



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

**“SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN
DE UN SISTEMA MIXTO DE SiO₂-FeO
OBTENIDO POR EL PROCESO SOL-GEL
Y SU APLICACIÓN COMO MATERIAL BIOACTIVO”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

JAIME SÁNCHEZ SEGURA



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

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

CIUDAD DE MEXICO

26 DE ABRIL, 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.



FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES "ZARAGOZA"

DIRECCIÓN



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

JEFE DE LA UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN
ESCOLAR
PRESENTE.

Comunico a usted que al alumno(a) Sánchez Segura Jaime, con número de cuenta 30931873-8 de la carrera Ingeniería Química, se le ha fijado el día 26 del mes de Abril de 2019 a las 09:00 horas para presentar su examen profesional, que tendrá lugar en la sala de exámenes profesionales del Campus II de esta Facultad, con el siguiente jurado:

PRESIDENTE	DR. JOSÉ ÁNGEL ROJAS ZAMORANO
VOCAL	DR. ROBERTO MENDOZA SERNA
SECRETARIO	DRA. MARINA CABALLERO DÍAZ
SUPLENTE	Q.F.B. SERGIO CRUZ ORTIZ
SUPLENTE	I.Q. ATENEA JOSEFINA CHONG SANTIAGO

[Handwritten signature]

Caballero Diaz Norma

El título de la tesis que se presenta es: "Síntesis y Caracterización de un Sistema Mixto de SiO₂-FeO obtenido por el proceso Sol-Gel y su aplicación como material bioactivo".

Opción de Titulación: Proyecto Tesis

DE ESTUDIOS
ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
CDMX a 20 de Marzo de 2019.

ZARAGOZA
DIRECCIÓN
DR. VICENTE JESÚS HERNÁNDEZ ABAD
DIRECTOR

RECIBI
OFICINA DE EXÁMENES PROFESIONALES
Y DE GRADO

Vo Bo
M EN C. CESAR SALV. VELASCO HERNÁNDEZ
JEFE DE LA CARRERA DE I Q



AGRADECIMIENTOS

A mis padres a los cuales les debo lo que soy hoy. El apoyo más importante que me dieron fue inscribirme en una escuela, ese momento es el inicio de mi carrera escolar. Aunque no sabía qué carrera iba estudiar, ellos me brindaron su confianza y hoy se los regreso con este trabajo que realizo, en el cual demuestro mi esfuerzo y pasión por lo que ellos hicieron. Siempre me decían que tal vez no podían dejarme mucho pero lo que si me podían dar era estudios y hoy lo han logrado. Aunque mi padre ya no este conmigo físicamente, le agradezco por cada momento que confió en mí y a mi madre le agradezco por este día.

A mis profesores que me enseñaron, apoyaron y brindaron su confianza para poder lograr este trabajo con sus enseñanzas. Principalmente le agradezco al Dr. Roberto Mendoza Serna y a la Ing. Química Atenea J. Chong Santiago, por asesorarme en mi proyecto y ayudarme en todo momento cuando más lo necesitaba.

Por último, y no menos importante, le agradezco a la UNAM por ser mi casa de estudios. La cual me brindo todo, desde que ingrese a la ENP hasta el término de mi carrera. Hoy y siempre estaré orgulloso de estar aquí, de ser orgullosamente puma.



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

“Por mi raza hablará el espíritu “

José Vasconcelos



Í N D I C E.

INTRODUCCIÓN	1
RESUMEN DEL PROYECTO	3
OBJETIVOS	6
HIPOTESIS	8
JUSTIFICACIÓN	9
ALCANCES	11
CAPITULO I: EL PROCESO SOL-GEL	12
1.1 Conceptos	13
1.2 Etapas del Proceso Sol-Gel	14
1.2.1 Mezclado	15
1.2.2 Gelificación	16
1.2.3 Envejecido	18
1.2.4 Secado	19
1.2.5 Sintetizado.....	20
1.3 Aplicaciones Potenciales del Proceso Sol-Gel.....	21
1.4 Ventajas y Desventajas del Proceso Sol-Gel	22
CAPITULO II: GENERALIDADES DE LOS BIOMATERIALES	23
2.1 Introducción a los Biomateriales	24
2.2 Materiales Bioactivos.....	28
2.3 Bioactividad	29
CAPITULO III: FLUIDO CORPORAL SIMULADO (S.B.F.)	31
3.1 Medio Natural	32
3.2 Medio Artificial.....	33
3.3 Disoluciones Tampón utilizadas en Medios Artificiales	35
3.4 Fluido Corporal Simulado (S.B.F.).....	37



CAPITULO IV: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	42
4.1 Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-VIS).....	48
4.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT IR).....	49
4.3 Propiedades Texturales	53
4.3.1 Medio Poroso	53
4.3.2 Parámetros Macroscópicos.....	53
4.3.2.1 Porosidad.....	53
4.3.2.2 Área Superficial Específica.....	54
4.3.2.3 Tortuosidad	54
4.3.3 Parámetros Microscópicos	55
4.3.3.1 Poros.....	55
4.3.3.2 Topología de la estructura porosa	56
4.3.4 Clasificación de los poros según su tamaño.....	57
4.3.5 Distribución de tamaño de poros.....	58
CAPITULO V: SÍNTESIS DE MATERIALES EN EL LABORATORIO	60
5.1 Diseño Experimental.....	61
5.2 Materiales	62
5.3 Reactivos Químicos	63
5.4 Metodología Experimental.....	64
5.4.1 1° Parte Experimental: Obtención de Soles de SiO ₂ -FeO a diferente Concentración.	64
5.4.2 2° Parte Experimental: Determinación de la Bioactividad de los Sistemas Mixtos de SiO ₂ -FeO a distinta Concentración.....	68
CAPITULO VI: CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES EN EL LABORATORIO	73
6.1 Caracterización por Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis).....	74
6.1.1 Manual de Operación del Espectrómetro Perkin Elmer Lambda 10.....	75
6.1.2 Interpretación de los Gráficos obtenidos en el UV-Vis	75
6.2 Caracterización por Espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier	79
6.2.1 Manual de Operación del Espectrómetro Varían 640-IR.....	80
6.2.2 Interpretación de los Gráficos obtenidos en el FT-IR.....	80
6.3 Caracterización de las Propiedades Texturales de los Biomateriales	85



6.3.1 Manual de Operación del Analizador Bel Sorp Mini II.....	86
6.3.2 Interpretación de las Isotermas obtenidas en el Analizador Bell Japan	86
DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	90
CONCLUSIONES.....	91
BIBLIOGRAFÍA.....	92
APÉNDICES	97
LISTA DE GRAFICAS	97
LISTA DE FIGURAS	99
LISTA DE TABLAS	100



I N T R O D U C C I O N .

Actualmente la Ciencia de Materiales tiene una gran importancia en la industria, ya que conduce a la creación de nuevos productos con el propósito de incrementar las mejoras y localizar las posibles averías de los materiales que están en uso. Dependiendo al enfoque para el cual los materiales sean enfocados, estos deben de tener ciertas propiedades para que sean aprovechadas al máximo; por mencionar un caso, si la funcionalidad pretende ser utilizada como un biomaterial que pueda ser sustituto de implantes o prótesis en el área medica, estos deben de contener cierta resistencia mecánica en su estructura que evite la deformación del producto final, además de que este debe ser asimilado por el cuerpo humano.

La obtención de estos materiales puede ser llevada a cabo a través de diferentes rutas de síntesis, de las cuales cabe destacar una de ellas muy particularmente debido a que el método permite una manipulación a nivel molecular de las diversas etapas de la reacción de síntesis así como también el uso de bajas temperaturas en el proceso.

La metodología de síntesis por Sol-Gel, está incluida dentro de los métodos de química para la obtención de materiales inorgánicos avanzados de alta tecnología donde se incluyen películas delgadas, fibras, partículas, etc.; esto se debe a que este procedimiento permite sintetizar nuevos materiales de alta pureza controlando las características de la microestructura.

Este ofrece la oportunidad de preparar sólidos amorfos a bajas temperaturas, en sistemas en que son difíciles preparar mezclas homogéneas por el método de fusión, el cual requiere de alta temperatura para la obtención de óxidos.



Se caracteriza por la formación de óxidos metálicos partiendo de precursores hidrolizables y de manera general el proceso consiste en la formación de redes inorgánicas que se obtienen por medio de una reacción química, la cual se inicia a partir de una solución homogénea denominada SOL que involucra una solución coloidal (alcóxido metálico, agua, disolvente y catalizador), para luego transformarlas en un GEL a través de un proceso de polimerización con el fin de obtener un sólido poroso.

Además permite el control de las superficies y las interfaces del material durante las últimas etapas de la producción, por ejemplo, creando adecuados gradientes de composición en la superficie. En particular es uno de los métodos que ofrecen mayores ventajas cuando se trata de producir estructuras homogéneas a escalas extremadamente finas, es decir del orden de nanómetros. Este método permite realizar investigaciones a escala nanométrica de los procesos químicos de hidrolisis, condensación, sinéresis, deshidratación y densificación de los materiales.

Para sintetizar materiales los cuales puedan ser estudiados en cuanto a su posible bioactividad, pueden combinarse con los poliméricos para formar materiales compuestos, posibilitando con ello mejorar, en comparación con los materiales de origen, su comportamiento biológico y obtener propiedades mecánicas más cercanas al tejido óseo a sustituir. Una de las características deseadas en este tipo de materiales es la bioactividad. Los materiales bioactivos forman una unión fuerte con la superficie del tejido óseo es decir que se osteo-integran.



RESUMEN DEL PROYECTO.

El desarrollo de trabajo de investigación empleado en esta Tesis, se enfocó principalmente en la obtención de un material el cual tuviera propiedades mecánicas y que de acuerdo a la evaluación de estos a través de técnicas de análisis se pudiera orientar su funcionalidad en el sector médico ya sea como implantes o prótesis.

Para llevar a cabo esto, se realizó una investigación bibliográfica a detalle sobre los tópicos más destacados acerca de los materiales que demuestran ser bioactivos, y con ello se planteó la propuesta de que el sistema a desarrollar fuera sintetizado en base a los precursores de Sílice y Hierro, ya que de acuerdo a la literatura, estos materiales presentan fuertes enlaces moleculares que pueden permitir el desarrollo de una estructura sólida. Teniendo definido el objetivo de la investigación se implementó una estrategia experimental para la síntesis de los sistemas mixtos a través de una metodología conocida y de fácil entendimiento como lo es el Proceso Sol-Gel.

Como parte del proyecto de investigación, también se validaron las propiedades de los materiales obtenidos a partir de técnicas de caracterización 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; y las principales propiedades texturales de los materiales, obteniendo el área BET [2], la distribución de diámetro de poro y el volumen total de poro de las muestras.



En el diseño experimental, también se propuso variar la concentración del precursor de Hierro en una relación molar de 95% - 5%, 96% - 4% y 97% - 3% en las muestras, destacando que este alcóxido contiene en su estructura Acetilacetona (2, 4 pentanodiona, acacH) que actúa en la reacción como agente quelante, con el propósito de poder asegurar la estabilidad de la molécula aplicando el modelo de carga parcial.

Como parte final en la preparación de los sistemas mixtos de $\text{SiO}_2\text{-FeO}$, fueron aplicados Ultrasonidos de Alta Frecuencia a los materiales, con el propósito de aumentar la viscosidad de estos y favorecer a la gelificación para la obtención de los Xerogeles correspondientes.

La variación de la concentración permitió realizar un análisis comparativo de los sistemas mixtos sintetizados conforme a los tiempos de gelificación de las muestras obtenidas, así como también de las propiedades físicas y químicas que estos contenían, consiguiendo de esta manera sistemas homogéneos y transparentes a escala micro lo cual es una particularidad del proceso de síntesis empleado.

Para obtener sistemas con las características ya mencionadas, primeramente se requería que los materiales sintetizados fueran estables y segundo, que se pudiera estudiar la variabilidad de las propiedades de cada uno de ellos al cambiar la concentración, por lo cual se realizó un análisis comparativo de los sistemas mixtos sintetizados conforme a los tiempos de gelificación de las muestras obtenidas, así como también de las propiedades físicas y químicas que estos contenían.



Una vez obtenidos los tres sistemas mixtos de $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ a diferente concentración (95% - 5%, 96% - 4% y 97% - 3%), se procedió a realizar la correspondiente caracterización de los materiales sintetizados por espectroscopia de Ultravioleta Visible (UV-Vis) con el propósito de poder apreciar la polimerización de los sistemas y con ello medir el tiempo exacto de gelificación así como también por espectroscopia de Transformada de Infrarrojos de Fourier (FT-IR) para comprobar las especies químicas contenidas en cada sistema.

Posteriormente, se llevo a cabo un estudio mas a detalle para poder obtener las principales propiedades texturales de los materiales sintetizados, tomando como base la isoterma de adsorción-desorción de N_2 para poder determinar el área BET [2], el volumen total de poro de las muestras y el tamaño de poro de cada una de las muestras.

Finalmente, para comprobar la Bioactividad que puede tener un sistema que es sintetizado a partir de precursores de Silice y Fierro, se procedió a la inmersión de las muestras obtenidas en Fluido Corporal Simulado (S.B.F.), el cual es una solución con una fuerza iónica similar a la del plasma de la sangre humana que se mantiene en las mismas condiciones de pH y temperatura fisiológicas del cuerpo humano, y cuya funcionalidad es determinar la bioactividad de los materiales a través de su incorporación de los iones contenidos en esta solución (Ca^{+2} , PO_4^{+2} y Na^+), en la molécula ya sintetizada.

Para la determinar la Bioactividad a través de la incorporación de los iones en las muestras, se realizo nuevamente un estudio por espectroscopia de Transformada de Infrarrojos de Fourier (FT-IR) para comprobar que las muestras que estuvieron inmersas en la solución contenían los iones característicos del S.B.F. en su estructura molecular, y de esta manera definir que el material es Bioactivo.



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

Obtener sistemas mixtos de $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ variando la concentración molar del precursor de Hierro (95% - 5%, 96% - 4% y 97% - 3%), empleando como método de preparación al Proceso Sol-Gel y cuya funcionalidad pueda resultar en un biomaterial con la aplicación de Ultrasonidos de Alta Frecuencia, analizando las diferencias que tienen estos sistemas obtenidos con respecto a la distinta concentración molar de cada uno de ellos 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 sistemas mixtos de $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ variando la concentración molar, aplicando el Proceso Sol-Gel así como también Ultrasonidos de Alta Frecuencia y haciendo uso de los conocimientos adquiridos en nuestra formación profesional de Química, Fisicoquímica y Laboratorios que son la base de la Ingeniería Química.

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

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

4.- Determinar las Propiedades Texturales más representativas de los Xerogeles para observar las diferencias que se generan en cuanto a área y distribución de tamaño de poro.



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

6.- Realizar un estudio comparativo de acuerdo a los resultados obtenidos tanto en la preparación de cada uno de los sistemas como en la variación de la concentración de los sistemas mixtos de $\text{SiO}_2\text{-FeO}$.

7.- Determinar la bioactividad de las muestras obtenidas realizando la inmersión de estas en un 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^{+2} , PO_4^{+2} y Na^+) en la estructura de los sistemas de $\text{SiO}_2\text{-FeO}$.



H I P O T E S I S.

Considerando la concentración molar en base al precursor de Hierro aplicada en sistemas mixtos de $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ (95% - 5%, 96% - 4% y 97% - 3%), esperamos igualar las velocidades de hidrólisis de los precursores de Si y Fe, así como también obtener soles homogéneos y transparentes, a partir de los cuales se obtendrán sólidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-FeO}$, cuyas propiedades puedan demostrar que son materiales bioactivos a través de la incorporación de los principales iones que la definen en su estructura química



J U S T I F I C A C I O N .

