionada con la frecuencia ν que se observaría si la molécula estuviera en reposo de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\nu_a = \nu \left(1 - \frac{V_a}{c}\right)^{-1}$$

en donde c es la velocidad de la luz. De acuerdo a la distribución de Maxwell existe una dispersión en los valores de V_a y en consecuencia un ensanchamiento en los picos observados.



Cuando la distribución de las velocidades moleculares es de Maxwell-Boltzman, este ensanchamiento está dado por la siguiente ecuación:

$$\Delta v = \frac{v}{c} \left(\frac{2kT \ln 2}{m} \right)^{1/2}$$

en donde m es la masa del átomo o molécula. Este ensanchamiento se manifiesta en el espectrograma en la forma de una curva gaussiana.

- Ensanchamiento por presión.

Cuando existen colisiones entre átomos o moléculas que se encuentran en la fase gaseosa existe un intercambio de energía, el cual tiene como consecuencia un ensanchamiento en los niveles de energía. Si τ es el tiempo de recorrido libre entre colisiones y por cada colisión hay una transición entre dos estados, entonces habrá un ensanchamiento Δv de la transición correspondiente a

$$\Delta v = (2\pi\tau)^{-1}$$

esta última ecuación se deriva a partir del principio de incertidumbre expresado en la ecuación.

Existen dos tipos de espectrómetros infrarrojos, los dispersivos y los de transformada de Fourier. A continuación se hará la descripción de este último, ya que éste es el tipo de aparato del que dispone el Laboratorio. Un espectrómetro por transformada de Fourier consta de tres elementos básicos: una fuente luminosa, un interferómetro de Michelson y un detector.

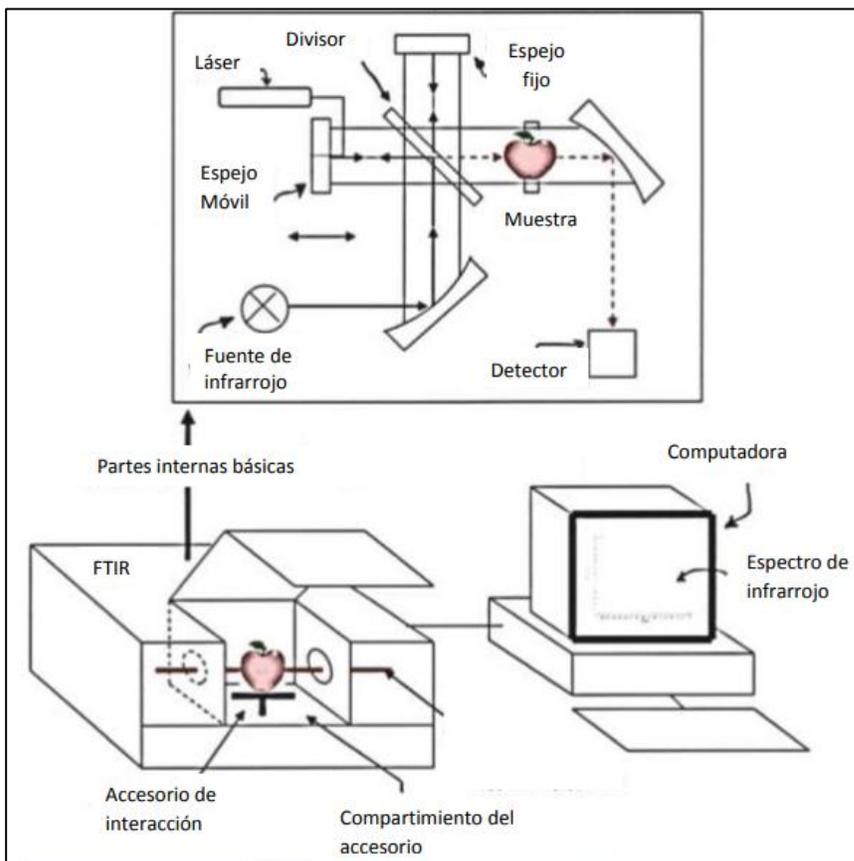


Imagen 12.- Diagrama de un espectrómetro por transformada de Fourier.

Su funcionamiento es el siguiente: un haz colimado, proveniente de una fuente que emite en toda la región infrarroja, incide sobre un divisor de haz. El haz incidente se divide en dos haces perpendiculares de igual energía, uno de los cuales incide sobre el espejo móvil y el otro sobre el espejo fijo.

Los haces son reflejados por ambos espejos y se recombinan al llegar al divisor de haz. Esto da lugar a una interferencia, la cual puede ser constructiva o destructiva dependiendo de la posición relativa del espejo móvil con respecto del espejo fijo.



El haz resultante pasa a través de la muestra, en donde sucede una absorción selectiva de longitudes de onda y, finalmente, llega al detector. Inicialmente el espejo móvil se encontrará en la posición en la que la diferencia de camino óptico de los dos haces es cero.

La información recabada por el detector se utiliza para obtener el interferograma, el cual es digitalizado. Una computadora desarrolla el cálculo aproximado de la transformada de Fourier del interferograma, debido a que después de digitalizar la información ya no se puede trabajar con variables continuas. Es decir, la distancia x y la frecuencia ν pasan a ser variables discretas $n\Delta x$ y $k\Delta \nu$

Los espectrómetros por transformada de Fourier poseen ciertas ventajas con respecto a los espectrómetros dispersivos:

a) El tiempo requerido para obtener un espectrograma es muy corto comparado con los espectrómetros dispersivos. La señal del interferograma se conoce como señal “multiplex” porque el detector hace una lectura de todas las frecuencias de manera simultánea.

Como resultado de esto se pueden lograr espectrogramas, de una resolución aceptable, en tiempos del orden de segundos; mientras que los espectrómetros dispersivos requieren de diez a quince minutos.

b) No se necesitan rendijas que limitan la cantidad de energía que llega al detector. En los espectrómetros dispersivos éstas son necesarias para dar mayor resolución. Así que, en los espectrómetros por transformada de Fourier, llega al detector una cantidad mayor de radiación, lo cual resulta en una mayor sensibilidad del mismo.



c) La muestra no se encuentra inmediatamente después de la fuente, por lo cual se calienta mucho menos que en los espectrómetros de dispersión.

d) En el espectrograma no aparecen las contribuciones por emisión de la muestra. En un espectrómetro por transformada de Fourier, el detector responde a las frecuencias que son moduladas al pasar por el interferómetro. La muestra, casi siempre, se encuentra después del interferómetro y antes del detector. Por lo tanto, la radiación que podría ser emitida por la muestra no es modulada y, en consecuencia, no es detectada. Como resultado, no aparecen bandas de emisión en el espectrograma. Tampoco se detecta luz parásita, de tal forma que no es necesario trabajar con condiciones de iluminación especiales.

Cabe destacar que se utiliza ampliamente tanto en la industria como en la investigación científica, porque es una técnica rápida y fiable para medidas, control de calidad y análisis dinámicos y así se puede llegar a identificar materiales orgánicos, como polímeros.



CAPITULO VI.

SINTESIS DE SISTEMAS BIOACTIVOS MAS COMUNES ($\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$ – Al_2O_3) 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.

La síntesis del Fluido Corporal Simulado (S.B.F) se realizó a una temperatura de 36.5°C.

Para la síntesis del Sol Stock y Sol A2, la temperatura de trabajo es de 60°C.

En la obtención de los sistemas mixtos inorgánicos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con la incorporación de Acetilacetona como agente quelante, la temperatura y presión empleadas fueron ambientales.

La relación molar aplicada a estos sistemas fueron $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (90% -10%) mol y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (90% -10%) mol.

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, así como la comprobación de la Bioactividad se realizó en las mismas condiciones de presión y temperatura.



6.2 MATERIALES.

- a) Para la síntesis de la solución de Sol Stock y Sol A2, así como para los sistemas mixtos inorgánicos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, el material de vidriería, metal y plástico empleado fue el que se enumera a continuación:

TABLA 6.- MATERIALES PARA LA PREPARACIÓN DE SOL STOCK Y SOL A₂ Y DE LOS SISTEMAS MIXTOS INORGÁNICOS DE $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ Y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

MATERIALES UTILIZADOS EN LA SINTESIS	
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 7.- MATERIALES PARA LA PREPARACIÓN DE S.B.F.

MATERIALES UTILIZADOS EN LA SINTESIS DEL S.B.F.	
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 8.- EQUIPOS PARA LA PREPARACIÓN DE SOL A₂ Y SISTEMAS INORGÁNICOS E HÍBRIDOS DE SiO₂-ZrO₂-Al₂O₃.

EQUIPO ELÉCTRICO UTILIZADO EN LA SINTESIS
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 QUIMICOS.

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

TABLA 9.- 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.)
Acido Clorhídrico: HCl a 1 M.	0.00019 (Rel. Mol.)
Caolín: (Al₂ Si₂O₅(OH)₄)	3 gr
Agua Destilada:H₂O	9.72 ml
Acido Clorhídrico: HCl a 1.	4.5 ml



Fotografía 1.- Reactivos Químicos empleados en la Síntesis de Sol Stock y Sol A₂.



- a) Para la síntesis de los sistemas mixtos inorgánicos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, los reactivos empleados fueron:

TABLA 10.- REACTIVOS PARA LA PREPARACIÓN DEL SISTEMA MIXTO INORGÁNICO DE $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

REACTIVO	CANTIDAD
Acetilacetona acaH ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$)	0.58 ml
Etanol Anhidro ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)	16 ml
Propoxido de Titanio $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$	0.3969 ml
Tributoxido de Aluminio (95%)	0.2783 ml

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

TABLA 11.- REACTIVOS CON SUS RESPECTIVAS PUREZAS PARA LA PREPARACIÓN DE S.B.F.