Como parte de la formación profesional que es adquirida a lo largo de los estudios de licenciatura, podemos tener una amplia visión en donde estos pueden ser aplicados, así como también el definir como estos son útiles en el desarrollo de las actividades que nosotros como Ingenieros Químicos podemos desarrollar durante el quehacer profesional, sin embargo el mundo laboral año tras año es mas competitivo, por lo cual el tener un buen nivel de conocimientos en áreas específicas como lo es la Ciencia de Materiales, nos permite estar capacitados para proponer alternativas de mejora en cualquiera de las diversas áreas en las que uno trabaje, como lo es el desarrollo en este trabajo de investigación experimental donde se pretende sintetizar materiales que tengan propiedades bioactivas y que puedan ser funcionales en el sector medico.

Entre los campos de estudio actual de los materiales poliméricos cabe mencionar el desarrollo de polímeros bioadsorbibles (esto es, que son degradados en el medio biológico y sus productos de degradación son eliminados mediante la actividad celular), utilizados en estructuras, en sistemas de liberación de drogas, como soporte de células vivas, en el reemplazo de tejidos, ya sean duros o blandos, y en piezas y dispositivos para la fijación de fracturas.

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



Se han propuesto materiales híbridos orgánicos-inorgánicos que involucren cerámicas o vidrios bioactivos sintetizados por procesos sol-gel, cuyo objetivo es el de conferir al material excelentes propiedades biológicas (Ebisawa, Y., Miyaii, F., Kokubo, T., Ohura, K., & Nakamura, T., 1997).

De acuerdo a lo ya mencionado, el poder diseñar una estrategia experimental para sintetizar soles homogéneos y transparentes a partir del proceso sol-gel y obtener sólidos de sistemas mixtos de $\text{SiO}_2\text{-FeO}$, es un gran aporte al área de Ciencia e Ingeniería de Materiales para adaptar materiales convencionales a aplicaciones biomédicas.



A L C A N C E S.

La presente investigación experimental de Tesis se enfocara a obtener materiales homogéneos y transparentes en base a los precursores de Sílice y Fierro aplicando Ultrasonidos de Alta Frecuencia, para que de acuerdo a las reacciones que intervengan en ellos se puedan obtener sistemas mixtos de $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ variando la concentración en cada uno de ellos con respecto a la relación molar.

Con el desarrollo experimental realizado se llevara a cabo un estudio comparativo entre los tres sistemas sintetizados 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). También se realizara un estudio de Propiedades Texturales que permita predecir el comportamiento de dichos materiales a través de su diámetro de poro.

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

Finalmente, se determinará la Bioactividad de los sistemas mixtos a través de la incorporación de los iones característicos que se encuentran presentes en la solución del Fluido Corporal Simulado (S.B.F) en los materiales, verificando así que los iones de Ca^{+2} , PO_4^{+2} y Na^+ se encuentran presentes en la estructura molecular de los sistemas mixtos de $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ a través de un estudio por espectroscopia de Transformada de Infrarrojos de Fourier (FT-IR).



CAPÍTULO I:

EL PROCESO

SOL-GEL.



El proceso Sol-Gel ofrece la oportunidad de preparar sólidos amorfos a bajas temperaturas en sistemas los cuales son difíciles preparar mezclas homogéneas por el método de fusión, el cual requiere de alta temperatura para la obtención de óxidos.

Esta metodología se define como la formación de óxidos metálicos partiendo de precursores hidrolizables. Este proceso consiste básicamente en la formación de redes inorgánicas que se obtienen por medio de una reacción química, la cual se inicia a partir de una solución homogénea denominada sol que involucra una solución coloidal (alcóxido metálico, agua, disolvente y catalizador), para luego transformarlas en un gel a través de un proceso de polimerización con el fin de obtener un sólido poroso.

El proceso Sol-Gel más común se basa en la hidrólisis y condensación de precursores alcóxidos metálicos $M(OR)_n$ en disolventes y permite la preparación de polímeros inorgánicos puros, híbridos orgánico-inorgánicos y sistemas poliméricos multi-componentes.

CONCEPTOS.

Sol: Suspensión estable de partículas sólidas coloidales en un medio líquido (2-200 nm; 10^3 - 10^9 átomos por partícula). Algunas de sus características son:

- Disolvente: Agua, acuoso, alcohol.
- Macromoléculas (proteínas) coloides reales.
- Subdivididos en partículas menores. Ejemplo: Pequeñas partículas de Alúmina.

Gel: Red porosa tridimensional formada por la interconexión de partículas sólidas en un medio líquido. Algunas de sus características son:



- Su crecimiento lo limita el recipiente.
- Macromoléculas (proteínas) coloides reales – Gel coloidal.
- Subdivididos en partículas menores – Gel polimérico.
- Disolvente: Hidrogel/Alcogel.
- Geles secos: Xerogel/Aerogel.

ETAPAS DEL PROCESO SOL-GEL

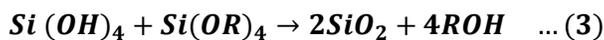
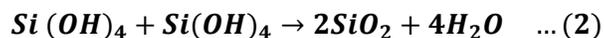
El Proceso Sol-Gel consta de varios pasos: Mezclado, Gelificación, Envejecimiento, Secado y Sinterizado.

Las reacciones químicas involucradas son la Hidrólisis y la Poli-Condensación que se producen simultáneamente y son incompletas, pero pueden resumirse en:

1. Hidrólisis:



2. Policondensación:





1.- MEZCLADO.

La posibilidad de diseñar materiales únicos es uno de los aspectos mas importantes que se consideran del Proceso Sol-Gel, especialmente cuando se hace por polimerización de un compuesto metal-orgánico para formar un gel polimérico. La clave consiste en diseñar el monómero adecuado que polimerizará para formar las estructuras M-O-M. Los alcóxidos metálicos $M(OR)_n$ cumplen este requisito (donde M es el metal y R un radical alquilo).

Los más utilizados para la preparación de geles basados en sílice son los Tetra-Metoxi-Silano $[Si(OCH_3)_4]$ y Tetra-Etoxi-Silano $[Si(OC_2H_5)_4]$, conocidos por TMOS y TEOS respectivamente. El precursor de alcóxido de sílice líquido $Si(OR)_4$ reacciona con el agua y produce las reacciones de Hidrólisis y Poli-Condensación, en presencia de un disolvente común (normalmente Alcohol), dado que el agua y el alcóxido son inmiscibles.

Estas reacciones se producen simultáneamente y generalmente quedan incompletas, pero el óxido que se desea obtener se consigue. El resultado final de las reacciones es una dispersión coloidal de partículas extremadamente pequeñas (de 1-2 nm. aproximadamente), que forman finalmente una red tridimensional enredada del óxido inorgánico correspondiente.

La Hidrólisis y la Poli-Condensación se pueden acelerar o frenar utilizando el catalizador ácido o base correspondiente. Para un 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. En el caso de que se utilicen diversos cationes para formar redes de óxidos mezclados, es necesario un paso inicial para formar el complejo mixto. Cuando los precursores de alcóxidos tienen diferentes velocidades de hidrólisis (Por ejemplo Aluminio o Titanio con respecto al Silicio), es preferible una Pre-Hidrólisis del alcoxisilano [2,3]. Después de la compleja operación de Polimerización, formación del Sol y Gelificación, se forma un gel micro-poroso de alta superficie específica constituido por partículas muy pequeñas (aproximadamente de 2nm.), con una formula aproximada por:



Radicales -OH y -OR lo que configura la red del óxido correspondientes. [2]

2.- GELIFICACIÓN.

Con el tiempo, la Poli-Condensación del alcóxido de sílice produce partículas coloidales que se enlazan unas con otras para formar una estructura tridimensional. En este proceso, el catalizador juega un papel importante debido a la carga iónica de las partículas de sílice, con una influencia directa en la velocidad de Poli-Condensación.

Así, a un pH bajo por ejemplo, las partículas de sílice soportan cargas iónicas muy pequeñas por lo que pueden chocar y agregarse formando cadenas, dando lugar al Gel polimérico. Este efecto se produce cerca del punto isoeléctrico de la sílice a un pH=1.7, donde la carga superficial es nula.



En caso contrario, a un pH alto donde la solubilidad es mayor, las partículas crecen en tamaño relativo y disminuyen en número, ya que las más pequeñas se disuelven (curvatura positiva), y la sílice se ubica sobre las partículas más grandes. En este caso, se forma un Gel coloidal. Una consecuencia directa de todo lo expuesto anteriormente, es que los geles coloidales son de menor superficie específica y menor densidad.

El cambio drástico que se produce en el comportamiento reológico es lo que se utiliza para determinar el punto de gelificación del Sol. De este modo se utiliza un método preciso para determinar el tiempo de gelificación: midiendo el módulo complejo de cizalla, el cual consta de dos contribuciones: Una por parte del módulo de pérdidas G'' y una contribución elástica (Módulo de almacenamiento G'); el factor de pérdidas ($\tan\delta = G''/G'$) muestra en el punto de gelificación, un máximo seguido de un descenso brusco.

Utilizando la técnica de ^{29}Si RMN (Resonancia Magnética Nuclear), la estructura en el punto de gelificación es muy variable, dependiendo de factores como la concentración, el pH, la temperatura por mencionar algunos, lo que da lugar a diversas tendencias observadas, tales como racimos extensos, coloidal frente a polimérico, y fractal frente a una distribución homogénea de tamaños.



3.- ENVEJECIDO.

Según pasa el tiempo 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 han reaccionado aumenta la conectividad de la red, este proceso sucede a la vez que se da 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 de acuerdo con la ley de Darcy, la cual establece que el flujo J es proporcional al gradiente de la presión del líquido $\tilde{N}(P_L)$, este fenómeno se explica a través de la siguiente ecuación:

$$J = -\frac{D}{\eta_L} \nabla P_L \quad \dots (5)$$

Donde η_L es la viscosidad del líquido y D es su permeabilidad.

Este proceso depende mucho del catalizador correspondiendo el mínimo al punto isoeléctrico (pH=1.7 para la sílice), cuando las partículas no están cargadas.

Finalmente, 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. [3]



4.- SECADO.

Uno de los principales problemas a la hora de preparar materiales masivos (también conocidos como materiales 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.

Las grietas comienzan si estas diferencias de presión son mayores que el módulo elástico del material. De acuerdo con la fórmula de Laplace, para un capilar de radio r y un líquido con un ángulo de contacto q , la presión capilar se expresa de la siguiente manera:

$$\Delta p = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \quad (6)$$

Para conseguir monolitos hay que minimizar el gradiente de Δp o incrementar la resistencia mecánica de la red sólida.

Esta presión es proporcional a la energía superficial específica g en la interface líquido-aire. Pueden generarse de este modo presiones considerables. Por ejemplo, si se tiene un poro de radio de 2nm. , relleno de agua ($g=0.073\text{Nm}^{-1}$) y asumiendo un mojado perfecto ($\cos q=1$), $Dp=73\text{Mpa}$.

Todas las modificaciones que se hagan sobre estos parámetros que tiendan a minimizar el gradiente de la presión capilar y a incrementar la fuerza mecánica de la red, deben favorecer la probabilidad de formación de un Gel monolítico. La solución directa es hacer que el líquido se evapore a una velocidad muy reducida.



Esta técnica, aunque es efectiva, no es práctica debido a los tiempos de secado excesivamente largos que se necesitan. Lleva semanas, incluso meses formar un gel seco monolítico (también es conocido como Xerogel).

5.- SINTETIZADO.

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. El ámbito de los OIHMs no incluye vidrios densos, debido a la temperatura de descomposición de los compuestos orgánicos (de 200 a 300 °C). Sin embargo, algunos científicos han demostrado la persistencia de los enlaces Si-C en los Geles calcinados a 900 °C.

Este hecho debe producir una mejora en las propiedades mecánicas y térmicas producidas por la pirolisis bajo una atmósfera inerte por encima de 600°C, convirtiendo los OIHMs en "vidrios negros" con propiedades térmicas muy interesantes (J. Brinker, George W. Scherer).

APLICACIONES POTENCIALES DEL PROCESO SOL-GEL

- Recubrimientos.
- Anti-reflectivos.
- Absorbentes en IR o Visible.
- Conductores Eléctricos.
- Antioxidantes, Anti-erosión.
- Nuevas Fibras Cerámicas (compositos).
- Polvos Cerámicos “avanzados” con propiedades ferro-eléctricas, Piezo-eléctricas, Ópticas.
- Nuevos Vidrios o Vitro-cerámicas a partir de polvos Sol-Gel.
- Nuevos materiales HOIM.
- Estructuras con porosidad.

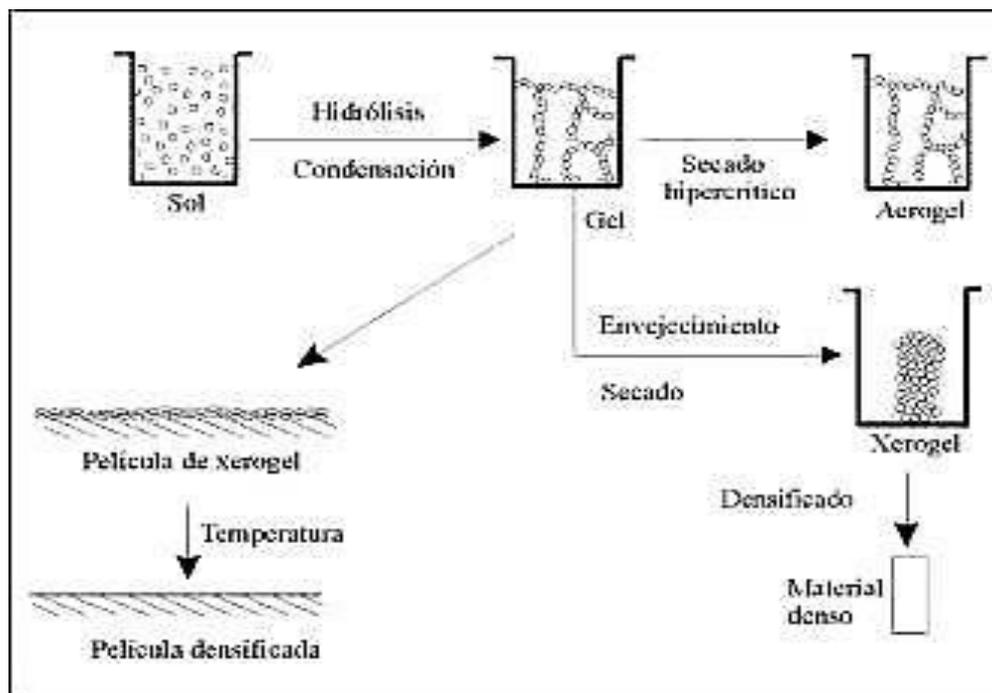


Fig. 1.- Descripción gráfica del Proceso Sol-Gel.



VENTAJAS DEL PROCESO SOL-GEL.

- Baja temperatura de preparación.
- La velocidad de reacción y las propiedades del sólido final pueden ser controladas desde la etapa inicial del proceso.
- Posibilidad de varios procesos de formación.
- Facilidad para obtener sistemas multi-componentes.
- Alta homogeneidad y pureza del producto final.
- Control de la microestructura.

DESVENTAJAS DEL PROCESO SOL-GEL.

- Costo elevado de las materias primas.
- Costo elevado del proceso de secado.
- Falta de familiaridad con el método.
- Riesgos por el manejo de soluciones orgánicas.
- Tiempo largo de gelificación.



CAPÍTULO II:

GENERALIDADES

DE LOS BIOMATERIALES.



I N T R O D U C C I O N

Los Biomateriales se pueden definir como materiales biológicos comunes tales como piel, madera, o cualquier elemento que replazce la función de los tejidos o de los órganos vivos. En otros términos, un Biomaterial es una sustancia farmacológicamente inerte diseñada para ser implantada o incorporada dentro del sistema vivo.

Los Biomateriales se implantan con el objeto de remplazar y/o restaurar tejidos vivientes y sus funciones, lo que implica que están expuestos de modo temporal o permanente a fluidos del cuerpo, aunque en realidad pueden estar localizados fuera del propio cuerpo, incluyéndose en esta categoría a la mayor parte de los materiales dentales que tradicionalmente han sido tratados por separado.

Debido a que los Biomateriales restauran funciones de tejidos vivos y órganos en el cuerpo, es esencial entender las relaciones existentes entre las propiedades, funciones y estructuras de los materiales biológicos, por lo que son estudiados bajo tres aspectos fundamentales: materiales biológicos, materiales de implante y la interacción existente entre ellos dentro del cuerpo. Dispositivos como miembros artificiales, amplificadores de sonido para el oído y prótesis faciales externas, no son considerados como implantes.

El éxito de un Biomaterial o de un implante depende de tres factores principales: propiedades y biocompatibilidad del implante, condiciones de salud del receptor, y habilidad del cirujano que realiza el implante; la física sólo se aplica al primero.

Los requisitos que debe cumplir un Biomaterial son:



- I. Ser Biocompatibles, es decir, debe ser aceptado por el organismo, no provocar que éste desarrolle sistemas de rechazo ante la presencia del Biomaterial.
- II. No ser tóxico, ni carcinógeno.
- III. Ser químicamente estable (no presentar degradación en el tiempo) e inerte.
- IV. Tener una resistencia mecánica adecuada.
- V. Tener un tiempo de fatiga adecuado.
- VI. Tener densidad y peso adecuados.
- VII. Tener un diseño de ingeniería perfecto; esto es, el tamaño y la forma del implante deben ser los adecuados.
- VIII. Ser relativamente barato, reproducible y fácil de fabricar y procesar para su producción en gran escala.

Otra característica a tener en cuenta en la gran mayoría de Biomateriales es su biodegradabilidad. Esta propiedad también está presente en todos los materiales convencionales como plásticos, vidrios, o incluso calcetines de lana.

Todo es biodegradable, aunque el tiempo en que su descomposición ocurra no sea el mismo. Se define a la biodegradabilidad como la resistencia de una sustancia a ser descompuesta en los elementos químicos que la componen por la acción de organismos vivos, normalmente microorganismos, bajo condiciones ambientales.



A mayor biodegradabilidad, más fácil su descomposición. Un ejemplo claro se puede encontrar en la ingeniería de tejidos, donde gracias a esta propiedad se puede implantar un material que se comporte como sustituto temporal del tejido dañado, mientras éste se regenera.

Progresivamente la masa del biomaterial irá disminuyendo por acción propia de las células del organismo, metabolismo, y por mecanismos físico-químicos, como la hidrólisis, de forma controlada hasta desaparecer completamente en el tiempo adecuado.

A veces los términos reabsorbible y degradable se utilizan en la bibliografía como sinónimos, si bien habría que destacar un matiz entre reabsorbible, que el organismo es capaz de metabolizar; y degradable, que se descompone después de un periodo de tiempo. En el caso de los implantes, la biodegradabilidad es muy importante ya que evita una segunda cirugía para eliminar el implante. Se debe garantizar también en el Biomaterial que será químicamente estable y que tendrá un comportamiento eléctrico adecuado para su aplicación. Además, debido a la progresiva pérdida de masa, las propiedades mecánicas se verán afectadas.

Por lo tanto otro aspecto a tener en cuenta a la hora de diseñar un Biomaterial serán sus propiedades mecánicas, como la resistencia mecánica y la fatiga, que dependerán de su aplicación.

A continuación, se citan algunas formas de clasificación de los biomateriales, teniendo presente la cantidad de posibles clasificaciones que existen:



Según su origen:

- Natural, por ejemplo seda, lana, colágeno.
- Sintético, comúnmente denominados materiales biomédicos.

Dentro de los sintéticos y según su naturaleza:

- Metales. Poseen buenas propiedades mecánicas. Usados, por ejemplo, en prótesis ortopédicas, implantes dentales.
- Polímeros. Tienen propiedades cercanas a los tejidos vivos. Son los biomateriales más usados en implantes e ingeniería de tejidos.
- Cerámicos. Son químicamente inertes y estables. Usados, por ejemplo, en prótesis óseas, válvulas de corazón.
- Compuestos. Sus propiedades son muy variadas según los elementos que los constituyan. Usados en todos los campos de la bioingeniería.

En función de la respuesta del propio organismo:

- Inertes
- Bioactivos
- Reimplantados
- Biodegradables
- No degradables



MATERIALES BIOACTIVOS.

El concepto de Material Bioactivo es intermedio entre reabsorbible y bioinerte. Se considera material bioactivo, aquel capaz de interactuar directamente con el medio biológico, en ausencia de una interfase de naturaleza diferente a la del tejido en que es implantada, o sea que es aquel que produce una respuesta biológica específica en la interfase, la cual resulta en la formación de una unión entre los tejidos y el material.

Este concepto ha sido expandido para incluir un gran número de Materiales Bioactivos con un amplio rango de velocidades de unión y de espesor de las capas interfaciales de unión. Ellos incluyen vidrios bioactivos tales como el biovidrio, vitrocerámicos bioactivos tales como el Ceravital A/W o vitrocerámicas, maquinables, hidroxiapatito denso tal como el Durapatito o Calcitita, o compuestos bioactivos tales como Palavital o Biovidrio reforzados con fibras de acero.

Todos los Materiales Bioactivos arriba mencionados forman una unión interfacial con el tejido adyacente. Sin embargo, dependiendo del tiempo de la unión, su resistencia, mecanismo y espesor de la zona de unión difiere para varios materiales.

Este campo se encuentra en pleno desarrollo fundamentalmente con el advenimiento de la implantología y de la interacción entre los implantes y tejido óseo. Este comportamiento se denomina “oseointegración”, donde el material implantado logra un íntimo contacto con el tejido óseo sin ningún otro tejido interpuesto.



Además, con los avances de la medicina regenerativa, observamos Materiales Bioactivos con capacidades de “osteinducción” en el cual el material genera que las células de la periferia se diferencien para la formación de nuevo tejido óseo, y “osteoconducción” donde un material auspicia de soporte mecánico para guiar dicha formación (regeneración tisular guiada). También se consideran Materiales Bioactivos a aquellos que tienen agregado en su composición sustancias antibacterianas y/o antisépticas. Actualmente se encuentran en desarrollo sellantes, sistemas adhesivos y resinas compuestas con agregado de estos agentes Bioactivos.

BIOACTIVIDAD.

En el pasado cuando un ser humano sufría de dolencia, los médicos disponían de pocos recursos para enfrentar este problema, y en consecuencia, se recurría la amputación o extirpación del tejido u órgano dañado. Esta práctica estaba bastante generalizada en todo el mundo antiguo y aunque llegaba a salvar vidas, el ser humano tenía serias deficiencias que deterioraban su calidad de vida.

En algunos casos, sin embargo, ciertos materiales fueron usados con distintivos en las sociedades egipcias, griegas o romanas, y en américa, por los incas, aztecas o mayas.

Los primeros materiales que se usaron con fines médicos fueron materiales naturales como madera, marfil o vidrio. Estos materiales de primera generación simplemente sustituían una parte del cuerpo (patas de palo, ojos de vidrio, etc.), y poco se sabía de su interacción con el cuerpo humano. Después de la segunda guerra mundial, la situación cambió súbitamente debido a la aparición de antisépticos, antibióticos, vacunas y prácticas higiénicas en los hospitales.



Fue entonces cuando se inició el uso de polímeros en la medicina en forma de lentes de contacto y el uso de metales en forma de clavos para la fijación de fracturas. Pese a estas aplicaciones, lo que se buscaba era simplemente que el material no fuera dañino o tóxico para el ser humano.

Posteriormente aparecieron los materiales bioactivos, biodegradables o reabsorbibles, es decir, aquellos que promovieran su integración al medio biológico o que indujera una respuesta adecuada. Ejemplos de estos biomateriales son la hidroxiapatita, los fosfatos tricálcicos (α - β), y los biovidrios y las vitrocerámicas. Actualmente se busca la regeneración tisular mediante el uso de materiales biodegradables, sembrados con células autólogas, que promuevan, después de cierto tiempo, el crecimiento de un tejido similar al dañado.

La Bioactividad es la capacidad que tiene un material de interactuar químicamente con los tejidos del organismo. Esta capacidad se puede determinar mediante la formación de una capa rica en calcio y fósforo sobre la superficie del material (H. SHIN, S. JO, A. G. MIKOS, 2003).



CAPÍTULO III:

FLUIDO CORPORAL

SIMULADO (S.B.F.).



El desarrollo de nuevos materiales con aplicaciones biomédicas requiere de la realización previa de determinados ensayos con los materiales que van a entrar en contacto con el cuerpo humano. Indudablemente, gran parte de los primeros ensayos se realiza in Vitro y no in Vivo. Para ello se utilizan medios naturales o creados artificialmente que tratan de simular los procesos que tiene lugar in Vivo.

La elección de las condiciones a utilizar depende del objetivo del estudio. Dentro de los ensayos in Vitro hay pruebas que requieren la utilización de medios que aporten los nutrientes necesarios para que se produzca el crecimiento de células. En otros casos los ensayos se pueden realizar en sistemas acelulares. Estos casos son mucho más sencillos, pero siempre están definidos mediante un protocolo que permita la reproducibilidad de los mismos.

Los medios utilizados para realizar ensayos biomédicos in Vitro pueden clasificarse en dos grandes grupos: medios naturales y medios artificiales. Estos a su vez pueden subdividirse en distintas categorías.

MEDIOS NATURALES.

Coágulos plasma. El plasma sanguíneo es el componente líquido de la sangre, en el cual están suspendidas las células.

Fluidos biológicos. Como el amniótico, pleural, humor acuoso, serum, etc. De estos el serum es el medio más ampliamente utilizado. Este fluido consiste en plasma en el que se han eliminado los factores de coagulación (como fibrina).



Este medio puede ser obtenido de sangre de adulto, sangre de caballo, sangre de cordero. Para su utilización hay que tener en cuenta que las diferentes preparaciones de serum pueden diferir en sus propiedades.

Extractos de tejido como extracto de embrión bovino, hígado, leucocitos, etc.

MEDIOS ARTIFICIALES.

Diversos organismos internacionales como la United States Pharmacopeia o la European Pharmacopea han establecido modelos de medios naturales creados artificialmente. Con ellos se realizan diferentes estudios in Vitro, por ejemplo, las velocidades de disolución de fármacos, bioactividad de implantes, desarrollo de cultivos celulares.

Estos medios pueden clasificarse en acelulares y medios que permiten el crecimiento de las células. Dentro del último el factor determinante para clasificar y elegir es el tiempo durante el cual es necesario que se mantengan las células vivas. Los medios artificiales utilizados para crecimiento celular se preparan para desarrollar una de las siguientes funciones:

- Supervivencia de células inmediata (soluciones salinas equilibradas).
- Supervivencia prolongada (soluciones salinas equilibradas suplementadas con entre un 5 y un 20% de serum).
- Crecimiento indefinido de las células
- Desarrollo de funciones especiales, sin que sea necesaria la utilización de células.

En este grupo se encuentra el fluido biológico (corporal) simulado.



El medio Fluido Corporal Simulado (FCS) o Simulated Body Fluid (FBS), es el que se usa para los ensayos in Vitro. La utilización de FCS en los ensayos de nuevos biomateriales para sustitutos óseos se ha convertido en un método sencillo y económico y que sirve de indicador de la bioactividad de los biomateriales.

Otro tipo de clasificación de los medios artificiales para ensayos in Vitro, comúnmente empleada, consiste en dividirlos en cuatro grandes grupos en función de su composición: medios que contiene serum, medios libre de serum, medios definidos químicamente, medios libres de proteínas, a este grupo pertenecen por ejemplo: el fluido biológico simulado, los fluidos humor acuoso, fluidos gástricos, etc.

La composición y los métodos de preparación de los diferentes medios, así como las condiciones de conservación, están perfectamente definidos, por ejemplo, la United States Farmacopeia define el Fluido Cerebrospinal como agua milliQ (ultra pura) que contiene los siguientes componentes (Tabla 1) en las cantidades indicadas en cada caso:

Tabla 1.- Composición del Fluido Simulado Cerebroespinal.

Componentes	Unidades Convencionales	SI Unidades
Albumina	10 - 30 mg/dl	100 – 300 mg/l
Calcio	2.1 - 2.7 mEq/l	1.05 – 1.35 mmol/l
Cloruro	115 - 130 mEq/l	115 – 130 mmol/l
Glucosa	50 - 80 mg/dl	2.75 – 4.40 mmol/l
Lactato	10 – 25 mg/dl	1.11 – 2.81 mmol/l
Leucito	0 – 5 células	0 – 0-005 cel/l
Total Proteínas	15 – 45 mg/dl	15 – 45 mg/dl



DISOLUCIONES TAMPÓN UTILIZADOS EN MEDIOS ARTIFICIALES.

A la hora de diseñar el estudio de reacciones biológicas es muy importante mantener el pH en el rango fisiológico. En Tabla 2 se indican los pH de diversos fluidos biológicos. Por tanto, los sistemas tampón son un componente fundamental además de las sales inorgánicas y los componentes orgánicos como glucosa, lactato, etc., en los medios utilizados para ensayos in Vitro.

Tabla 2.- pH de distintos Fluidos Biológicos.

Fluido Extracelular	Localización en el Cuerpo	Rango de pH
Plasmas (FCS)	Tejido	7.3 – 7.4
Jugo Pancreático	Páncreas	7.0 – 8.0
Humor acuoso	Ojo	7.4
Gástrico (SGF)	Estomago	1.2 – 2.6
Intestinal (SIF)	Intestino	7.4 – 7.6
Orina (SU)	Tracto urinario	4.5 – 8.2
Sudor (SS)	Epidermis	3.8 – 6.5
Cerebroespinal (CSF)	Cerebro y medula espinal	7.4 – 7.7
Pulmonar	Pulmón	7.1 – 7.4

La utilización de disoluciones tampón con sales de cationes o aniones inorgánicos u orgánicos muchas veces está limitada porque estos cationes o aniones pueden interferir con las reacciones biológicas que están siendo estudiadas. El uso de disoluciones tampón Zwitteriónicas para estos ensayos introducido por Good, cambió la situación.



Este tipo de sistemas muestra baja interacción con los procesos biológicos debido al hecho de que la parte aniónica y catiónica son carboxilatos, sulfonatos o grupos amonio. El pKa de las disoluciones tampón Zwitteriónicas entra dentro de los límites fisiológicos. Además la naturaleza de estos los hace solubles en agua. La Tabla 3 presenta un esquema con el rango de pH en el que se pueden utilizar diversos sistemas Zwitteriónicos.

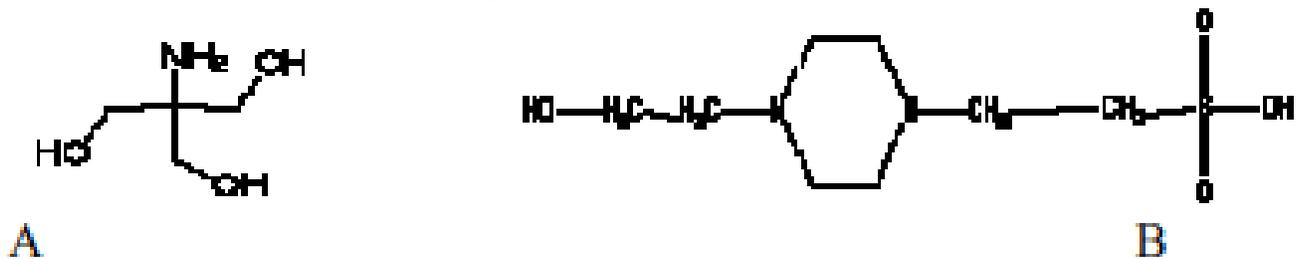
Tabla 3.- Rangos de pH de utilización de las distintas Soluciones Tampón usadas en Líquidos Corporales Simulados.