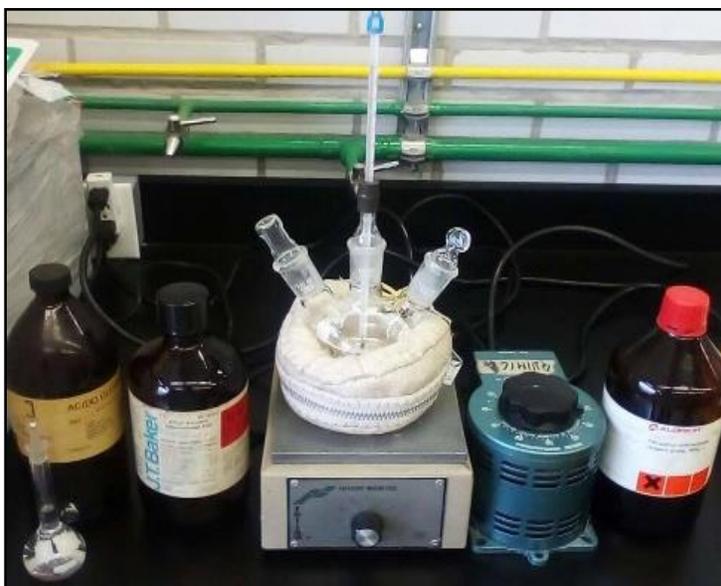
REACTIVOS	PUREZA (%)
<i>NaCl</i>	>99.5
<i>NaHCO₃</i>	>99.5
<i>KCl</i>	>99.5
<i>K₂HPO₄·3H₂O</i>	>99.0
<i>MgCl₂·6H₂O</i>	>98.0
1.0M HCl	-----
<i>CaCl₂</i>	>95.0
<i>Na₂SO₄</i>	>99.0
TRIS	>99.9
1.0M HCl	-----

Para los estudios de caracterización se requirió de Etanol Anhidro (EtOH: C_2H_6O), para el correspondiente análisis en los equipos de caracterización de Ultravioleta Visible (UV-Vis) e Infrarrojos por Transformada de Fourier (FT-IR).

6.4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

6.4.1 SINTESIS DE SOL STOCK Y SOL A2.

Con respecto a los cálculos realizados y en base a la estequiometria de las reacciones presentes en el proceso de obtención de los sistemas mixtos, en un Matraz de tres bocas se hicieron reaccionar el precursor inicial Tetraetoxisilano (TEOS: $SiC_8H_{20}O_4$), con los de disolventes de Etanol (EtOH: C_2H_6O) y Agua desionizada (H_2O), y una solución de Ácido Clorhídrico (HCl) a una concentración 1M la cual actúa como catalizador del proceso, y cuya relación molar de cada uno de los componentes fue de 0.2691: 1.031: 0.2611: 0.00019, respectivamente.



Fotografía 2.- Reacción de los precursores para la obtención de Sol A2.

Inicialmente se llevó la mezcla a una temperatura de 60°C y la cual se mantuvo constante y en agitación durante $1\frac{1}{2}$ hora obteniendo así el Sol Stock.

Una vez llegado el tiempo de reacción, la mezcla fue hidrolizada agregando una cantidad adicional de Agua desionizada (H_2O) y solución de Ácido Clorhídrico (HCl) de acuerdo a la estequiometria, dejando nuevamente la agitación durante el periodo de 1 hora y esperando al enfriamiento total de la mezcla.



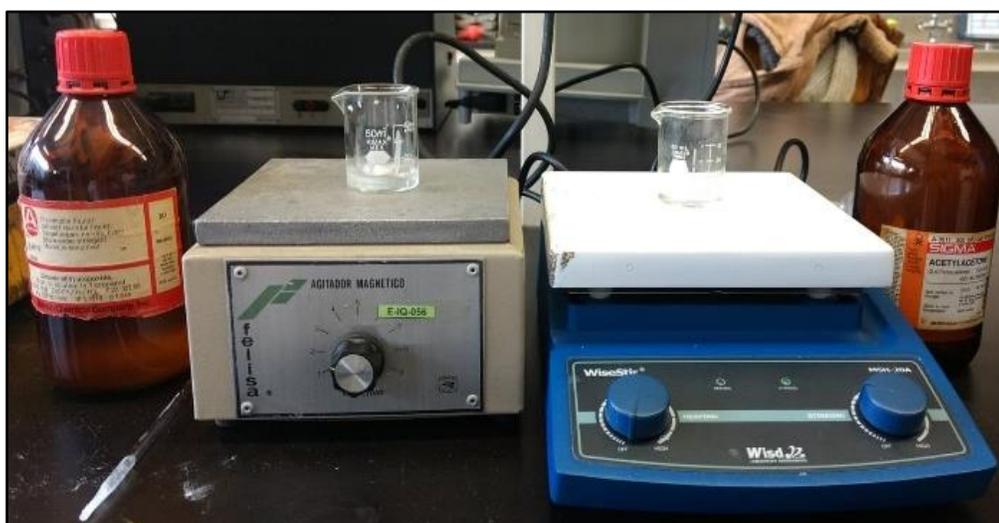
Fotografía 3.- Filtrado de la Solución y Obtención de Sol A2.

A la solución sintetizada se le agregaron 3 gr de Caolín ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), interrumpiendo la agitación en la solución y dejando esta en digestión durante 20 minutos efectivos, observando el enturbiamiento de la mezcla debido al polvo opaco, para lo cual se procedió a filtrar la solución con la ayuda de un embudo, obteniendo finalmente el Sol A2.

6.4.2 SINTESIS DEL SOL MIXTO DE $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ Y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (INORGANICO).

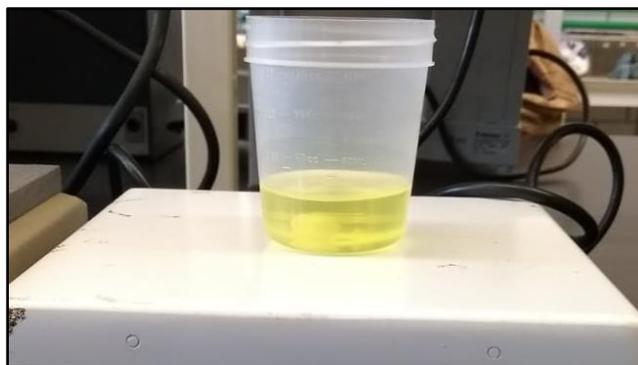
En un Vaso de Precipitados se hicieron reaccionar 5 ml de Etanol Anhidro (EtOH : $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) con el precursor de Titanio $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ -(Mezcla I). Se dejó en agitación durante 20 minutos.

En un segundo Vaso de Precipitados se hicieron reaccionar 3 ml de Etanol Anhidro (EtOH : $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) con el agente quelante Acetilacetona ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$)-(Mezcla II). Se dejó en agitación durante 20 minutos.



Fotografía 4.- Sistema de reacción de la Mezcla I y II para la Obtención de Sistema Mixto Inorgánico.

Se hicieron reaccionar la mezcla I y II, dejando en agitación 20 minutos más, para la obtención de la Mezcla III, notando un cambio de coloración de transparente a amarillo.



Fotografía 5.- Incorporación de Sol A2 a la Mezcla.

Pasado el tiempo de reacción, fue adicionado el Sol de Silicio (Sol A2) a la Mezcla III, y finalmente se dejó en constante agitación durante 20 min, observando una mezcla homogénea y transparente de color amarillo.

Finalmente la muestra obtenida del sistema 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 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.



Fotografía 6.- Aplicación de Ultrasonidos de Alta Frecuencia al Sistema.

Para la obtención del sistema mixto de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, en un Vaso de Precipitados se hicieron reaccionar 5 ml de Etanol Anhidro (EtOH : $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) con el precursor de Tributoxido de Aluminio (95%) - (Mezcla I). Dejando en agitación durante 20 minutos.



Fotografía 7.- Mezclas I y II en agitación.

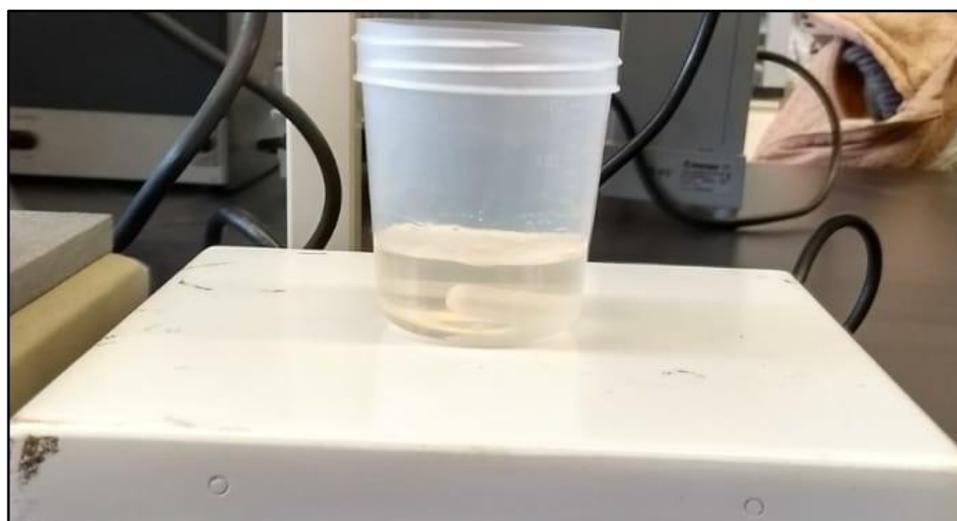
En un segundo Vaso de Precipitados se hicieron reaccionar 3 ml de Etanol Anhidro (EtOH: C_2H_6O) con el precursor del agente quelante acetilacetona ($C_5H_8O_2$)-(Mezcla II). Dejando en agitación durante 20 minutos.

Posteriormente se hicieron reaccionar la mezcla A y B, dejando en agitación 20 minutos más (Mezcla III).

Pasado el tiempo de reacción, fue adicionado el Sol de Silicio (Sol A2) a la Mezcla III, y se dejó en constante agitación durante 20 min, obteniendo así el sistema mixto de $SiO_2-Al_2O_3$, observando un sistema de coloración transparente.



Fotografía 8.- Incorporación de Sol A2 al sistema.



Fotografía 9.-Obtención del sistema mixto de $SiO_2-Al_2O_3$.

Finalmente la muestra obtenida del sistema mixto 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 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Fotografía 10.- Aplicación de Ultrasonidos de alta frecuencia al sistema.

Los sistemas mixtos de los soles de obtenidos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se muestran en las siguientes Fotografías:



Fotografía 11.- Sol del sistema mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.



Fotografía 12.- Sol del sistema mixto de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

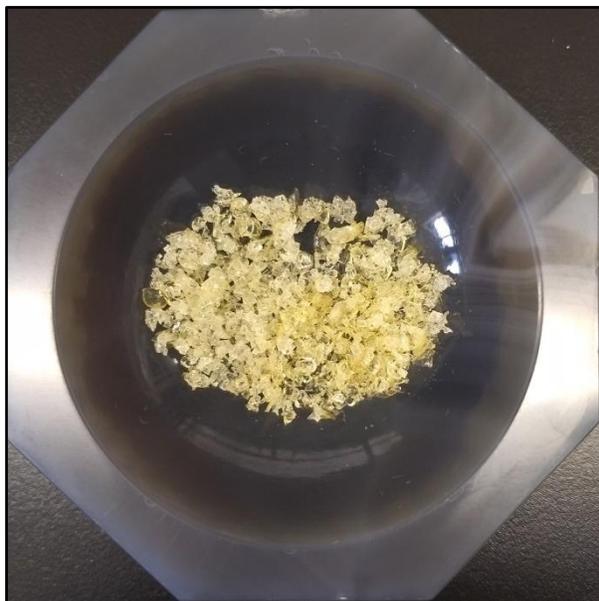


Una vez obtenidos los sistemas mixtos inorgánicos a partir de los precursores de Silicio, Titanio y Aluminio, se procedió a llevar a cabo la caracterización por espectroscopias de Ultravioleta Visibles (UV-Vis) e Infrarrojos por Transformadas de Fourier (FT-IR) en fase líquida hasta que las muestras llegaran a la Gelificación, registrando los tiempos en los cuales cada una de las muestras llego a esta etapa, los cuales se muestran en la siguiente Tabla:

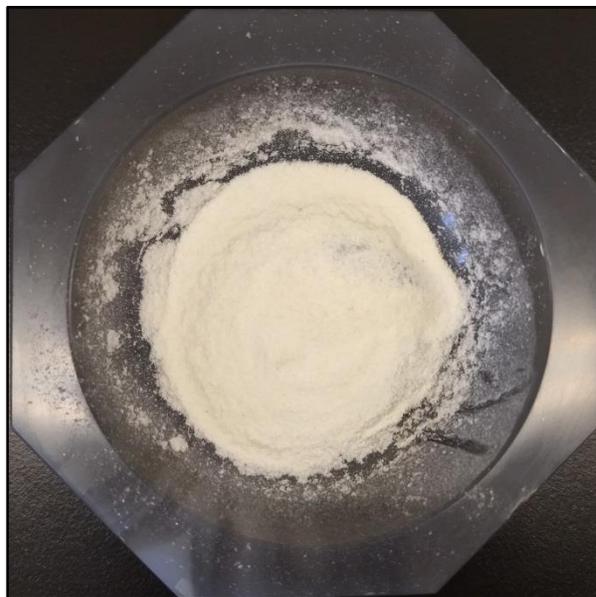
TABLA 12.- TIEMPOS DE GELIFICACIÓN DE LOS SISTEMAS MIXTOS DE SiO_2-TiO_2 Y $SiO_2-Al_2O_3$.

No.	SISTEMA MIXTO	TIEMPO DE GELIFICACION (días)
1	SiO_2-TiO_2	58
2	$SiO_2-Al_2O_3$	50

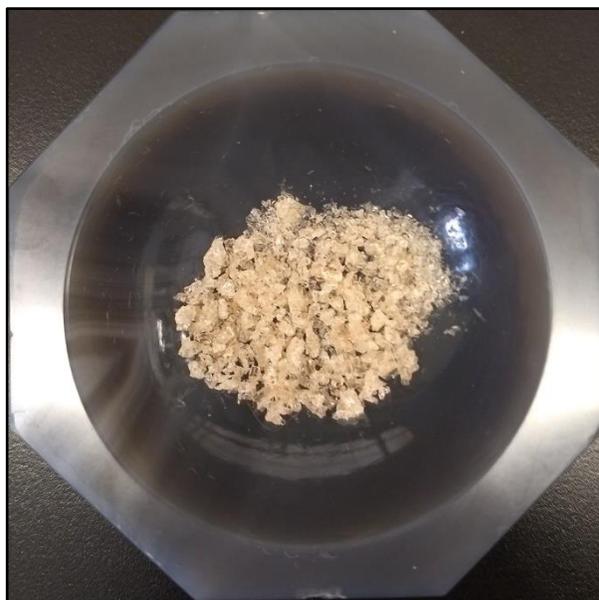
Una vez llegada a la etapa de Gelificación, las muestras se colocaron en una estufa de secado a 60°C, para retirar el exceso de Etanol (EtOH : $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) presentes en la muestra, para la obtención correspondiente de los Xerogeles, para después ser trituradas en un Mortero de Agata,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



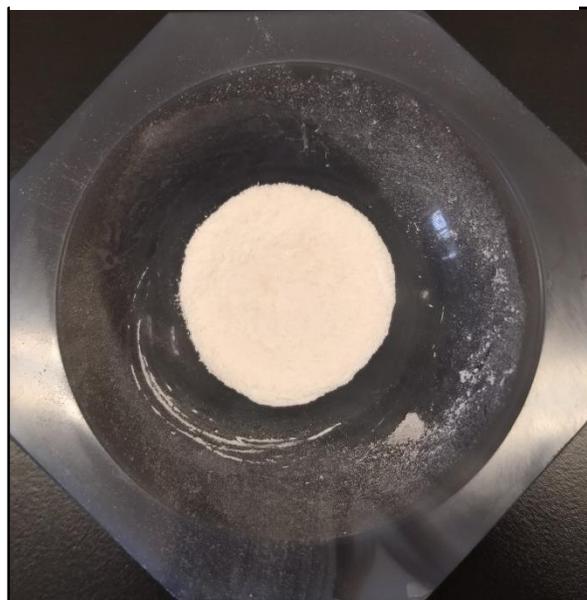
Fotografía 13.- Xerogel del sistema mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.



Fotografía 14.- Muestra triturada del sistema mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.



Fotografía 15.- Xerogel del sistema mixto de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Fotografía 16.- Muestra triturada del sistema mixto de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

6.5 DETERMINACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD DE LOS SISTEMAS MIXTOS

INORGANICOS DE $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ Y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

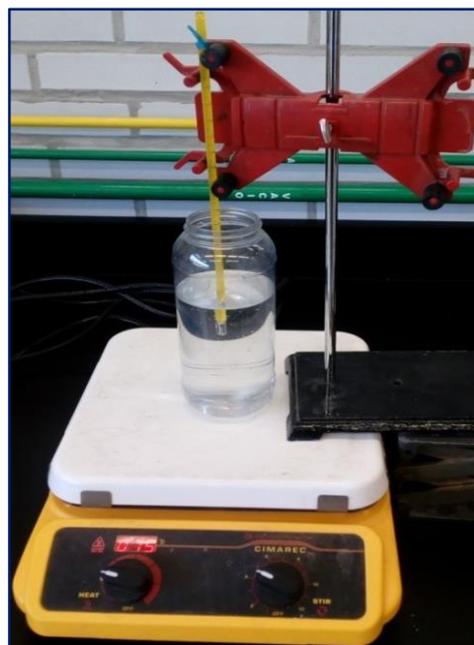
En esta segunda parte experimental se preparo una solución de Fluido Corporal Simulado en base al método planteado por T. Kokubo, para lo cual se utilizaron los siguientes reactivos químicos, con las cantidades y pureza que muestra la Tabla 13.

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 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 13 y esperando que cada reactivo haya sido completamente disuelto antes de agregar el siguiente.

TABLA 13.-- REACTIVOS CON LA RESPECTIVA CANTIDAD A AÑADIR EN LA SOLUCIÓN DE S.B.F.

REACTIVOS	CANTIDAD (g)
NaCl	8.036
NaHCO₃	0.325
KCl	0.225
K₂HPO₄·3H₂O	0.230
MgCl₂·6H₂O	0.311
1.0M HCl	40ml
CaCl₂	0.293
Na₂SO₄	0.072
TRIS	6.063
1.0M HCl	Aprox. 0.8ml



Fotografía 17.- Armado del Sistema para la preparación del S.B.F.



Fotografía 18.- 8.036gr. de NaCl.



Fotografía 19.- 0.325gr. de NaHCO₃.



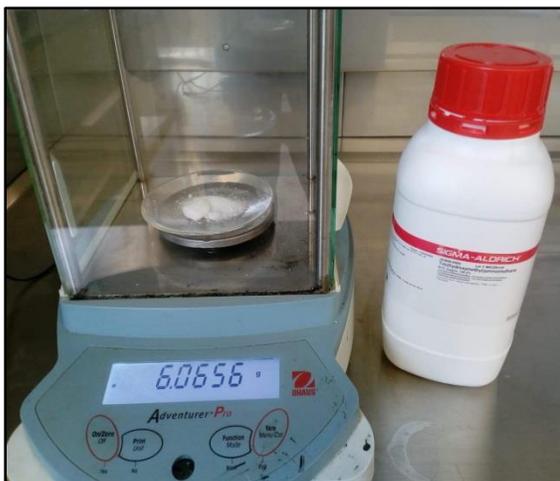
Fotografía 20.- 0.225gr. de KCl.



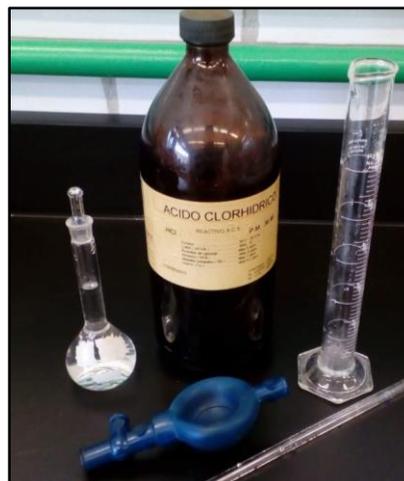
Fotografía 21.- 0.230gr. de K₂HPO₄·3H₂O.



Fotografía 22.- 0.072 gr. de Na₂SO₄.

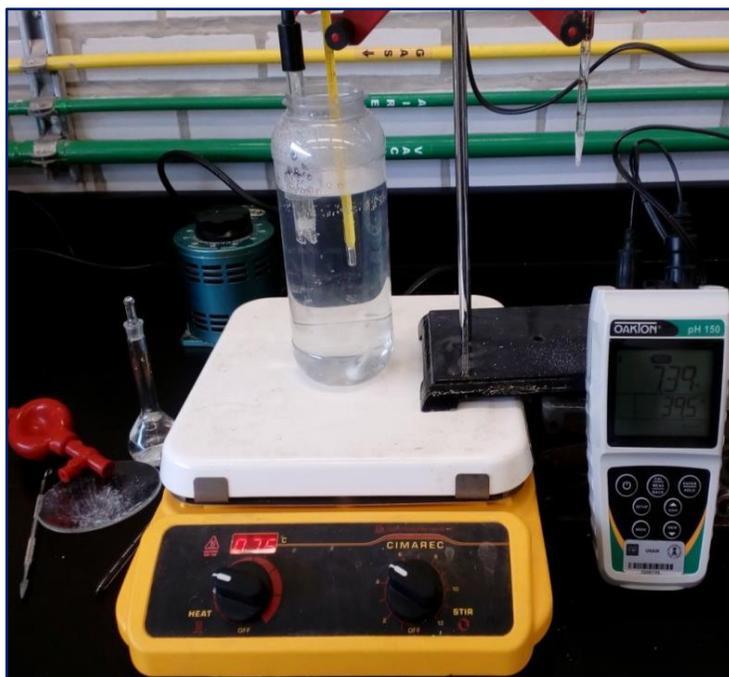


Fotografía 23.- 6.063 gr. de TRIS.