Disolución tampón	Intervalo de pH de uso
MES-NaOH-NaCl	5.2 – 7.1
MES-NaOH	5.6 – 7.8
ADA-NaOH-NaCl	5.6 – 7.5
ACES-NaOH-NaCl	5.9 – 7.8
PIPES-NaOH	6.1 – 7.5
BES-NaOH-NaCl	6.2 – 8.1
MOPS--NaOH-NaCl	6.2 – 8.1
TES-NaOH-NaCl	6.6 – 8.5
HEPES-NaOH	6.8 – 8.2
DIPSO-NaOH	7.1 – 8.1
TAPSO-NaOH	7.2 – 8.2
Tricina-NaOH-NaCl	7.2 – 9.1
POPSO-NaOH	7.3 – 8.3
HEPPSO-NaOH	7.4 – 8.4
Bicina-NaOH-NaCl	7.4 – 9.3
TAPS-NaOH-NaCL	7.5 – 9.4
HEPSS-NaOH	7.5 – 8.7



Normalmente, el sistema de mantenimiento de la concentración de H^+ en cada fluido extracelular se encuentra definido. En el caso de fluido biológico simulado está ampliamente aceptado el uso de HEPES y TRIS. En la Figura 2 se presentan sus estructuras químicas, TRIS (tris-hidroximetil-aminometano) y HEPES (2-(4-(2-hidroxietil)-1-piperazinil) etano sulfónico).

Fig. 2.- Formula Química de los Tampones Zwitteriónicos mas utilizados en el Fluido Biológico Simulado A) TRIS, B) HEPES.



FLUIDO CORPORAL SIMULADO.

Este es un medio artificial acelular, es decir que es un medio sencillo que no requiere la adición de nutrientes que permitan soportar el crecimiento de células. Los componentes de este medio son sales inorgánicas en concentraciones similares a las del plasma humano y un tampón biológico que no está presente en el cuerpo humano pero es necesario para alcanzar el pH del plasma (7.4).

El primer plasma acelular simulado o líquido corporal simulado (FCS) 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 T. Kokubo y colaboradores, 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. Kokubo en su descripción convencional (cFCS) del plasma simulado empleaba disoluciones tampón de TRIS y HCl para regular el pH.

Desde que se descubrió que las superficies convenientemente tratadas de bioglass y titanio inducen in Vitro la deposición de Hidroxiapatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ (Figura 3) y que al poner estas superficies en fluido corporal simulado la capa que se depositaba era similar a la del hueso natural y estaba fuertemente adherida a la capa de titanio, no han cesado las investigaciones sobre este método.

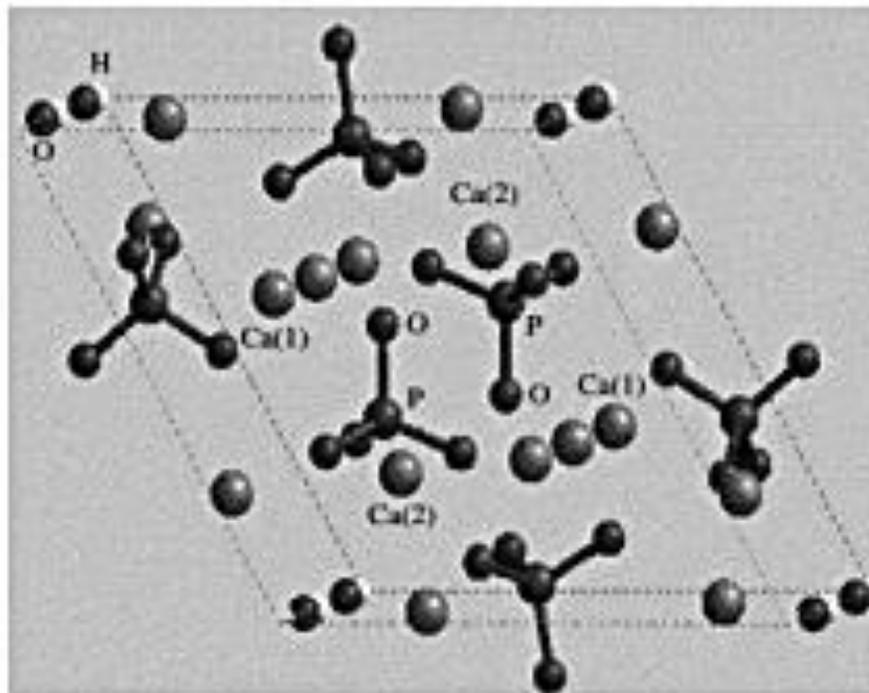
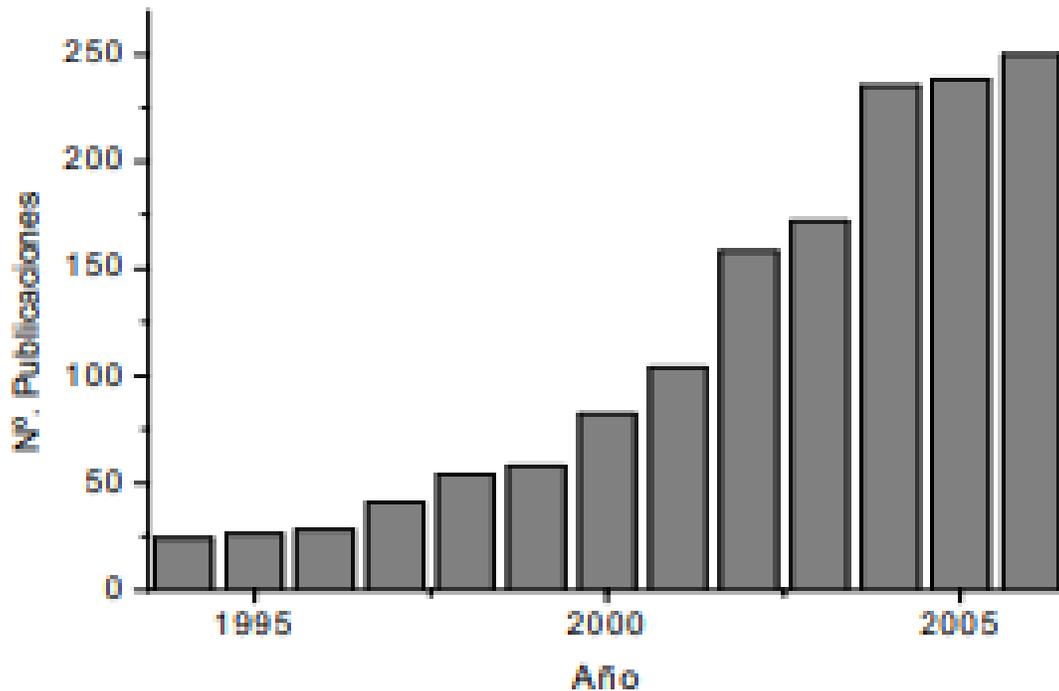


Fig. 3.- Celda unidad de la Hidroxiapatita, sus constantes de celda son $a=b=9.52\text{Å}$ $c=6.87\text{Å}$.



Las publicaciones relativas al crecimiento de Hidroxiapatita desde fluidos corporales han crecido exponencialmente en los últimos años (Ver Grafica 1) y se realizan sobre todos los tipos de materiales.



Gráfica 1.- Publicaciones sobre método de crecimiento de Hidroxiapatita desde Fluidos Corporales Simulados en distintos materiales.

En el año 2003, Kokubo revisó la composición (rFCS) 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. El comportamiento del HEPES in Vivo todavía no ha sido estudiado.

En la Tabla 4 se indica la composición de distintos Fluidos Corporales.



Tabla 4.- Concentraciones de iones en Fluidos Corporales Naturales y Simulados. Donde: c-FCS es el Fluido Biológico Convencional, r-CFS es el revisado, HSSB es la solución equilibrada de Hanks, ESS es la solución salina de Earle.

Fluido	Na⁺ (mM)	K⁺ (mM)	Mg²⁺ (mM)	Ca²⁺ (mM)	Cl⁻ (mM)	HCO³⁻ (mM)	HPO₄²⁻ (mM)	SO₄²⁻ (mM)
Plasma total	142	5	1.5	2.5	103	27	1	0.5
Plasma disociado	142	5	1	1.3	103	27	1	0.5
cFCS	142	5	1.5	2.5	148.8	4.2	1	0.5
rFCS	142	5	1.5	2.5	103	27	1	0.5
HSSB	142.1	5.33	1.46	0.9	146.8	4.2	0.78	0.41
ESS	143	5.37	1.8	0.8	123.5	26.2	1	0.8

El crecimiento de la capa de Hidroxiapatita desde fluidos simulados es lento, tarda varias semanas o hasta meses en crecer sobre titanio o bioglass. Para aumentar la velocidad se recurre con frecuencia a disoluciones con mayor grado de super saturación, lo que permite aumentar la velocidad de nucleación.

Es común utilizar disoluciones con concentraciones de iones calcio y fosfato en 1.5 o más veces mayores que en el fluido corporal simulado. Aun así, para recubrir totalmente una superficie de titanio o la de su aleación en una disolución de 1.5 o 2xFCS, se necesita esperar una media de dos o tres semanas, renovando la disolución cada 36h o 48h.

También se han utilizado disoluciones que contiene 5xFCS para conseguir mejorar la cinética de deposición en titanio o en polímeros.



En el caso del titanio no se usa ninguna disolución tampón y el valor del pH presenta valores próximos a 5.8. El pH se ajusta burbujeando continuamente el gas CO₂ dentro de un recipiente. En estas condiciones el recubrimiento de 30 µm de espesor se consigue en tan solo 6 horas.

El recubrimiento no se hace más espeso hasta pasadas 48h con continuo burbujeo de CO₂ y una temperatura de 50° C. En el caso de los experimentos con polímeros bioactivos se ha investigado como afectan los cambios en el pH. La apatita formada con 5xFCS tiene una morfología y composición similares a las formadas por el proceso biomimético clásico, como la del hueso natural (Kokubo, T., Takadama, H., 2006).



CAPÍTULO IV:

TÉCNICAS DE

CARACTERIZACIÓN.



Las moléculas absorben radiación electromagnética: Cuando una onda encuentra a una molécula, puede cambiar la dirección de propagación (dispersión) de esa onda, o puede ser absorbida. En este último caso, una molécula absorbe un fotón y su energía interna aumenta para entrar a un estado inestable, por lo que rápidamente vuelve a liberar esa energía sobrante y vuelve al estado inicial que es más estable. El estado inicial se denomina estado fundamental y el estado más energético se llama estado excitado. La absorción de radiación produce un paso del estado fundamental al *excitado* (excitación) y en el proceso contrario (llamado relajación) hay una liberación de energía. Esta energía liberada en la relajación puede ser en forma de calor o en forma de radiación electromagnética otra vez. Este último proceso de desprendimiento de radiación se llama de *emisión*. Estos procesos se pueden representar como una reacción química y en un diagrama de energía.

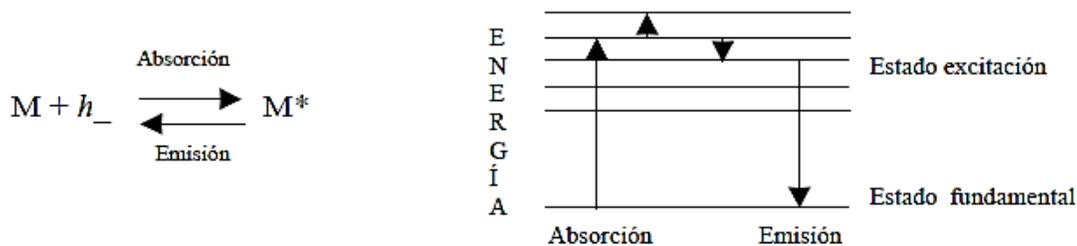


Fig. 4.- Absorción y Emisión.

El aumento del nivel energético interno de la molécula produce unos cambios en los enlaces intramoleculares y/o movimiento de los electrones alrededor del átomo. Estos enlaces se llaman transiciones y se clasifican en tres tipos:

Transiciones electrónicas	átomos	↑ Energía requerida
Transiciones vibracionales	moléculas o iones	
Transiciones rotacionales	moléculas o iones	



Así las radiaciones más energéticas (VIS, UV y mayores) comunican suficiente energía como para alterar el movimiento orbital de los electrones, tanto alrededor de un átomo solo, como de los orbitales de enlace entre átomos. Las radiaciones menos energéticas (IR) producen cambios en los movimientos de vibración y rotación de la molécula. Estas últimas son muy específicas de cada enlace y por lo tanto de cada molécula, por lo que se utilizan como técnicas de identificación.

Para realizar una identificación, generalmente se hace incidir sobre la sustancia estudiada radiaciones electromagnéticas de diferente energía. Normalmente se estudia un rango de radiaciones y se va aumentando (o disminuyendo) la longitud de onda de las radiaciones incidentes desde un extremo del rango hasta el extremo opuesto. Así se obtiene un espectro de absorción de la sustancia, que se puede representar gráficamente y este espectro es como una huella digital de esa molécula en donde se encuentran registrados todos los enlaces y sus transiciones correspondientes. Entonces, si tenemos el espectro de absorción de una molécula podemos identificarla con bastante exactitud. La gráfica de la probabilidad de absorción contra longitud de onda se denomina *espectro de absorción* y la *espectroscopia de absorción* se refiere a la adquisición y análisis de los datos de absorción.

La absorción de energía de longitud de onda resulta de la diferencia de energía entre niveles.

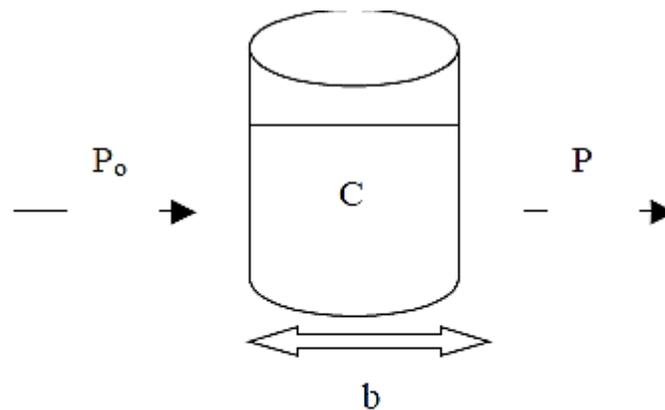
$$\lambda = \frac{hc}{E_2 - E_1} \dots (7)$$



Donde $E1$ es el nivel de energía de la molécula antes de la absorción y $E2$ es un nivel de energía alcanzado durante la absorción. En cambio entre niveles de energía se llama transición, que representa la energía requerida para mover un electrón de una órbita a otra.

Ley de Lambert-Beer.

La cantidad de radiación electromagnética absorbida por un analito se puede relacionar cuantitativamente con la concentración de dichas sustancias en solución. La transmitancia (T) se define como la fracción de radiación incidente transmitida por la disolución. Si la potencia radiante que incide sobre la disolución es P_0 y P la potencia radiante que sale, entonces:



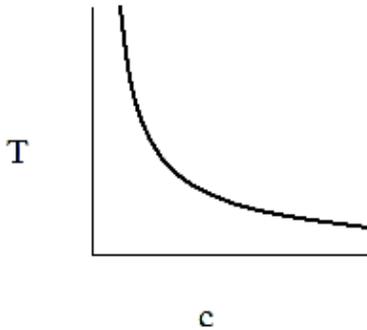
$$T = \frac{P}{P_0}$$

Fig. 5.-Ley de Lambert-Berr.

Además, se observa que la potencia de la energía transmitida disminuye geoméricamente (exponencialmente) con la concentración C y con la distancia b recorrida a través de la disolución.



$$T = 10^{-k \cdot c}$$



$$T = 10^{-k' \cdot b}$$

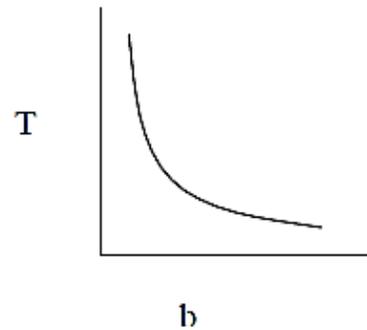


Fig. 6.- Grafica exponencial.

Donde k y k' son constantes de proporcionalidad y combinando ambas y aplicando logaritmos

$$T = 10^{-a \cdot b \cdot c}$$

$$-\log T = a \cdot b \cdot c = A \quad \dots(8)$$

Que es la expresión matemática de la Ley de Beer y que indica la relación directa entre la absorbancia de un analito y su concentración en disolución.

Cuando se usan unidades molares se llama absortividad molar (ϵ) y se expresa en $L/mol \cdot cm$. La probabilidad de absorción en una longitud de onda está caracterizada por el coeficiente de absorción molar a esa longitud de onda. Si la luz de intensidad I_0 pasa a través de una sustancia de espesor d (en cm) y concentración molar c , la intensidad de la luz transmitida obedece la Ley de Lambert-Beer:



$$I = I_0 10^{-\epsilon dc} \quad \text{o} \quad \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\epsilon dc \quad \dots(9)$$

Donde λ es el coeficiente de absorción molar o también denominado coeficiente de extinción molar.

Una molécula o parte de una molécula que puede ser excitada por absorción se llama cromóforo. En sistemas biológicos los cromóforos generalmente tienen máximos de absorción en el rango del UV lejano al visible.

Los parámetros medidos generalmente son densidad óptica o λ . La longitud de onda correspondiente al pico de máxima absorción se denomina $\lambda_{m\acute{a}x}$ y es a esta longitud de onda que se mide λ . Algunas de las bandas de absorción consisten de múltiples picos y las longitudes de onda correspondientes a los picos tienen coeficientes de absorción molar más pequeños.

Tabla 5.- Longitud de Onda.

Compuesto	Absorción máxima $\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	Coefficiente de extinción molar $\epsilon \times 10^3$ ($M^{-1}cm^{-1}$)
NADH	260	~15
	340	6.2
FAD	260	~15
	375	~9
	445	11
-caroteno	~450	~12
Ácido linoleico (<i>trans-trans</i>)	231	35
Ácido linoleico (<i>cis-trans</i>)	234	24.5
Triptofano	280	5.6
	219	47
Tirosina	274	1.4
	222	8
	193	48
Fenilalanina	257	0.2
	206	9.3
	188	60
DNA	258	6.6
RNA	258	7.4
Colesterol	~235	20



ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN MOLECULAR (UV-Vis).

La espectrometría UV/Vis se utiliza habitualmente en la determinación cuantitativa de soluciones de iones metálicos de transición y compuestos orgánicos muy conjugados. Las soluciones de iones metálicos de transición pueden ser coloreadas (es decir, absorben la luz visible) debido a que los electrones en los átomos de metal se pueden excitar desde un estado electrónico a otro. El color de las soluciones de iones metálicos se ve muy afectado por la presencia de otras especies, como algunos aniones o ligandos.

Los compuestos orgánicos, especialmente aquellos con un alto grado de conjugación, también absorben luz en las regiones del espectro electromagnético visible o ultravioleta. Los disolventes para estas determinaciones son a menudo el agua para los compuestos solubles en agua, o el etanol para compuestos orgánicos solubles. Los disolventes orgánicos pueden tener una significativa absorción de UV, por lo que no todos los disolventes son adecuados para su uso en espectrometría UV.

Aunque los complejos de transferencia de carga también dan lugar a colores, éstos son a menudo demasiado intensos para ser usados en mediciones cuantitativas. El espectrofotómetro UV/Vis puede utilizarse como detector para la Cromatografía Líquida de Alta Resolución (CLAR). La presencia de un analito da una respuesta que puede ser proporcional a la concentración. Para resultados precisos, la respuesta del instrumento al analito debe compararse con la respuesta a un estándar, lo que es muy similar al uso de curvas de calibración. La respuesta (por ejemplo, el pico de altura) para una concentración particular se conoce como factor de respuesta.



ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).

El análisis cualitativo infrarrojo (IR) se puede llevar a cabo por identificación del grupo funcional o mediante la comparación de espectros de absorción IR de materiales desconocidos con los materiales de referencia conocidos, o ambos.

Estos espectros pueden ser obtenidos a través de transmisión, reflexión y otras técnicas, tal como espectroscopia foto acústica (PAS).

Los espectros para ser comparados deben ser obtenidos por la misma técnica y bajo las mismas condiciones.

Un espectro por sí mismo no proporciona una estructura química exacta de un compuesto, pero si proporciona información sobre su funcionalidad basada en la localización e intensidad de la banda, se requieren espectros de referencia para obtener información estructural exacta.

Para interpretar un espectro se debe tomar en cuenta lo siguiente:

1. Se debe tener un espectro de buena calidad.
2. Preparación apropiada de la muestra.
3. Material relativamente puro.
4. Espectros de referencia para comparación.

Los compuestos inorgánicos son difícil de identificar en la región media del IR (dan muy pocas bandas).



Los espectros de transmisión se obtienen colocando una delgada capa y uniforme de la muestra perpendicular al haz de infrarrojo, el espesor de la muestra debe ser adecuado para no saturar el detector. Las técnicas para obtener espectros de transmisión varían dependiendo del estado de muestra: sólido, líquido y gas, la mayoría de las muestras, excepto las películas, requieren ventanas transparentes IR o matrices que contengan la muestra.

Celda sellada de longitud de paso variable: permiten estudiar los líquidos en un rango de longitudes de paso ajustable de 0.040 mm a 6.000 mm en incrementos de 0.005 mm mediante la rotación en sentido antihorario de un conjunto de tapa de manguito externo alrededor del cuerpo de la celda que separa las ventajitas.

Los espectros obtenidos por configuraciones de reflexión comúnmente exhiben ambas características de reflexión y absorción son afectados por los índices de refracción de los medios y las interfaces, la comparación debe basarse en que la muestra como la referencia son ejecutadas bajo las mismas condiciones experimentales. El espectro de la superficie de una muestra por reflexión a menudo difiere del espectro del material a granel según el registrado por espectroscopia de transmisión. Esto es porque la química de la superficie a menudo difiere del grueso del material, debido a factores tales como la oxidación superficial, la migración de especies desde el bulto hasta la superficie y posible contaminantes en la superficie, los espectros por Reflectancia pueden ser obtenidos por cuatro configuraciones: Reflectancia especular, Reflectancia difusa reflexión – Absorción reflexión interna también llamada Attenuated Total Reflection (ATR).



El comienzo de la espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) significó la disponibilidad de espectros digitales y abrió la posibilidad de espectros, permitiendo enormes ganancias de eficiencia en la comparación de espectros desconocidos a materiales de referencia.

Métodos para identificar

1. Huella digital (comparación de frecuencias, características).
2. Identificación positiva por búsqueda en bases de datos (HQI).
3. Comparación contra una referencia (correlación).
4. Clasificación o discriminación utilizando algoritmos matemáticos.

Índice de calidad aciertos (HQI), que es una medida de que tan bien se compara el espectro de consulta con cada espectro de consulta con cada espectros de referencia. HQI no cuenta toda la historia y no nos dice mucho sobre la calidad de la coincidencia entre los espectros de consulta y de referencia.

Para determinar la calidad de una coincidencia, confiamos en el valor del HQI o en una comparación visual de la muestra y los espectros de referencia. Hay problemas potenciales con ambos métodos. El valor real del HQI puede ser engañoso porque hay una serie de factores que pueden reducir, significativamente el valor del HQI.

1. Para compuestos muy similares, la correlación no puede ser suficiente específica.
2. Esto se vuelve un problema cuando los espectros tienen picos dominantes idénticos, debido a la naturaleza del producto.



3. Una correlación de 0.98 es suficiente para coincidir dos espectros y obtener un resultado. Según su aplicación, es recomendable introducir otro umbral de correlación en cualquier fila en la tabla. Introduzca un valor entre 0.00 (sin similitud) y 1.00 (idéntico).

4. En la mayoría de los casos, el umbral de correlación es suficiente para identificar un material, pero, a veces, también es recomendable introducir otro umbral de discriminación. Esta es una prueba adicional para asegurar que se discrimina entre espectros. Los umbrales de discriminación y correlación se deben cumplir para obtener un resultado (Hernandez Ambrosio, 2018).



PROPIEDADES TEXTURALES

Medio Poroso. Podríamos definir a un medio poroso como aquel material compuesto por dos fases: una matriz sólida y en su interior un sistema de huecos (poros) que pueden o no estar interconectados entre sí. Estos últimos pueden tener geometrías, tamaños y topologías variadas, dependiendo del origen de su formación.

La geometría de un sistema poroso describe las formas y tamaños de sus poros como así también la rugosidad de la superficie. Mientras que la topología nos dice el modo en que dichos poros están conectados entre sí. Uno de los conceptos más útiles para caracterizar la topología de un medio es el número de coordinación z .

PARÁMETROS MACROSCÓPICOS.

Porosidad. Quizá la propiedad más simple de un sistema poroso sea su porosidad ϕ , la cual se define como la fracción de su volumen ocupada por los poros.

Es importante distinguir entre esta porosidad y la porosidad accesible ϕ_i la cual es la fracción de ϕ , a la que puede llegarse desde la superficie externa del sistema. Dependiendo del tipo de medio poroso, la porosidad puede variar desde prácticamente cero para metales y ciertas rocas volcánicas, hasta cerca de 1 para aerogeles. La porosidad de un sistema puede ser medida por diversos métodos. El más simple es el método directo, en el cual el volumen total del sistema es medido y posteriormente la muestra es compactada para remover todo el espacio poroso. Luego la diferencia de estos volúmenes nos da la porosidad total del sistema. Para medir la porosidad accesible el método más ampliamente utilizado es el llamado expansión de gas.



Área Superficial Específica

El área superficial específica de un sólido S es definida como el área intersticial de la superficie de los poros por unidad de masa y es uno de los principales parámetros para evaluar la capacidad adsorptiva de los sólidos. Varía desde unos pocos cm^2/g para rocas, llega a valores de 600 y 1000 m^2/g para aerogeles y alcanza valores de hasta 2000-3000 m^2 para carbones activados.

Tortuosidad. La tercera característica importante de un medio poroso es la tortuosidad T , la que usualmente es definida como la razón entre la longitud real que debe recorrer una partícula de fluido para unir dos puntos en el seno del medio poroso y la distancia en línea recta entre dichos puntos.



Fig. 7.- A partir de la figura, definamos la tortuosidad como: $T=l/l_0$.



PARÁMETROS MICROSCÓPICOS.

La estructura microscópica de un medio poroso es un tema extremadamente difícil de tratar debido a las enormes irregularidades que se encuentran en la geometría de los poros y en la forma en que se conectan entre sí. Los trabajos recientes en este campo están ayudando a explicar y correlacionar varios fenómenos en medios porosos, aunque los mismos a veces resultan imperfectos y semi-cuantitativos.

Hablar del diámetro de un poro o de su tamaño es una simplificación que está muy lejos de la realidad, en donde los poros naturales de formas geométricas simples y regulares son la excepción. En años recientes, y en contraste a esto último, se han logrado sintetizar nuevos materiales porosos de geometrías muy simples, en forma de cilindros, de esferas, etc.

Poros. Si se efectúa un examen cuidadoso de un medio poroso, es común encontrarse con dos tipos de entidades dentro de lo que usualmente denominamos poros. Ellas son las cavidades, donde reside la mayor parte de la porosidad del medio y de los canales o gargantas que conectan a las cavidades entre sí.

Para representar este intrincado espacio se asigna una dada geometría a las cavidades y enlaces cilíndricos para los canales. En los modelos que se presentan más adelante, las cavidades están representadas por los sitios o nodos de la red y las gargantas por los enlaces. Todo el volumen de una cavidad porosa puede asignarse al nodo correspondiente o, alternativamente, puede repartirse entre sus enlaces.

El primer modo de reparto es comúnmente usado en el modelado de fenómenos de catálisis y sorción, mientras que la segunda opción es la más usada en los procesos de transporte de fluidos en medios porosos. Por supuesto, también existen modelos en los que tanto los sitios como enlaces pueden tener un volumen asociado.

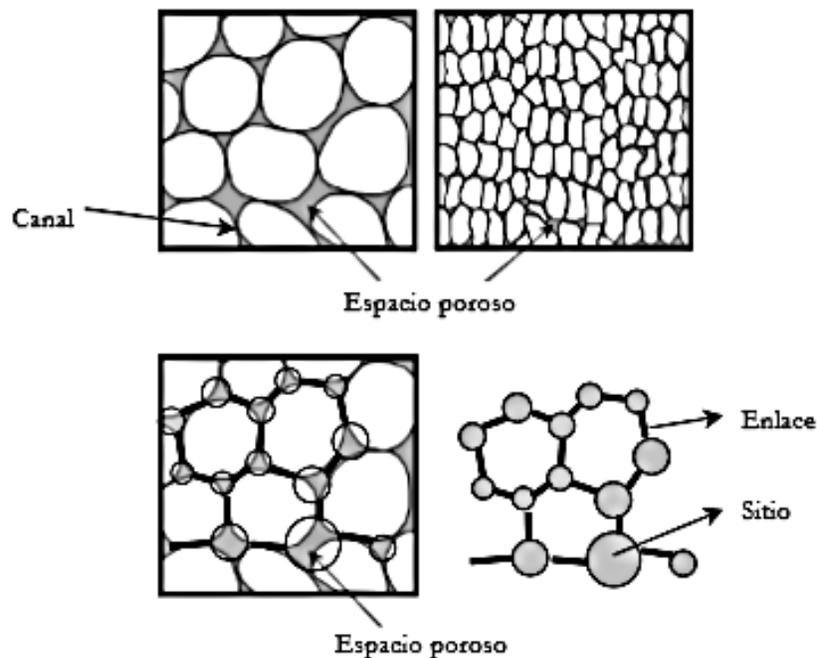


Fig. 8.- Representación esquemática del espacio poroso mediante sitios y enlaces.

TOPOLOGÍA DE LA ESTRUCTURA POROSA.

Como se mencionó anteriormente, los poros se conectan entre sí formando redes, las que pueden llegar a ser de una complejidad asombrosa. Los parámetros que caracterizan la topología de estas redes son su dimensionalidad y su conectividad.



Podemos definir ahora la conectividad z como el número de canales que desembocan en una dada cavidad del medio. Para un espacio poroso regular es fácil determinar z , pero para una estructura irregular se debe definir un número de coordinación promedios que debe obtenerse sobre una muestra lo suficiente grande.

En el caso de medios microscópicamente desordenados pero macroscópicamente homogéneos, z será independiente del tamaño de la muestra. Además, las propiedades topológicas de los medios porosos son invariantes bajo cualquier deformación del espacio poroso.

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

Los sistemas porosos pueden ser de naturaleza muy diferente, lo que da lugar a que sus poros constituyentes presenten una variedad de formas y tamaños. De las diferentes dimensiones que caracterizan a un dado poro, es de especial interés su dimensión transversal w , es decir, el diámetro de un poro cilíndrico o la distancia entre las placas en el caso de los poros formados por planos paralelos.

La importancia de conocer el tamaño de los poros radica en que las características de los procesos de transporte y adsorción en el interior del poro están fuertemente influenciadas por su tamaño. Una conveniente clasificación de los poros de acuerdo a su dimensión transversal w , fue propuesta originalmente por Dubinin y posteriormente adoptada oficialmente por la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).



Dimensión transversal w	
Microporo	Menor a $\approx 20 \text{ \AA}$ ¹
Mesoporo	Entre $\approx 20 \text{ \AA}$ y $\approx 500 \text{ \AA}$
Macroporo	Mayores que $\approx 500 \text{ \AA}$

¹ $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 0.1 \text{ nm}$

Fig. 9.- Clasificación de los poros de acuerdo a su dimensión transversal w .