Fotografía 24.- 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 ajusto el pH a 7.4, mediante la adición de 1M HCl, manteniendo el sistema en agitación durante todo el proceso.



Fotografía 25.- S.B.F.

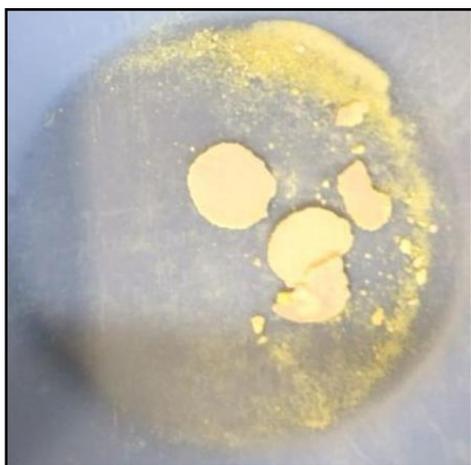
La solución del recipiente de plástico fue trasvasada a un matraz aforado de vidrio de 1000 ml, dejando enfriar hasta 20°C , para ajustar el volumen total a 1000 ml añadiendo agua destilada.

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 DE Si, Ti y Al EN

FLUIDO CORPORAL SIMULADO (S.B.F.).

Con el polvo obtenido se prepararon pellets, los cuales fueron depositados en 35 ml del Fluido Corporal Simulado por un lapso de 15 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 26.- Pastillas de los Xerogeles de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.



Fotografía 27- Prueba de Bioactividad.



Fotografía 28.- Pastillas de los Xerogeles de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Fotografía 29- Prueba de Bioactividad.



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 Modelo DU 650 en un intervalo de 190-280 nm usando celdas de cuarzo.



Fotografía 30.- Equipo de UV-VIS.

La secuencia del análisis de las muestras se realizó en base a las instrucciones de uso de operación del equipo son presentadas a continuación:

1. Encender el Espectrofotómetro con el botón verde que tiene en la parte trasera y esperar 10 minutos a que el equipo se estabilice en las variaciones de corriente.
2. En el software del equipo configurar los comandos de [UV-OFF] y [VIS-OFF] a [UV-ON] y [VIS-ON].

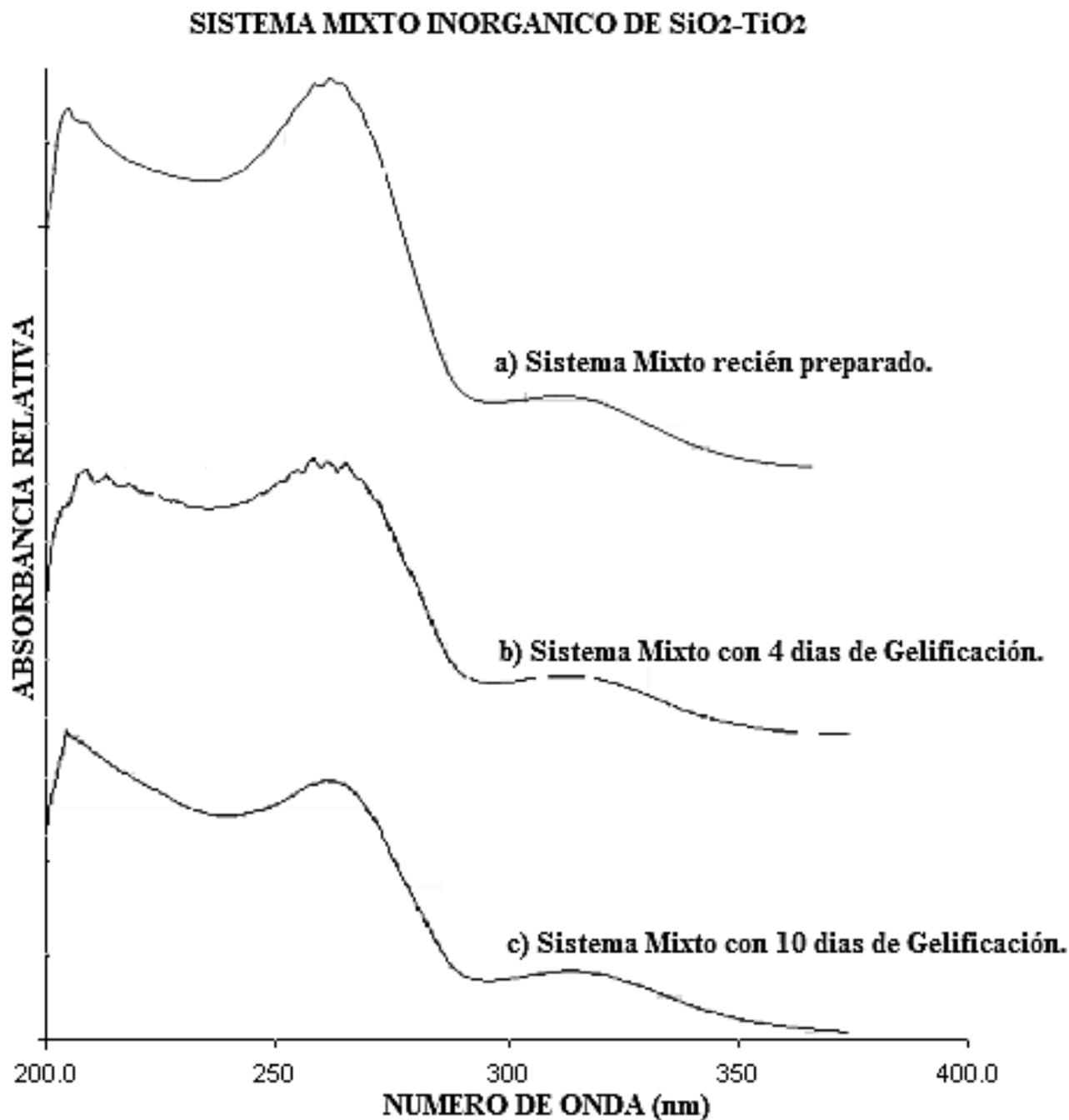


3. Llenar una celda de cuarzo con Etanol (Blanco) y hacerla correr en el Espectrofotómetro, esto para calibrar el equipo.
4. Llenar la celda de cuarzo con la muestra a analizar e introducirla en el Espectrofotómetro.
5. El software proporciona los gráficos, con los cuales se puede observar la evolución que presenta la muestra.

7.1.1 INTERPRETACIÓN DE LOS GRÁFICOS OBTENIDOS EN EL UV-VIS

La espectroscopia UV-VIS revela los cambios que presentan las muestras durante el proceso de gelificación, la aparición y desaparición de especies consecuencia de la polimerización. En las Gráficas 1 y 2 se presentan los espectros UV-Vis de los sistemas mixtos inorgánicos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, este sistema se estabilizo con el agente quelante Acetilacetona, el cual puede actuar como ligante mono y bidentado.

Grafica 1. Espectro de UV-Vis Sol de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ en diferentes días de polimerización.



Grafica 2. Espectro de UV-Vis Sol de SiO-Al₂O₃ en diferentes días de polimerización.

SISTEMA MIXTO INORGANICO DE SiO₂-Al₂O₃

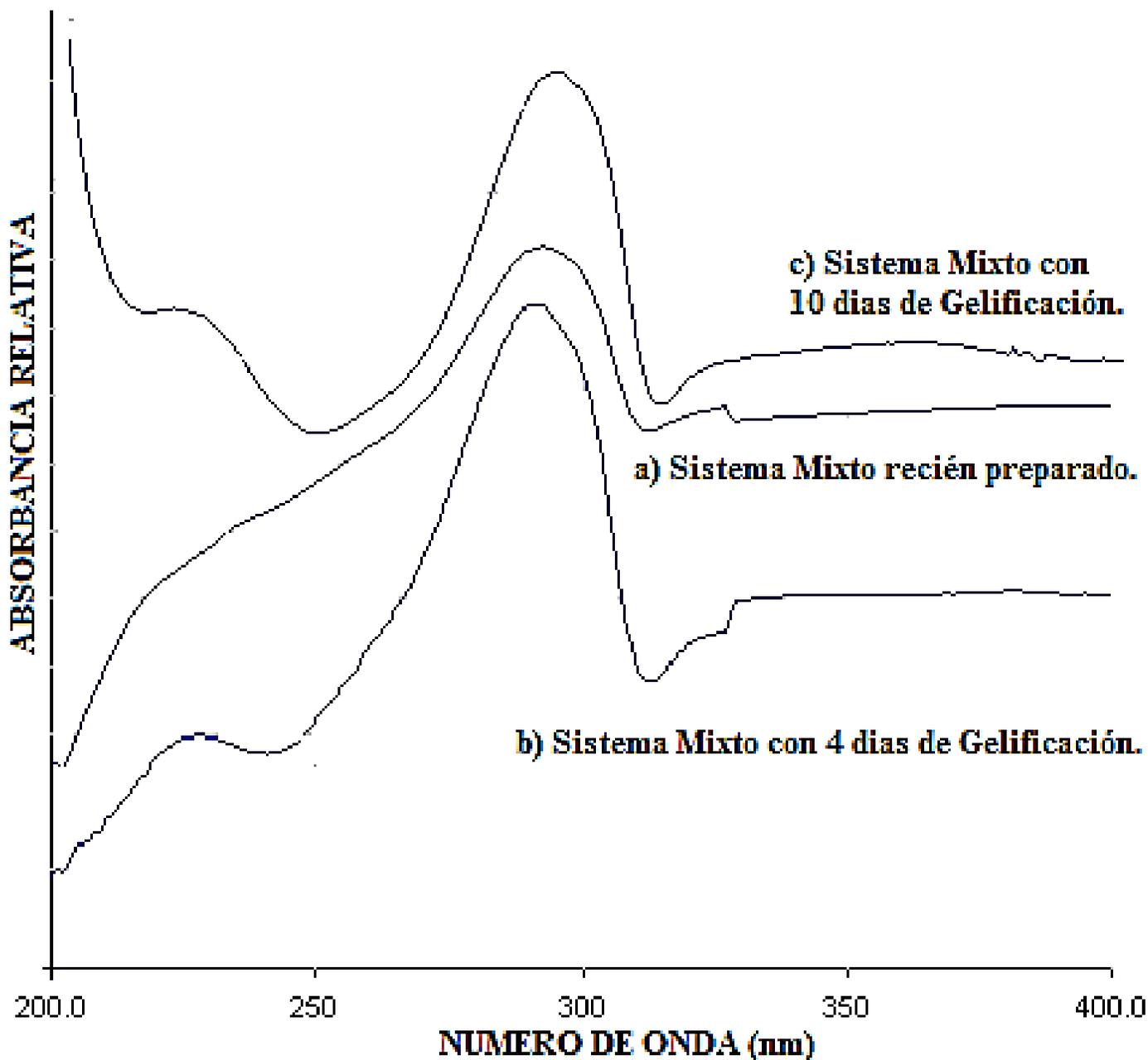




TABLA 14.-DETERMINACIÓN DE LA PRESENCIA DE SUSTANCIAS POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS PARA LA MUESTRA MIXTA DE SOL DE SiO₂-TiO₂.