Esta clasificación se basa en las propiedades que presentan los diferentes poros de acuerdo a su dimensión w en los procesos de adsorción y que se manifiestan en las isothermas de adsorción. Los límites de distinción entre los distintos tipos de poros son solo aproximados ya que las propiedades que se presentan en el proceso de adsorción son dependientes de su geometría y de las características de la molécula que absorbe. Si bien la mayoría de los materiales poseen las 3 clases de poros en su red interna es común referirse a materiales micro, meso o macroporosos. Con esta nomenclatura se verifica que la porosidad de dicho material esta principalmente concentrada en una determinada zona del rango de poros.

DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE POROS.

Dado que tanto las características que posee el fenómeno de adsorción como el de transporte de fluidos en el interior de un medio poroso están gobernadas por las dimensiones que tienen los poros que forman su estructura, es importante conocer la denominada “función de distribución de tamaños de poros” $f(w)$, la que nos brinda información sobre la abundancia de poros de un tamaño dado que existe en el material. Actualmente, los métodos más utilizados para medir el tamaño de poros son:



1. Experimentos de adsorción-desorción.
2. Porosimetría de mercurio.
3. SAS (small-angle scattering).
4. NMR (nuclear magnetic resonance).

Cada uno de estos métodos posee su propio rango de aplicabilidad dado los límites que imponen los supuestos e hipótesis que adoptan (McCabe, W.L., Smith, J.C. y Harriott, P., 2007)..



CAPÍTULO V:

SINTESIS DE

MATERIALES EN EL

LABORATORIO.



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 mmHg y con una temperatura ambiente promedio de 20°C.

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

Para la obtención del Xerogel de Fierro, la temperatura fue de 60°C.

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

La caracterización por espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FT-IR), fue llevada en fase líquida hasta la Gelificación y en fase polvo a la temperatura de 400°, 500° y 600°C a presión ambiental.

Las Propiedades Texturales fueron llevadas a cabo en el sistema (95% de SiO₂ - 5% FeO) a una temperatura de calcinación de 500°C.

MATERIALES.

Para la síntesis de los Sistemas Mixtos de $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ el material de vidriería empleado fue el que se enumera a continuación:

Matraz de Tres Bocas de 500 ml

Termómetro de -20°C a 180°C

Probeta de 100 ml

Pipetas Graduadas de 2 y 5 ml

Perilla de Seguridad

Matraz aforado de 100ml

Vasos de Precipitados de 25, 50 y 100 ml

Mortero de Ágata

Embudo de separación

Crisol de Porcelana

Soporte Universal

Pinzas de Doble Presión

Pinzas de tres dedos con nuez

Agitador Magnético pequeño



Fig. 10.- Vidriería empleada en la Síntesis de los Biomateriales.

El equipo utilizado fue el siguiente:

Parillas de Agitación y Calentamiento

Balanza Analítica

Reóstato

Mufla Programable

Mantilla de Calentamiento

Estufa de Secado



Fig. 11.- Equipo Eléctrico utilizados en la preparación de los Biomateriales.

REACTIVOS QUIMICOS.

Para la síntesis de los sistemas mixtos de $\text{SiO}_2\text{-FeO}$, los reactivos químicos utilizados fueron los siguientes:

Tetraetoxisilano (TEOS: $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$), Etanol (EtOH: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) como disolvente y el precursor de Hierro Acetilacetinado (III) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ (An, G. S., Choi, S. W., 2017).



Fig. 12.- Reactivos Químicos empleados en la Síntesis de Reacción.



Para los estudios de caracterización los reactivos químicos requeridos por los equipos de caracterización de Ultravioleta Visible (UV-Vis) e Infrarrojos por Transformada de Fourier (FT-IR) fueron Etanol Anhidro (EtOH: C₂H₆O), y para el equipo de Propiedades Texturales se ocuparon Gases de Helio (He) y Nitrogeno (N₂).

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

1° PARTE EXPERIMENTAL: OBTENCION DE SOLES DE SiO₂-FeO A DIFERENTE CONCENTRACION.

Tabla 6.- Datos de los Precursores utilizados.

Reactivo	Densidad ($\frac{g}{ml}$)	Pureza (%)	Peso Molecular ($\frac{g}{mol}$)
TEOS	0.933	98	208.33
Fierro Acetilacetinado (III)	5.24	97	353.17

Tabla 7.- Cálculos utilizados en los sistemas.

Sistema	Relación Estequiometrica	Calculo Estequiometrico
SiO ₂	-	$\frac{12 \text{ ml SiO}_2(0.933 \frac{g}{ml})(0.98)}{208.33 \frac{g}{mol}}$ = 0.0526 mol SiO ₂ ... (10)
SiO ₂ -FeO (95%-5%)	0.0526 mol SiO ₂ → 95% ... (11) 0.00277 mol FeO → 5% ... (12)	$\frac{0.00277 \text{ mol FeO}(353.17 \frac{g}{mol})}{0.97}$ = 1.0079 g FeO ... (13)
SiO ₂ -FeO (96%-4%)	0.0526 mol SiO ₂ → 96% ... (14) 0.00219 mol FeO → 4% ... (15)	$\frac{0.00219 \text{ mol FeO}(353.17 \frac{g}{mol})}{0.97}$ = 0.7979 g FeO ... (16)
SiO ₂ -FeO (97%-3%)	0.0526 mol SiO ₂ → 96% ... (17) 0.00162 mol FeO → 3% ... (18)	$\frac{0.00162 \text{ mol FeO}(353.17 \frac{g}{mol})}{0.97}$ = 0.5923 g FeO ... (19)

En base a los cálculos y a la estequiometría de las reacciones involucradas en el proceso de síntesis, se aplicó el procedimiento directo para la obtención de Soles del sistema de $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ el cual contenía relación molar de 95% de Silicio y 5% del alcóxido de Hierro Acetilacetinado (III) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, para ello en un Matraz de tres bocas se hicieron reaccionar las cantidades correctas de Tetraetoxisilano (TEOS: $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$) con Etanol (EtOH : $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) – Mezcla I, el cual actuó como disolvente, y se dejó en constante agitación durante un tiempo de 30 minutos.

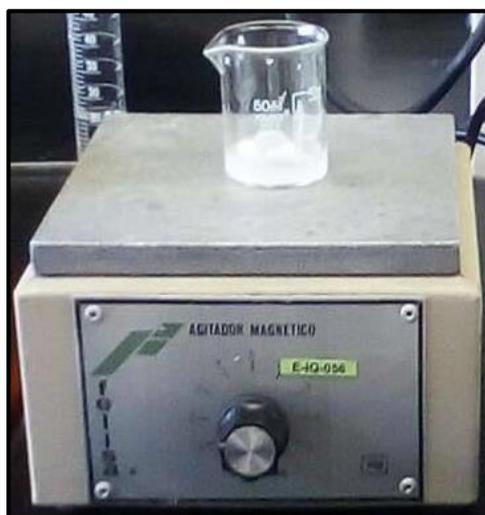


Fig. 13.- Síntesis de Reacción de la Mezcla I.



Fig. 14.- Síntesis de Reacción de la Mezcla II.

En un segundo Matraz se hicieron reaccionar el alcóxido de Hierro Acetilacetinado (III) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ con Etanol (EtOH : $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) – Mezcla II, este último también actuó como disolvente, y se dejó en constante agitación durante un tiempo de 30 minutos.



Fig. 15.- Sol del Sistema Mixto de $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ recién preparado.

Posteriormente se hicieron reaccionar las mezclas I y II, dejando el mezclado durante un lapso de 15 minutos, donde se puede observar una mezcla homogénea y el cambio de coloración del sistema reaccionante a un tono cobrizo intenso.

Finalmente la muestra obtenida del sistema mixto de $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ 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.

Mediante el mismo procedimiento se prepararon las otras dos muestras variando la concentración molar de las muestras a 96% de Silicio y 4% del alcóxido de Fierro Acetilacetinado (III) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ y 97% de Silicio y 3% del alcóxido de Fierro Acetilacetinado (III) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$.



Fig. 16.- Aplicación de Ultrasonidos de Alta Frecuencia en los sistemas obtenidos.

Una vez obtenidas las tres muestras de los sistemas mixtos en base al precursor de Fierro se procedió a realizar la caracterización por espectroscopias de Ultravioleta Visibles (UV-Vis) e Infrarrojos por Transformadas de Fourier (FT-IR) en fase líquida.

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.

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



Fig. 17.- Xerogel del Sistema Mixto de $\text{SiO}_2\text{-FeO}$.



Fig. 18.- Fase polvo del Sistema Mixto de $\text{SiO}_2\text{-FeO}$.

Después se colocaron estas muestras en un Crisol de Porcelana y fueron calcinaron a una temperatura de 400° , 500° y 600°C en una Mufla programable, donde las condiciones de operación fue el aumento de temperatura de 1°C por minuto hasta llegar a la temperatura deseada, donde se dejó a esta temperatura durante 3 horas.



Fig. 19.- Calcinación del Sistema Mixto de $\text{SiO}_2\text{-FeO}$.



Nuevamente se realizó la caracterización por espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FT-IR) a las temperaturas de calcinación de cada una de las muestras para comprobar que las especies químicas seguían presentes a estas temperaturas.

Finalmente se llevó a cabo el estudio de Propiedades Texturales del sistema de óxidos mixtos con la mayor concentración de Hierro (95% de SiO₂ - 5% de FeO), determinando la isoterma de adsorción a través de los datos de presión relativa y volumen arrojados del estudio en cada una de las muestras, donde se utilizó Nitrógeno (N₂) como adsorbato y Helio (He) para la desgasificación de los materiales a 300°C. Con este estudio, se obtuvieron las áreas, diámetros y volumen de poro, demostrando la estructura de los materiales.

2° PARTE EXPERIMENTAL: DETERMINACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD DE LOS SISTEMAS MIXTOS DE SiO₂-FeO A DISTINTA CONCENTRACION.

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 8:

Tabla 8.- Reactivos con el respectivo Grado de Pureza y la Cantidad a añadir en la Solución 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	-----	40ml
CaCl₂	>95.0	0.293
Na₂SO₄	>99.0	0.072
TRIS	>99.9	6.063
1.0M HCl	-----	Aprox. 0.8ml

Para iniciar con el procedimiento de preparación, en un recipiente de plástico, fueron añadidos aproximadamente 700 ml de agua pura destilada de 1000 ml y se agito agita por medio de un agitador magnético mientras se llegaba a la temperatura de 36.5°C.

Posteriormente, fueron agregados los reactivos dentro del recipiente de plástico con agua pura destilada, siguiendo el orden mostrado en la Tabla 5 y esperando que cada reactivo haya sido completamente disuelto antes de agregar el siguiente.

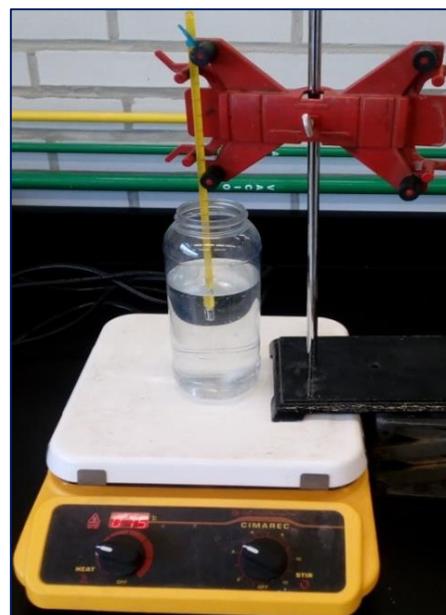


Fig. 20.- Armado del Sistema para la preparación del S.B.F.



Fig. 21.- 8.036gr. de NaCl.



Fig. 22.- 0.325gr. de NaHCO₃.



Fig. 23.- 0.225gr. de KCl.

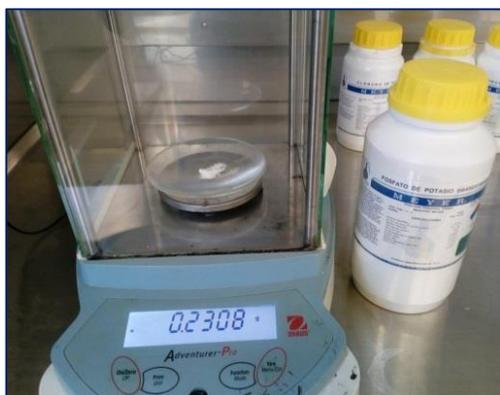


Fig. 24.- 0.230gr. de K₂HPO₄·3H₂O.



Fig. 25.- 0.072 gr. de Na₂SO₄.

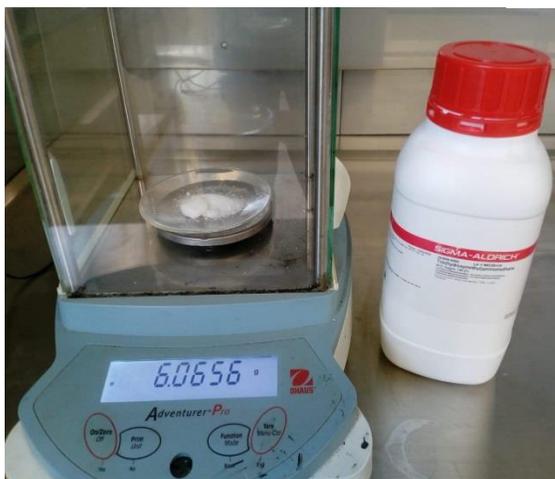


Fig. 26.- 6.063 gr. de TRIS.

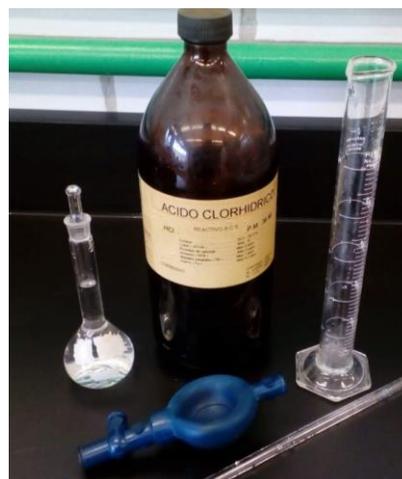


Fig. 27.- 40 ml. De HCl 1 M.

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.

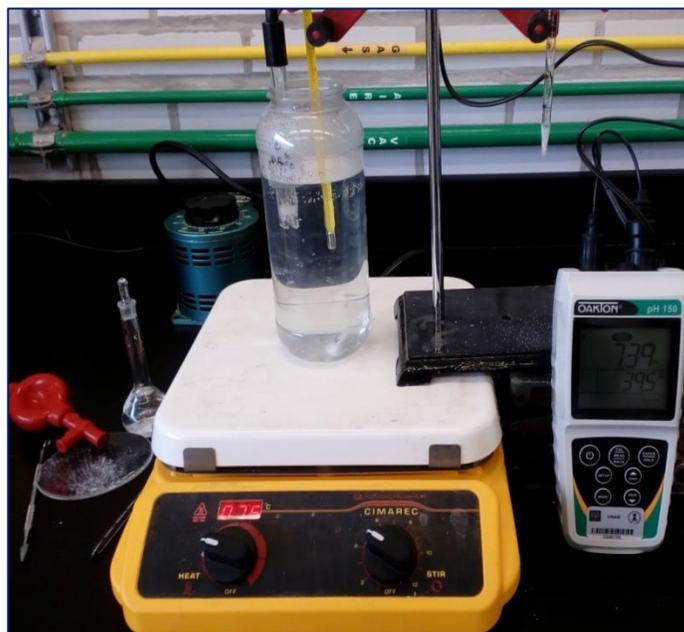


Fig. 28.- S.B.F.

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 (Catalán M. C., 2013-1014).

DEPOSICIÓN DE PELLETS DE LOS SISTEMAS MIXTOS DE FIERRO EN FLUIDO CORPORAL SIMULADO (S.B.F.).

Una vez que se gelificaron los sistemas, se procedió a la trituración de los Xerogeles. Con el polvo obtenido se prepararon pellets, los cuales fueron depositados en 35 ml del Fluido Corporal Simulado por un lapso de 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^{+2} , PO_4^{+2} y Na^+ .