ANÁLISIS COMPARATIVO DE LOS SISTEMAS OBTENIDOS CON RESPECTO AL ESTUDIO DE UV-VIS						
SISTEMA MIXTO	SOL	DÍAS DE POLIMERIZACIÓN DEL GEL	λ_{\max} (nm)	ASIGNACIÓN		
SiO₂-TiO₂	Si-Ti(acac)	<u>0</u>	223	acacH libre		
		<u>4</u>				
		<u>10</u>	273			
		<u>0</u>			300-350	acac⁻ enlazado a Ti como ligante bidentado. Transición $\pi \rightarrow \pi^*$
		<u>4</u>				
		<u>10</u>				
SiO₂-Al₂O₃	Si-Al(acac)	<u>4</u>	235	acacH libre + EtOH		
		<u>10</u>				
		<u>0</u>	290		acacH enlazado a Al como ligante bidentado. Transición $\pi \rightarrow \pi^*$	
		<u>4</u>				
		<u>10</u>				
		<u>0</u>	325		acac- bidentado enlazado a Al	
<u>4</u>						

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.



Fotografía 31.- Equipo de FT-IR.

La secuencia del Análisis de las muestras se realizó en base a las instrucciones de uso de operación del equipo presentadas a continuación:

1. Encender el equipo con el botón que tiene en la parte trasera y esperar por un tiempo de 10 minutos que 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.



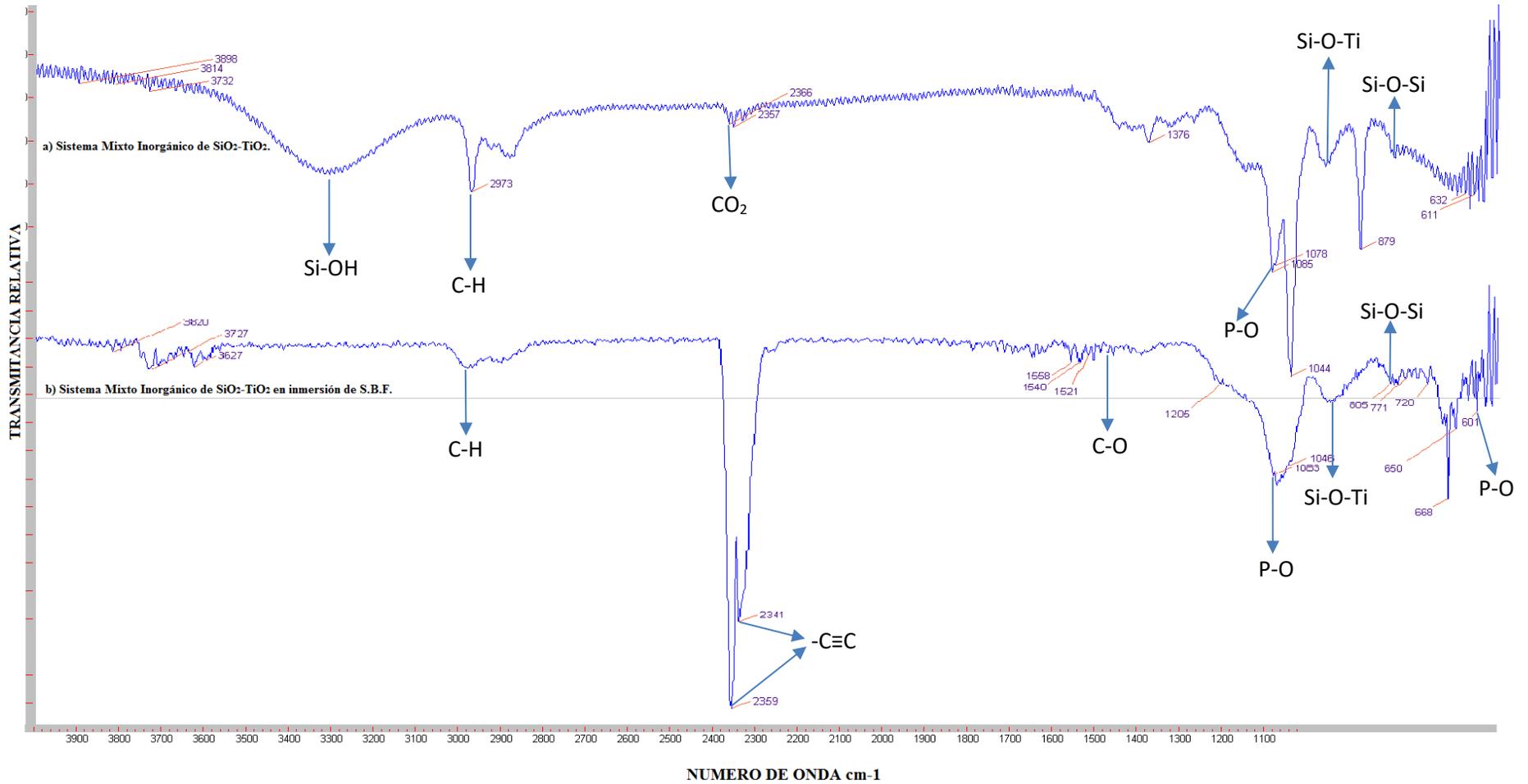
3. Con un gotero colocar 1 gota de Etanol en el orificio de la placa de platino para realizar la calibración del equipo.
4. Limpiar con alcohol de 96° toda el área de la placa de platino que estuvo en contacto con el Etanol.
5. Colocar 1 gota del sistema a analizar en el orificio de la placa de platino y hacer correr la muestra.
6. El software proporciona las bandas, con las cuales se pueden observar los enlaces y especies químicas presentes de la muestra.

7.2.1 INTERPRETACIÓN DE LOS GRÁFICOS OBTENIDOS EN EL FT-IR

La Gráfica 3 presenta los espectros FT-IR del sistema mixto inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ antes y después de la prueba de Bioactividad en S.B.F.

SISTEMA MIXTO INORGANICO DE SiO₂-TiO₂

Grafica 3. Espectro de FT-IR del sistema mixto inorgánico de SiO₂-TiO₂





Las propiedades estructurales analizadas por espectroscopia infrarroja, muestran bandas de vibraciones en su caso de transmitancia, como son los óxidos mixtos asociados a la formación de los enlaces Si-O-Si, Si-O-Ti y Ti-O-Ti, por consiguiente los soles se obtuvieron en la región de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ en todos los casos y aparecen los espectros de IR de los soles:

- a) Sistema Mixto Inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ recién preparado
- b) Sistema Mixto Inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ en inmersión de SBF

Se observa en la Grafica 3a) la presencia de una banda de estiramiento encontrada en 3300 cm^{-1} , la cual presenta característica y se encuentra asociada al enlace O-H unido al silicio, (A. Duran, C. Serna., 1986). Las bandas a 2973 cm^{-1} las cuales corresponden a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H del grupo CH_3 (K. Nakamoto., 1997) y las vibraciones presentes en 2366 cm^{-1} representan al CO_2 presente en el ambiente, (Pabón Gelves E., 2013).

El estiramiento de los grupos fosfato 1083 cm^{-1} y 601 cm^{-1} (Amlouk, Amel., 2006). La banda en el intervalo de $947\text{-}967 \text{ cm}^{-1}$ se atribuye a la vibración de elongación del enlace Si-O-Ti, indicando una distribución homogénea de los componentes a escala atómica (Pabon et al., 2004), además de estar relacionada con la cantidad de titanio incorporado en la estructura de sílice, es decir a mayor cantidad de Ti esta banda se ve incrementada en conjunto con la banda de $400\text{-}472 \text{ cm}^{-1}$ atribuida a la elongación simétrica de Ti-O-Ti, y por último la vibración de Si-O-Si se encuentra en 805 cm^{-1} (Amlouk et al., 2006).



Sin embargo después de la inmersión en SBF en la Grafica 3b) las bandas a 2973 cm^{-1} las cuales corresponden a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C–H del grupo CH_3 (K. Nakamoto., 1997).

Se observa la extracción de C-O de los grupos carbonato a 1473 cm^{-1} , lo que indica la formación de hidroxiapatita, por otra parte se observó el estiramiento de los grupos fosfato 1083 cm^{-1} y 601 cm^{-1} (Amlouk, Amel., 2006).

La banda en el intervalo de $947\text{-}967\text{ cm}^{-1}$ se atribuye a la vibración de elongación del enlace Si-O-Ti, indicando una distribución homogénea de los componentes a escala atómica (Pabon et al., 2004), las vibraciones en el intervalo de $1070\text{ - }1098\text{ cm}^{-1}$ y $790\text{ - }805\text{ cm}^{-1}$ corresponden al estiramiento asimétrico y simétrico, respectivamente, del enlace Si-O-Si, (Amlouk et al., 2006).

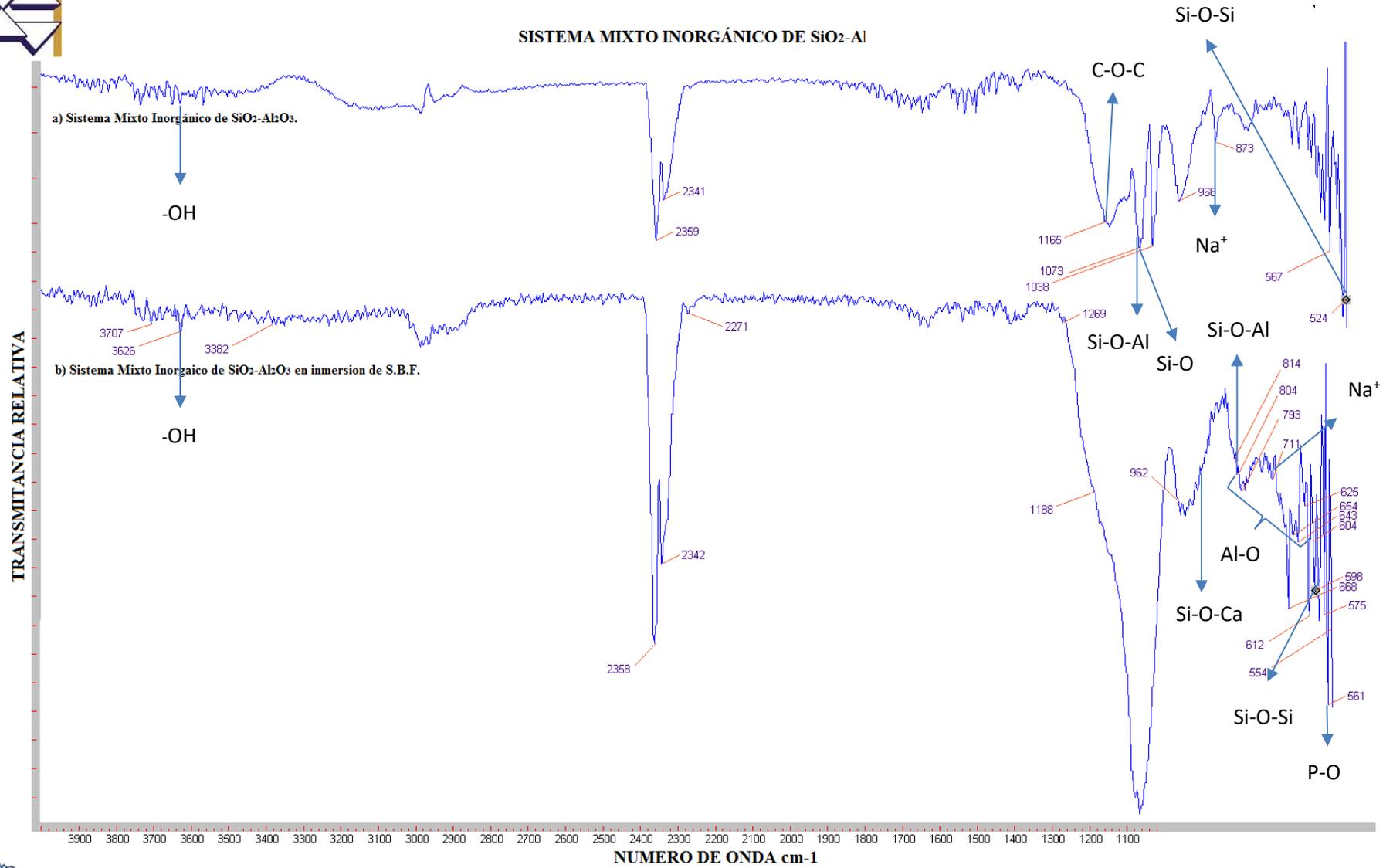
Por otra parte en el intervalo de $2340\text{ - }2360\text{ cm}^{-1}$, las bandas de vibración son de extensión y de tripes enlaces $\text{-C}\equiv\text{C-}$ (Hernandez C., 2018).



TABLA 15.- ASIGNACIÓN DE BANDAS DE LA ESPECTROSCOPIA FT-IR DEL SISTEMA MIXTO DE SiO₂-TiO₂ EN FASE SOL, INMERSIÓN DE SBF, EN CUANTO A SU BIOACTIVIDAD.

SISTEMA MIXTO DE SiO₂-TiO₂			
ASIGNACIÓN DE BANDAS EN LOS ESPECTROS	NUMERO DE ONDA (cm⁻¹)		BIOACTIVIDAD
	FASE SOL	INMERSIÓN DE SBF	
Bandas de tensión del enlace Si-OH unido al silicio (A. Duran, C. Serna., 1986)	3300	-	-
Vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H del grupo CH₃ (K. Nakamoto., 1997)	2973	-	-
Vibraciones de CO₂ (Pabón Gelves E., 2013)	2366	-	-
Estiramiento de los grupos P-O (Amlouk, etal., 2006)	1083	-	-
Vibración de elongación del enlace Si-O-Ti (Pabon et al., 2004)	967	-	-
Vibraciones de Si-O-Si (Amlouk et al., 2006).	805	-	-
Vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H del grupo CH₃ (K. Nakamoto., 1997)	-	2973	-
Bandas de vibración extensión y de triplas enlaces -C≡C- (Hernandez C., 2018)	-	2340 - 2360	-
Extracción de C-O de los grupos carbonato (H.R. Bakhsheshi-Rad., 2014)	-	1473	PRESENCIA HIDROXIAPATITA
Estiramiento de los grupos P-O (Amlouk, etal., 2006)	-	1083	-
Vibración de elongación del enlace Si-O-Ti (Pabon et al., 2004)	-	967	-
Estiramiento asimétrico y simétrico del enlace Si-O-Si (Amlouk et al., 2006)	-	805	-
Estiramiento de los grupos P-O (Amlouk, etal., 2006)	-	1083 - 601	PRESENCIA DE FOSFATOS

Grafica 4. Espectro de FT-IR del sistema mixto inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.





La Gráfica 4, presenta los espectros FT-IR del sistema mixto inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ antes y después de la prueba de Bioactividad en S.B.F.

Las propiedades estructurales analizadas por espectroscopia infrarroja, muestran bandas en su caso de transmitancia, como son las vibraciones en los óxidos mixtos asociados a la formación de los enlaces Si-O-Si, Si-O-Al y Al-O-Al, por consiguiente los soles se obtuvieron en la región de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ en todos los casos y aparecen los espectros de IR de los soles:

- c) Sistema Mixto Inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ recién preparado
- d) Sistema Mixto Inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en inmersión de SBF

Se puede observar en la Gráfica 4a) la presencia de una banda de enlaces simples con propiedades de estiramiento C-O-C, la cual se encuentra en la región 1165 cm^{-1} (Hernandez C., 2018), posterior una banda de vibración de Si - O - Al a 1075 cm^{-1} (R. Mendoza-Serna, E. Loyo-Arnaud., 2003).

La banda de Si - O presenta una vibración de estiramiento a 1073 cm^{-1} (F.F. Barbosa V, Kenneth J.D., 2000), posteriormente se presenta la aparición de intensificación de las bandas aproximadamente centradas en 870 cm^{-1} y 702 cm^{-1} puede atribuirse a la formación de carbonatos de sodio, producidos debido al alto contenido de Na^+ (Rodríguez E, Mejía R., 2009).

Aquellas ubicadas en la región entre 400 y 600 cm^{-1} , se pueden asociar a vibraciones por deformación del enlace Si-O-Si (Rodríguez E, Mejía R., 2009).

Por otra parte en el intervalo de $2340 - 2360 \text{ cm}^{-1}$, las bandas de vibración son de extensión y de triplex enlaces $\text{-C}\equiv\text{C-}$ (Hernandez C., 2018).



Sin embargo después de la inmersión en SBF en la Gráfica 4b) se puede observar la presencia de una banda de estiramiento encontrada en 3626 cm^{-1} , la cual presenta característica y se encuentra asociada al enlace O-H (Hernandez C., 2018), una banda presente a 936 cm^{-1} está relacionada con el enlace Si-O-Ca (Ma, J., Chen, C.Z., Wang, D.G., 2010) y la siguiente banda es una vibración de Si – O – Al a 810 cm^{-1} (F.F. Barbosa V, Kenneth J.D., 2000).

Las bandas presentes en la región entre 600 cm^{-1} y 800 cm^{-1} están relacionadas a las vibraciones de tensión del enlace Al-O (Rodríguez E, Mejía R., 2009), posteriormente se presenta la aparición de intensificación de las bandas aproximadamente centradas en 870 cm^{-1} y 702 cm^{-1} puede atribuirse a la formación de carbonatos de sodio, producidos debido al alto contenido de Na^+ , (Rodríguez E, Mejía R., 2009).

Las vibraciones por deformación del enlace Si-O-Si, se encuentran ubicadas en la región entre 400 y 600 cm^{-1} (Rodríguez E, Mejía R., 2009) y finalmente, las vibraciones del grupo P-O se ubican a 564 cm^{-1} , (Ma, J., Chen, C.Z., Wang, D.G., 2010).

Por otra parte en el intervalo de $2340 - 2360\text{ cm}^{-1}$, las bandas de vibración son de extensión y de triplas enlaces $-\text{C}\equiv\text{C}-$ (Hernandez C., 2018).



TABLA 16.- ASIGNACIÓN DE BANDAS DE LA ESPECTROSCOPIA FT-IR DEL SISTEMA MIXTO DE SiO₂- Al₂O₃ EN FASE SOL, INMERSIÓN DE SBF, EN CUANTO A SU BIOACTIVIDAD.

SISTEMA MIXTO DE SiO₂-Al₂O₃			
ASIGNACIÓN DE BANDAS EN LOS ESPECTROS	NUMERO DE ONDA (cm⁻¹)		BIOACTIVIDAD
	FASE SOL	INMERSION DE SBF	
Estiramiento de enlace O-H (Hernandez C., 2018)	3626	-	-
Enlaces simples con propiedades de estiramiento C-O-C (Hernandez C., 2018)	1165	-	-
Vibración de estiramiento de Si – O (F.F. Barbosa V, Kenneth J.D., 2000)	1073	-	-
Formación de carbonatos de sodio Na⁺ (Rodríguez E, Mejía R., 2009)	873	711	-
Vibraciones por deformación del enlace Si-O-Si (Rodríguez E, Mejía R., 2009)	524	-	-
Vibraciones de Si – O – Al (R. Mendoza-Serna, E. Loyo-Arnaud., 2003).	1075 - 1075	-	-
Estiramiento de enlace O-H (Hernandez C., 2018)	-	3626	-
Vibraciones de Si-O-Ca (Ma, J., Chen, C.Z., Wang, D.G., 2010)		936	PRESENCIA DE CALCIO
Vibración de Si – O – Al (F.F. Barbosa V, Kenneth J.D., 2000).	-	810	-
Vibraciones de tensión del enlace Al-O (Rodríguez E, Mejía R., 2009)	-	600 – 800	-
Vibraciones por deformación de Si-O-Si (Rodríguez E, Mejía R., 2009)	-	598	-
Vibraciones del grupo P-O (Ma, J., Chen, C.Z., Wang, D.G., 2010)	-	564	PRESENCIA DE FOSFATOS



ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este apartado se hace referencia al análisis de los resultados obtenidos en este proyecto de investigación, haciendo hincapié en la obtención de materiales de sistemas mixtos de titanio y aluminio, y posteriormente el respectivo análisis de los gráficos obtenidos por medio de la espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis) y de la espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.

Para la obtención de los sistemas de óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue necesario aplicar nuestros conocimientos adquiridos a lo largo de nuestra carrera profesional para determinar la correcta estequiometría en las reacciones y con ello se planteó una propuesta en las cantidades a utilizar de los precursores en la síntesis de reacción; y a base de prueba y error en la experimentación en la síntesis a nivel laboratorio se tomó la decisión de trabajar ambos el sistemas en una relación molar 90%-10%, ya que estas cantidades presentaban en los sistemas una estabilidad química sin precipitación de las disoluciones obtenidas y a través de la correcta aplicación del proceso Sol Gel se apreciaba de manera cualitativa la homogeneidad y transparencia de los sistemas mixtos las cuales son características principales de este método, y también observando que las muestras de titanio se tornaban a una coloración amarilla y las de aluminio una ligera coloración rosada; así mismo se apreció la gelificación de ambos sistemas debido a la evaporación del agua y etanol presentes en la muestras obteniendo los correspondientes Xerogeles, dejando casi en su totalidad solo la mezcla de óxidos de sílice y titanio así como también de sílice y aluminio.