Fig. 29.- Pastillas de los Xerogeles obtenidos.



Fig. 30.- Inmersión de las Patillas en S.B.F.



CAPÍTULO VI:

CARACTERIZACIÓN DE

MATERIALES EN EL

LABORATORIO.



CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE

(UV-Vis).

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



Fig. 31.- Equipo de UV-Vis.

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



MANUAL DE OPERACIÓN DEL ESPECTROMETRO PERKIN ELMER

LAMBDA 10.

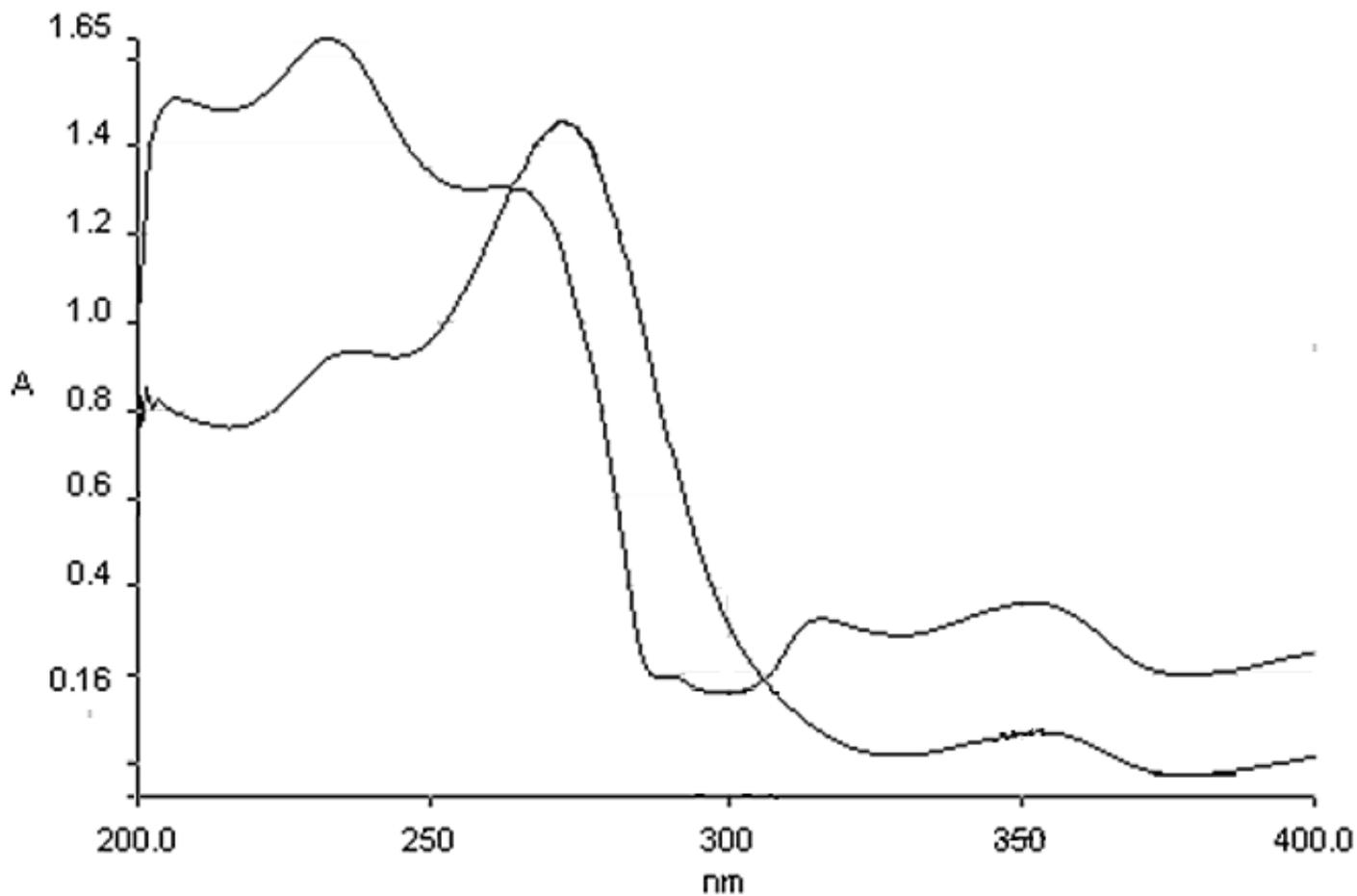
1. Encender el equipo, en el botón de color verde que se encuentra en la parte trasera del equipo y esperar 10 minutos a que el equipo se estabilice en las variaciones de corriente.
2. En el equipo de cómputo, abrir el software UV-lab correspondiente al equipo y proporcionar los datos de la muestra.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

INTERPRETACION DE LOS GRAFICOS OBTENIDOS EN EL UV Vis.

La espectroscopía 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 Grafica 2, 3 y 4 se presentan los espectros UV-Vis del sistema $\text{SiO}_2\text{-FeO}_2$ a diferente concentración molar (95, 96 y 97% de Silicio y 5,4 y 3% del alcóxido de Fierro Acetilacetinado (III) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$), cuyos sistemas fueron estabilizados con el agente quelante Acetilacetona, el cual puede actuar como ligante mono y bidentado.

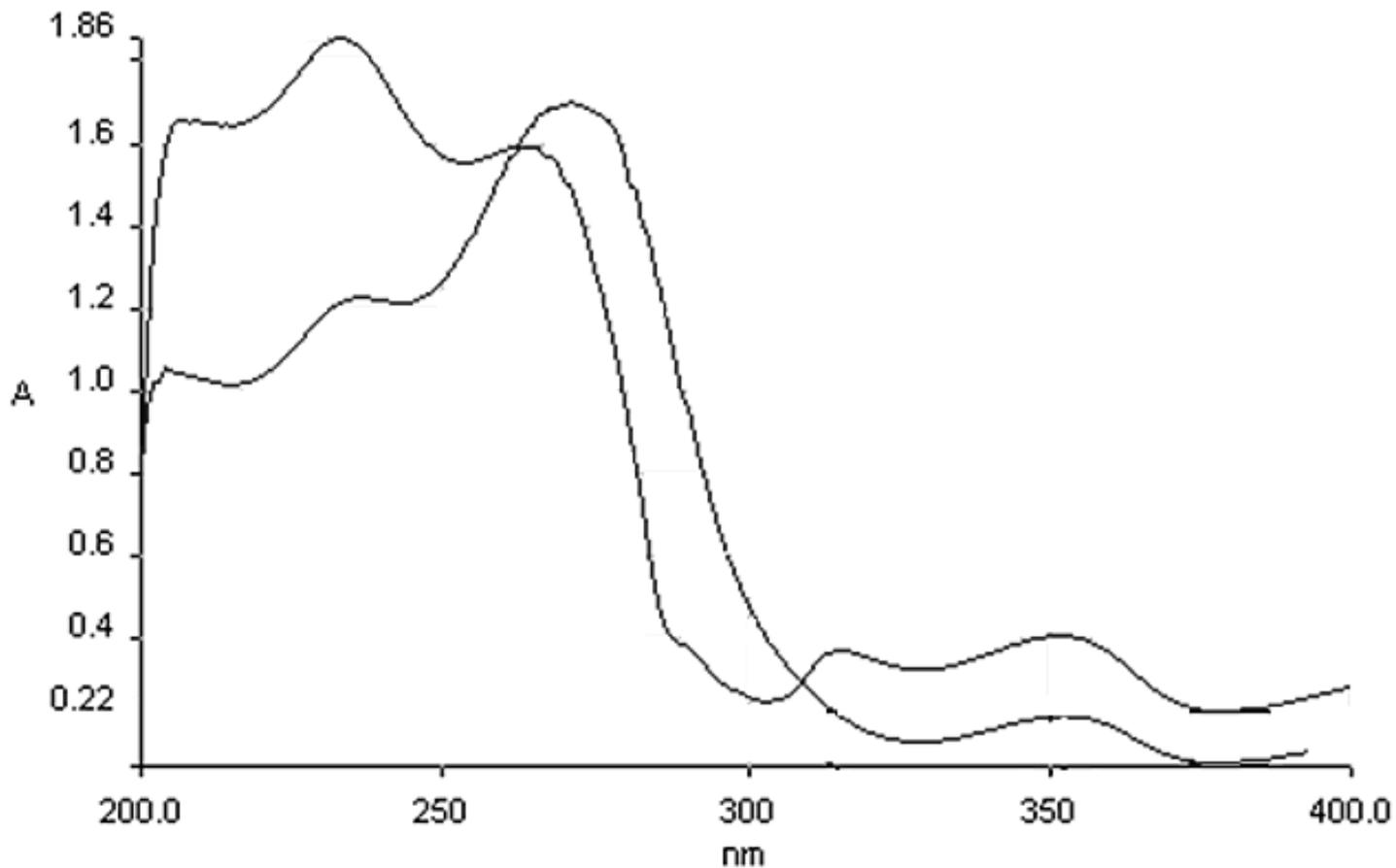


Grafica 2.- Espectros de UV-Vis correspondientes a la Concentración Molar de 95% de Silicio y 5% de Fierro Acetilacetinado (III) $Fe(C_5H_7O_2)_3$, Recién Preparados y con varios días de Polimerización.



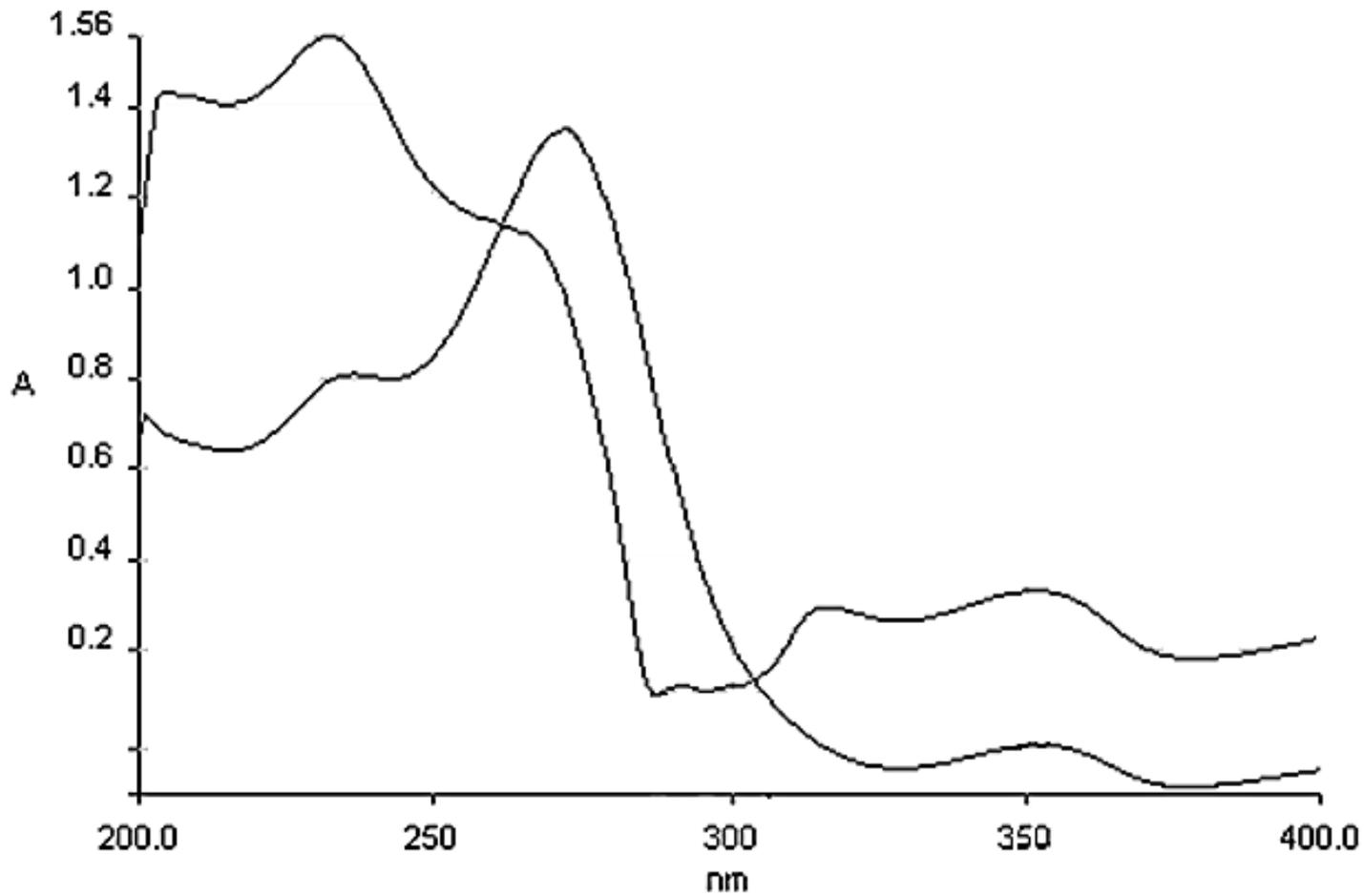


Grafica 3.- Espectros de UV-Vis correspondientes a la Concentración Molar de 96% de Silicio y 4% de Fierro Acetilacetinado (III) $Fe(C_5H_7O_2)_3$, Recién Preparados y con varios días de Polimerización.





Grafica 4.- Espectros de UV-Vis correspondientes a la Concentración Molar de 97% de Silicio y 3% de Fierro Acetilacetinado (III) $Fe(C_5H_7O_2)_3$, Recién Preparados y con varios días de Polimerización.



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.



Fig. 32- Equipo de FT-IR.

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



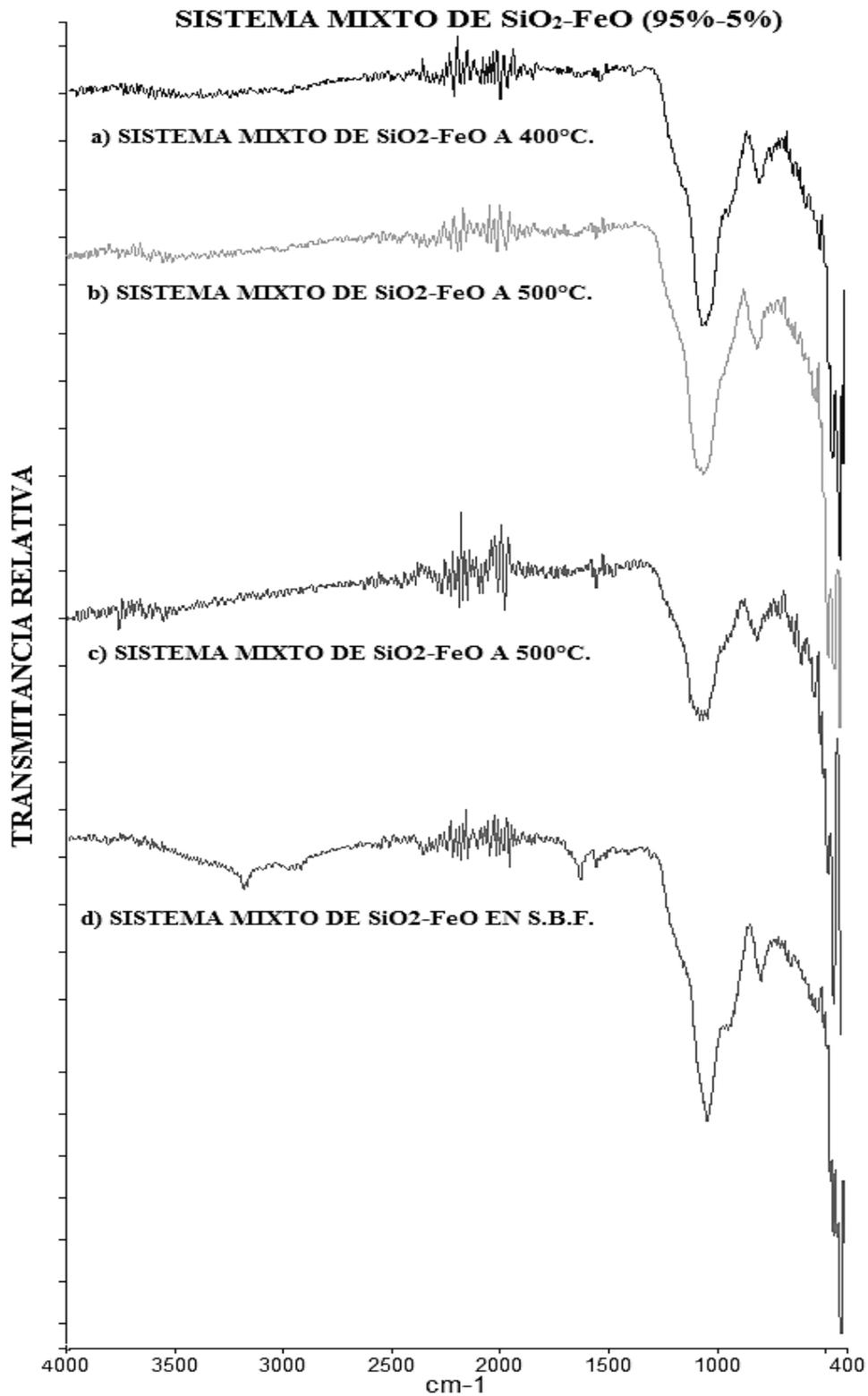
MANUAL DE OPERACIÓN DEL ESPECTROMETRO VARIAN 640-IR.