Con la aplicación del análisis en las muestras por espectroscopia de Ultra Violeta Visible (UV-Vis), a través de los gráficos se pudo observar el avance de la polimerización (etapa de gelificación) en ambos sistemas mixtos, logrando visualizar los cambios provocados por el agente quelante durante el avance de polimerización desde el momento de preparación hasta los 10 primeros días de gelificación en ambos sistemas, de igual manera se observan cambios de aparición y desaparición de especies como consecuencia del precursor de Aluminio y Titanio ya que fueron quelados con el precursor de Acetilacetona.

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.

Con el análisis por la técnica de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) se lograron determinar los grupos funcionales correspondientes a cada sistema, 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 pudo confirmar la presencia de bandas vibracionales en su caso de transmitancia, las cuales lograron determinar los enlaces químicos deseados y requeridos en los sistemas, para así darnos cuenta de una homogeneidad deseada al encontrar los enlaces de Si-O-Ti y Si-O-Al respectivamente.



Sobre todo en los sistemas de óxidos mixtos, se encontraron enlaces característicos de los materiales bioactivos, ya que ambos contienen la presencia de enlaces P-O y Ca, y estos son los elementos que constituyen a la hidroxiapatita, y cuyo propósito era el objetivo principal en la presente investigación.



CONCLUSIONES

En el presente trabajo de investigación de tesis se logró cumplir en primera instancia con el objetivo general implementado desde el principio, ya que se sintetizaron y se obtuvieron de manera exitosa al ser empleados mediante el método de preparación Sol-Gel, los sistemas mixtos inorgánicos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (90% -10%) mol y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (90% -10%) mol.

Como se investigó previamente, este método de preparación es el más óptimo debido a sus bondades, en cuanto al ahorro de energía, el tiempo de gelificación, las velocidades de reacción, pero sobre todo y con el único propósito de que los materiales tengan las propiedades requeridas y deseadas para la obtención de soles homogéneos y transparentes.

Las técnicas de caracterización utilizadas lograron demostrar la homogeneidad de los sistemas a escala molecular, la estabilidad, pero sobre todo la perfecta y adecuada gelificación, por último, pero no por eso menos importante la bioactividad que presentan los sistemas, y así poder obtener hidroxiapatita para ser utilizarlo en áreas de Ingeniería Química, pero sobre todo Medicina ya que con esta estrategia experimental se puede acelerar la cicatrización del tejido óseo, o una buena biocompatibilidad de algún tipo de aleación para introducirlo en el cuerpo humano como injerto o implante.



BIBLIOGRAFÍA.

- [1] C. J. Brinker, G. W. Scherer, "The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, San Diego 1989, pp. 103-107.
- [2] Kokubo, T., Takadama, H. (2006). "How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity". *Biomaterials*, 27, pp. 2907-2915.
- [3] L. Pastor Ester (2008), "Contribución al Estudio del Comportamiento de Silicio Poroso Nanoestructurado en Fluidos Corporales Simulados para el Desarrollo de Nuevos Materiales Biocompatibles y Biodegradables", (Tesis de Doctorado), Universidad de Valencia, España, pp. 34-37.
- [4] Catalán M. C. (2013-1014) "Diseño de un sistema de cuantificación de metales disueltos en Fluidos Fisiológicos Simulados para la mejora de Biomateriales utilizados en prótesis articulares" (Trabajo fin de grado para Ingeniería Química), Universidad Politécnica de Valencia, España, pp. 45-47.
- [5] Zygmunt Haduch (2007) "Biomateriales: características y aplicaciones", *Biomedica y clinica*.
- [6] Piña Barba M. C. "Los biomateriales y sus aplicaciones", Mexico, UNAM.
- [7] Méndez-Vivar, J., R. Mendoza-Serna, *Scanning*, Vol. 20, pp. 341-351, 1998.
- [8] H. SHIN, S. JO, A. G. MIKOS. «Biomimetic materials for tissue engineering.» *Biomaterials*, 2003: 24: 4353-4364.
- [9] A. Duran, C. Serna, V. Fornes and J.M. Fernandez Navarro, "Structural Considerations about SiO₂ Glasses prepared- by Sol-Gel", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 82(1986) 69-77.
- [10] Uribe, M. V. Y Mehrenberger, P. Y. "Los polímeros: Síntesis, Caracterización, Degradación y Reología", Instituto Politécnico Nacional, México, 1996, pp. 151- 159.



- [11] Yabuta, T., K. Tsuru, S. Hayakawa, A. Osaka, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol.31, pp. 273- 276, 2004.
- [12] Palacio Parada, F; (1994). *Nanomateriales*; España, Madrid, pp. 99 – 103.
- [13] Gustavo Duffo; (2011) “*Materiales y Materias Primas, Biomateriales*”; (Guia didactica); Instituto Nacional de Educación Tecnológica; Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Republica Argentina; Cap. 8.
- [14] Investigadores Centro Atómico Constituyentes (CAC) Centro Atómico Bariloche (CAB) Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA); (2011) “*Materiales y Materias Primas, Nanomateriales*”; (Guia didactica); Instituto Nacional de Educación Tecnológica; Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Republica Argentina; Cap. 12.
- [15] Rodolfo Zanella; (2012); Artículo Vol 5; No.1 “*Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño*”; México UNAM.
- [16] M. Font, “*Técnicas Espectroscópicas/XVII Master IDI*”, Departamento de Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra.
- [17] Muzafarov, A. M., y Rebrov, E. A. (2000). *Polymer Science*, pp. 42, 55-77.
- [18] Alivisatos, A. P. (1996). “*Semiconductor clusters, nanocrystals and quantum dots*”. *Science*, pp. 271, 933-937.
- [19] B. Ratner, A. Hoffman, F. Schoen and J. Lemons. *Biomaterials Science*. “*An introduction to Materials in Medicine*”. Academic Press, San Diego, USA (1986).
- [20] D.A. Skoog, J.J. Leary, *Análisis Instrumental*, 4ª Ed., McGraw-Hill, 1994., C. 10, pp 227 – 271.



[21] Teresa M. Piqué, Analía Vázquez. “Uso de espectroscopía infrarroja con transformada de fourier (FTIR) en el estudio de la hidratación del cemento”. Vol. 3, Núm 2, pp. 62 -71.

[22] B. Schrader, “Infrared and Raman Spectroscopy”, VCH, Ney York, 1995, pp.2 y ss.

[23] Pabón, Elizabeth; Retuert, Jaime; Quijada, Raúl and Zárata, Antonio (2004). “TiO₂-SiO₂ mixed oxides prepared by a combined sol-gel and polymer inclusion method”. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 67, No. 2-3 (February), pp. 195-203.

[24] Amlouk, Amel; El Mir, Lassaad; Kraiem, Samia and Alaya, Sahbi (2006). “Elaboration and characterization of TiO₂ nanoparticles incorporated in SiO₂ host matrix”. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 67, No. 7 (July), pp. 1464-1468.

[25] K. Nakamoto, “Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound”, 5th ed. (John Wiley and Sons, USA, 1997), pp. 356.

[26] Amlouk, Amel; El Mir, Lassaad; Kraiem, Samia and Alaya, Sahbi (2006). “Elaboration and characterization of TiO₂ nanoparticles incorporated in SiO₂ host matrix”. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 67, No. 7 (July), pp. 1464-1468.

[27] Frost RL, Frederick PM, Shurvell HF. *Can J Appl Spectroscopy*.

[28] Valeria F.F. Barbosa , Kenneth J.D. MacKenzie , Clelio Thaumaturgo (2000). “Synthesis and characterisation of materials based on inorganicpolymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers”, pp. 313 – 314.

[29] Hernandez Ambrosio (2018). “Seminario de espectroscopia infrarroja y raman en aplicaciones forenses y criminalísticas”.



[30] Erich Rodríguez, Ruby Mejía de Gutiérrez, Susan Bernal, Marisol Gordillo (2009), “Effect of the $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2 \text{O}_3$ and $\text{Na}_2 \text{O} / \text{SiO}_2$ ratios on the properties of geopolymers based on MK Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N.º 49 (September), pp. 30-40.

[31] Q. Fernando Amézquita López Q. Diana Mendoza Olivares (2008), “Taller básico de Espectroscopia UV-VIS”, pp. 38.

[32] R. Mendoza-Serna, J. Méndez- Vivar, E. Loyo-Arnaud, J.A. Moreno Rodríguez, P. Bosch, V.H. Lara. J. Porous Mater., 10, Number 1/March, 31-39, (2003).

[33] Ma, J., Chen, C.Z., Wang, D.G., “Influence of the sintering temperature on the structural feature and bioactivity of sol–gel derived $\text{SiO}_2\text{–CaO–P}_2\text{O}_5$ bioglass”, Ceramics International, Vol. 36, No. 6, pp. 1911–1916, 2010.

[34] Mendoza Serna R, Chong Santiago A. J., Valdez Castro L, Hernández Fernández A y Vázquez Zamora E (2018)., “Determinación de la relación Ca/P en sólidos $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en una prueba de bioactividad”.

[35] Chong Santiago A (2013)., Tesis: “Síntesis y Caracterización del sistema Polimérico $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiO}$ obtenido a partir del proceso Sol-Gel.

[36] Determinación estructural de compuestos orgánicos.

<https://49669626-uv-visible.pdf>

[37] Análisis Clínicos de Fluidos Corporales en el Laboratorio.

<https://libroslaboratorio.files.wordpress.com/2012/10/anc3a1lisis-clc3adnicos-de-fluidos-corporales-en-el-laboratorio.pdf>



[38] Departamento de Ingeniería. Introducción A Los Nanomateriales.

http://olimpia.cuautitlan2.unam.mx/pagina_ingenieria/mecanica/mat/mat_mec/m6/Introduccion%20a%20los%20nanomateriales.pdf

[39] Espectroscopia Infrarroja.

<http://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/Infrarroja.pdf>

[40] Espectroscopia UV-VIS; absorción y fluorescencia

http://analitica.qi.fcen.uba.ar/teoricas/2017-QA-Espec_UV-VIS.pdf



APENDICE

LISTA DE FOTOGRAFIAS.

Fotografía 1.- Reactivos Químicos empleados en la Síntesis de Sol Stock y Sol A2.

Fotografía 2.- Reacción de los precursores para la obtención de Sol A2.

Fotografía 3.- Filtrado de la Solución y Obtención de Sol A2.

Fotografía 4.- Sistema de reacción de la Mezcla I y II para la Obtención de Sistema Mixto Inorgánico.

Fotografía 5.- Incorporación de Sol A2 a la Mezcla.

Fotografía 6.- Aplicación de Ultrasonidos de Alta Frecuencia al Sistema.

Fotografía 7.- Mezclas I y II en agitación.

Fotografía 8.- Incorporación de Sol A2 al sistema.

Fotografía 9.-Obtención del sistema mixto de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Fotografía 10.- Aplicación de Ultrasonidos de alta frecuencia al sistema.

Fotografía 11.- Sol del sistema mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

Fotografía 12.- Sol del sistema mixto de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Fotografía 13.- Xerogel del sistema mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

Fotografía 14.- Muestra triturada del sistema mixto de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

Fotografía 15.- Xerogel del sistema mixto de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Fotografía 16.- Muestra triturada del sistema mixto de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Fotografía 17.- Armado del Sistema para la preparación del S.B.F.

Fotografía 18.- 8.036gr. de NaCl.

Fotografía 19.- 0.325gr. de NaHCO_3 .

Fotografía 20.- 0.225gr. de KCl.

Fotografía 21.- 0.230gr. de $\text{K}_2\text{HPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.



Fotografía 22.- 0.072 gr. de Na_2SO_4 .

Fotografía 23.- 6.063 gr. de TRIS.

Fotografía 24.- 40 ml. de HCl 1 M.

Fotografía 25.- S.B.F.

Fotografía 26.- Pastillas de los Xerogeles de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

Fotografía 27- Prueba de Bioactividad.

Fotografía 28.- Pastillas de los Xerogeles de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Fotografía 29- Prueba de Bioactividad.

Fotografía 30.- Equipo de UV-VIS.

Fotografía 31.- Equipo de FT-IR.

LISTA DE GRAFICAS.

Grafica 1. Espectro de UV-Vis Sol de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ en diferentes días de polimerización.

Grafica 2. Espectro de UV-Vis Sol de $\text{SiO-Al}_2\text{O}_3$ en diferentes días de polimerización.

Grafica 3. Espectro de FT-IR del sistema mixto inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

Grafica 4. Espectro de FT-IR del sistema mixto inorgánico de $\text{SiO-Al}_2\text{O}_3$



LISTA DE IMAGENES.

Imagen 1.- Estructura de un nanomaterial a escala molecular.

Imagen 2.- Proceso Sol – Gel.

Imagen 3.- Estructura química de algunos polímeros empleados como biomateriales.

Imagen 4.- Esquema de biomateriales.

Imagen 5.- Aplicación de biomateriales en la reparación o reemplazo de diversas partes del cuerpo humano.

Imagen 6.- a) Esquema de un espectroscopio: R rendija de entrada; L1 lente colimadora; P primas; L2 lente de cámara; S superficie focal. b) Diagrama esquemático de un espectrómetro de red: Este modelo emplea una red de reflexión plana, en montaje de Littrow. R1 rendija de entrada; E1 espejo paraboloide; G red de difracción; E2 y E3 espejos planos; E4 espejo elipsoidal.

Imagen 7.- Perfil de una línea atómica mostrando la definición de la anchura de línea afectiva $\Delta\lambda/2$.

Imagen 8.- Causa del ensanchamiento Doppler.

- (a) Átomo que se mueve en el mismo sentido que la radiación y que encuentra, por tanto, crestas de onda más a menudo, por ello absorbe radiación que en realidad es de menor frecuencia.*
- (b) Átomo que se mueve en sentido contrario a la radiación y que encuentra, por tanto, menos crestas de onda, en consecuencia absorbe radiación que realmente es de mayor frecuencia.*

Imagen 10.- a) Grafica de un espectro de infrarrojo en absorbancia

b) Grafica de un espectro de infrarrojo en transmitancia

c) Distribución de una gráfica de infrarrojo

Imagen 10.- Esquema de oscilador armónico aplicado al análisis de frecuencias de las moléculas.

Imagen 11.- Absorción y emisión entre dos estados m y n.

Imagen 12.- Diagrama de un espectrómetro por transformada de Fourier.



LISTA DE TABLAS.

TABLA 1.- VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL PROCESO SOL – GEL.

TABLA 2.- APLICACIONES COMUNES Y BIOMATERIALES FRECUENTEMENTE USADOS.

TABLA 3.- CONCENTRACIÓN NOMINAL DE IONES SBF EN COMPARACIÓN CON LA DEL PLASMA SANGUINEO HUMANO.

TABLA 4.- LISTA DE REACTIVOS CON SUS RESPECTIVAS CANTIDADES Y PUREZA PARA LA PREPARACIÓN DE S.B.F.

TABLA 5.- LONGITUD DE ONDA PARA DISTINTOS RANGOS EN EL INFRARROJO.

TABLA 6.- MATERIALES PARA LA PREPARACIÓN DE SOL STOCK Y SOL A₂ Y DE LOS SISTEMAS MIXTOS INORGÁNICOS DE SiO₂-TiO₂ Y SiO₂-Al₂O₃.

TABLA 7.- MATERIALES PARA LA PREPARACIÓN DE S.B.F.

TABLA 8.- EQUIPOS PARA LA PREPARACIÓN DE SOL A₂ Y SISTEMAS INORGÁNICOS E HÍBRIDOS DE SiO₂-ZrO₂-Al₂O₃.

TABLA 9.- REACTIVOS CON SUS RESPECTIVAS CANTIDADES Y PUREZA PARA LA PREPARACIÓN DEL SOL STOCK, SOL A₂.

TABLA 10.- REACTIVOS PARA LA PREPARACIÓN DEL SISTEMA MIXTO INORGÁNICO DE SiO₂ TiO₂ y SiO₂-Al₂O₃.

TABLA 11.- REACTIVOS CON SUS RESPECTIVAS PUREZAS PARA LA PREPARACIÓN DE S.B.F.

TABLA 12.- TIEMPOS DE GELIFICACIÓN DE LOS SISTEMAS MIXTOS DE SiO₂-TiO₂ Y SiO₂-Al₂O₃.

TABLA 13.- REACTIVOS CON LA RESPECTIVA CANTIDAD A AÑADIR EN LA SOLUCIÓN DE S.B.F.

TABLA 14.- DETERMINACIÓN DE LA PRESENCIA DE SUSTANCIAS POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS PARA LA MUESTRA MIXTA DE SOL DE SiO₂-TiO₂.

TABLA 15.- ASIGNACIÓN DE BANDAS DE LA ESPECTROSCOPIA FT-IR DEL SISTEMA MIXTO DE SiO₂-TiO₂ EN FASE SOL, INMERSIÓN DE SBF, EN CUANTO A SU BIOACTIVIDAD

TABLA 16.- ASIGNACIÓN DE BANDAS DE LA ESPECTROSCOPIA FT-IR DEL SISTEMA MIXTO DE SiO₂- Al₂O₃ EN FASE SOL, INMERSIÓN DE SBF, EN CUANTO A SU BIOACTIVIDAD



GLOSARIO.

- 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.
- Cerámicos: Son materiales híbridos, de naturaleza orgánica/inorgánica preparados por el proceso sol gel. Estos materiales son generalmente nano-compuestos y tienen el potencial para proporcionar combinaciones únicas de propiedades que no pueden ser presentadas por otros materiales.
- Vitro-cerámicos: materiales que tiene las propiedades del vidrio y que es muy resistente a las altas temperaturas y a los cambios bruscos.
- Coloides: Es un sistema conformado por dos o más fases, normalmente una fluida (líquido) y otra dispersa en forma de partículas generalmente sólidas muy finas.
- Coalescencia: Es la propiedad de las cosas de fundirse o unirse. Las sustancias o los materiales coalescentes son aquellos que pueden unirse en un único cuerpo.
- Vítreos: Los cuerpos en estado vítreo se caracterizan por presentar un aspecto sólido con cierta dureza y rigidez y que ante esfuerzos externos moderados se deforman de manera generalmente elástica.
- Estérico: adj. Química, tiene relación con la configuración espacial de los átomos, iones o moléculas de los elementos químicos.
- Talasemia: Es un tipo de anemia del grupo de anemias hereditarias. Esta condición genética confiere resistencia a la malaria, pero causa una disminución de la síntesis de una o más de las cadenas polipeptídicas de la hemoglobina.



- Rancidez: Es el grado de descomposición común de las grasas, el cual se debe al ataque del oxígeno a los centros no saturados y esto se observa cuando los comestibles grasientos adquieren con el tiempo sabor y olor más fuertes.
- Remediación: Se refiere a la remoción de contaminación o contaminantes del medio ambiente (suelo, aguas subterráneas, sedimento o aguas de la superficie) para la protección general de la salud humana y del ambiente, o de tierras provistas para el redesarrollo.
- Absorbancia: Se trata de la medida que refleja cómo se atenúa la radiación cuando atraviesa un elemento. La absorbancia puede expresarse mediante un logaritmo que surge a partir del vínculo entre la intensidad que sale y la intensidad que ingresa a la sustancia.
- Intersticial: Compuesto cristalino formado por una malla a base de metales de transición en cuyos intersticios se colocan átomos de elementos ligeros.
- Intersticios: Hendidura o espacio que media entre dos cuerpos o entre dos partes de un mismo cuerpo.
- Sorción: Retención de una sustancia por otra cuando están en contacto; incluye las operaciones de absorción, adsorción, intercambio iónico y diálisis.
- Intrincado: Que es complicado, enrevesado o confuso.



**UNIVERSIDAD
NACIONAL
AUTÓNOMA
DE MÉXICO**



Constancia

Que otorga la
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES ZARAGOZA
a través de la Unidad de
Formación Integral

A Patricia Edaena Rosas Francisco

Por su participación como **Asistente** al Curso: Bases teóricas de proceso SOL-GEL, organizado por la Carrera de Ingeniería Química del 29 de febrero al 6 de abril del año en curso, con 20 horas de duración.

“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”

Ciudad de México, abril de 2016.

Dr. Víctor Manuel Mendoza Núñez

Director





DIPLOMA

Perkin Elmer de México, S.A.

Certifica que:

Patricia Edaena Rosas Francisco

Ha concluido de manera satisfactoria el Curso Teórico – Práctico denominado

Espectroscopia Infrarroja y Raman con aplicaciones Farmacéuticas

Llevado a cabo del 12 al 15 de Febrero del 2019, en las instalaciones de la UNAM, Edif. H "Mario Molina"
Con un total de 28 horas, con evaluación.

Se extiende el presente diploma a los 15 días del mes de Febrero del 2019.

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

Registro ante la STPS: PEM-650731-OC3-0013