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

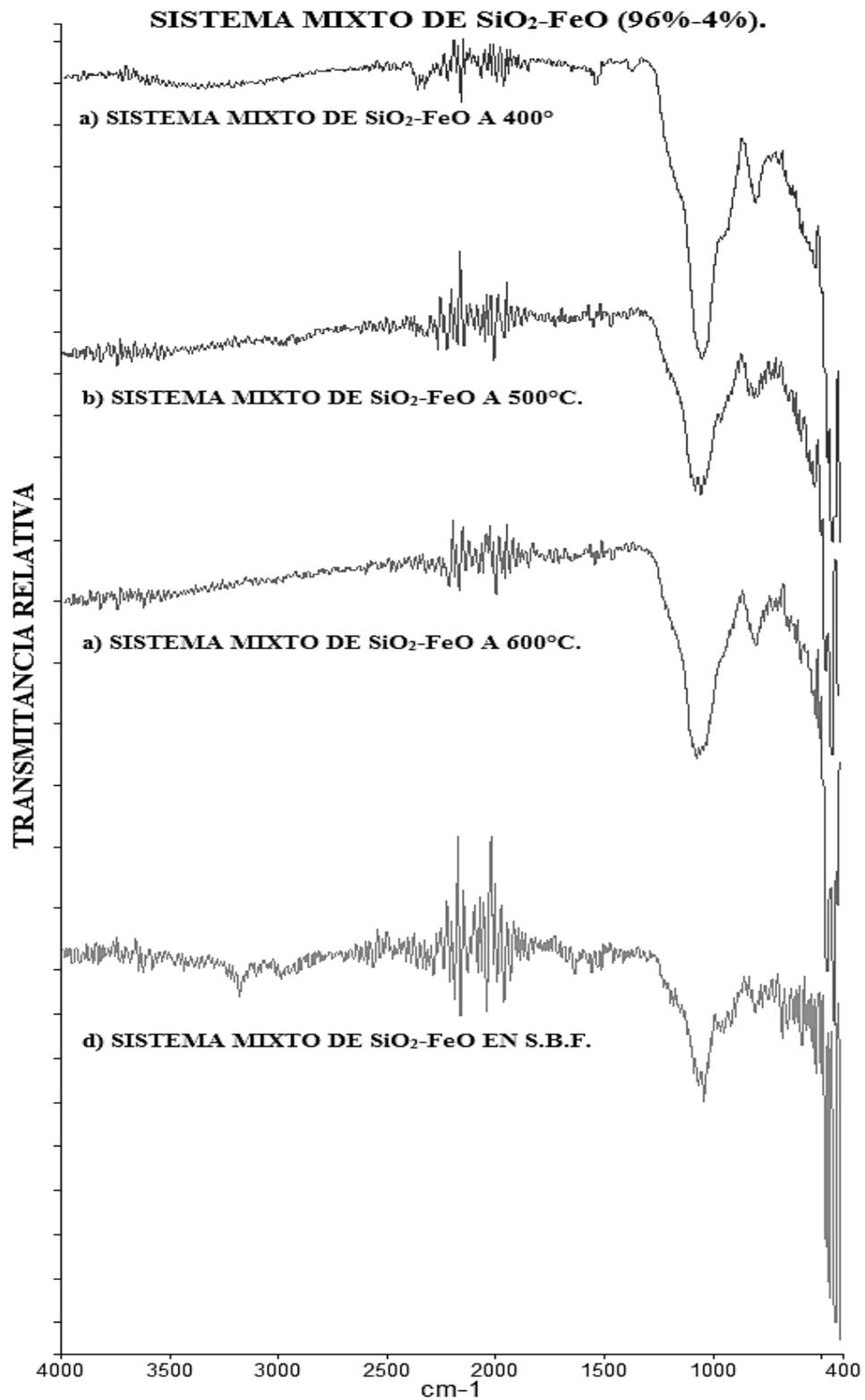
INTERPRETACION DE LOS GRAFICOS OBTENIDOS EN EL FT-IR.

Las Graficas 5, 6 y 7 presentan los espectros FT-IR del sistema $\text{SiO}_2\text{-FeO}_2$ a diferente concentración molar (95, 96 y 97% de Silicio y 5,4 y 3% del alcóxido de Fierro Acetilacetona (III) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$), cuyos sistemas fueron estabilizados con el agente quelante Acetilacetona.

Grafica 5.- Espectros de FT-IR correspondientes a la Concentración Molar de 95% de Silicio y 5% de Hierro Acetilacetinado (III) $Fe(C_5H_7O_2)_3$, calcinados a 400°, 500° y 600°C y en inmersión de S.B.F.



Grafica 6.- Espectros de FT-IR correspondientes a la Concentración Molar de 96% de Silicio y 4% de Hierro Acetilacetinado (III) $Fe(C_5H_7O_2)_3$, calcinados a 400°, 500° y 600°C y en inmersión de S.B.F.



Grafica 7.- Espectros de FT-IR correspondientes a la Concentración Molar de 97% de Silicio y 3% de Hierro Acetilacetinado (III) $Fe(C_5H_7O_2)_3$, calcinados a 400°, 500° y 600°C y en inmersión de S.B.F.

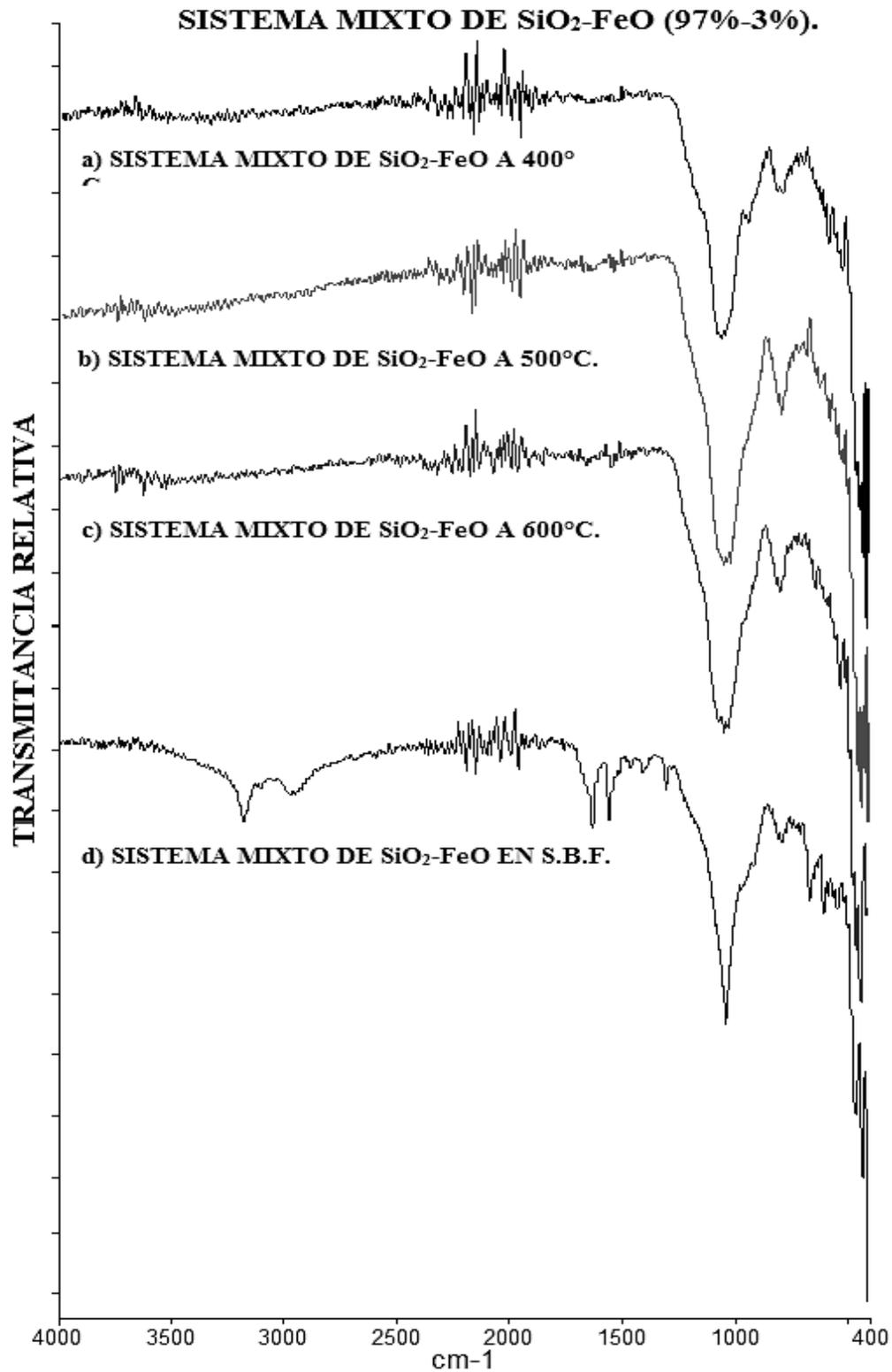




Tabla 9.- Asignación de Bandas de la Espectroscopia FT-IR del Sistema Mixto SiO₂-FeO en Fase Polvo y en cuanto a su Bioactividad.

RELACIÓN MOLAR 97% - 3%		
ASIGNACIÓN DE BANDAS EN LOS ESPECTROS	NUMERO DE ONDA (cm⁻¹)	
	FASE POLVO	BIOACTIVIDAD
O-H	16020-1650	
Si-O-Si	460-480 o 670-800	
Si-O-Si	1790-1800	
Fe-O	560-630	
Fe-O-Si	980	
Si-OH	940	
-CH ₂ u OH	3300-3700	
γ-Fe ₂ O ₃	635-590	
HPO ₄	470, 570, 605, 1140	X
P-O	560, 570, 603	X
C-O	1520-1530	X
γ-Ca ₂ P ₂ O ₇	720	X

CARACTERIZACION DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES DE LOS BIOMATERIALES.

Las propiedades texturales de adsorción-desorción de las muestras fueron obtenidas en el analizador Bel Sorp Mini II y el desgasificador: Bell Prep II, el equipo utilizado es de la marca BEL-JAPAN.



Fig. 33.- Equipo de Área.

Es importante destacar que se tomo como referencia a la muestra con un mayor contenido de fierro (95%-5%), para la determinación de las principales propiedades texturales de los sistemas de óxidos mixtos como el área superficial, el volumen del poro y el tamaño del poro.

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



MANUAL DE OPERACIÓN DEL ANALIZADOR BELL SORP MINI II.

1. Para la preparación de la muestra, esta tiene que ser colocada en el desgasificador Bell Prep, la cual estará en contacto con Helio a una temperatura de 300°C durante un lapso de 3 horas.
2. Posteriormente, en el equipo Bell Sorp Mini II es colocado el Nitrógeno, el cual estará en contacto con la muestra.
3. Se coloca la cantidad de muestra que desea ser analizada en una celda, pesando esta muestra en la Balanza Analítica, y anotando la cantidad en gramos obtenida.
4. Posteriormente, la celda es adaptada al equipo procurando que las celdas queden totalmente ajustadas.
5. Se inicia el software que realizara la medición, colocando los datos requeridos y se comienza con el estudio.

INTERPRETACION DE LAS ISOTERMAS OBTENIDAS EN EL ANALIZADOR BELL-JAPAN.

El estudio de área de los materiales producidos se ha determinado por adsorción-desorción de nitrógeno.



Tabla 10.- Área de Superficie del Sistema de Óxidos Mixtos de $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ (95%-5%) a una temperatura de calcinación de 400°C .

DATOS DE AREA SUPERFICIAL DEL SISTEMA DE OXIDOS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ SINTETIZADO CON ACETILACETONA CALCULADO POR VARIOS METODOS CALCINADO A 400°C	
Punto sencillo de área superficial a $P/P_0 = 0.324368889$:	1.7895 m^2/g
Área Superficial BET	1.8242 m^2/g
BJH Adsorción acumulativa de área superficial de poros con un diámetro entre 1.7000 nm y 300.0000 nm	5.684 m^2/g
BJH Desorción acumulativa de área superficial de poros con un diámetro 1.7000 nm y 300.0000 nm	6.2610 m^2/g

Tabla 11.- Volumen de Poro del Sistema de Óxidos Mixtos de $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ (95%-5%) a una temperatura de calcinación de 400°C .

DATOS DE VOLUMEN DE PORO DEL SISTEMA DE OXIDOS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ SINTETIZADO CON ACETILACETONA CALCULADO POR VARIOS METODOS CALCINADO A 400°C	
Desorción de un solo punto volumen total de poros de poros menor que 20.8203 nm de diámetro a $P/P_0 = 0.900000000$:	0.006750 cm^3/g
BJH Adsorción acumulativa del volumen de poros entre 1.7000 nm y 300.0000 nm de diámetro	0.009028 cm^3/g
BJH Desorción acumulativa del volumen de poros entre 1.7000 nm y 300.0000 nm de diámetro	0.009806 cm^3/g



Tabla 12.- Tamaño de Poro del Sistema de Óxidos Mixtos de SiO₂-FeO (95%-5%) a una temperatura de calcinación de 400°C.

DATOS DE TAMAÑO DE PORO DEL SISTEMA DE OXIDOS MIXTOS DE SiO₂-FeO SINTETIZADO CON ACETILACETONA CALCULADO POR VARIOS METODOS CALCINADO A 400°C	
Desorción del diámetro medio de los poros	14.79992 nm
BJH Adsorción diámetro medio de poro	6.3526 nm
BJH Desorción diámetro medio de poro	6.2646 nm
D-H Adsorción diámetro medio de poro	6.3901 nm
D-H Desorción diámetro medio de poro	6.2980 nm

Tabla 13.- Área de Superficie del Sistema de Óxidos Mixtos de SiO₂-FeO (95%-5%) a una temperatura de calcinación de 500°C.

DATOS DE AREA DE SUPERFICIE DEL SISTEMA DE OXIDOS MIXTOS DE SiO₂-FeO SINTETIZADO CON ACETILACETONA CALCULADO POR VARIOS METODOS CALCINADO A 500°C	
Punto sencillo de área superficial a P/Po = 0.324368889:	1.9459 m²/g
Área Superficial BET	2.1761 m²/g
BJH Adsorción acumulativa de área superficial de poros con un diámetro entre 1.7000 nm y 300.0000 nm	6.157 m²/g
BJH Desorción acumulativa de área superficial de poros con un diámetro 1.7000 nm y 300.0000 nm	6.4986 m²/g



Tabla 14.- Volumen de Poro del Sistema de Óxidos Mixtos de SiO₂-FeO (95%-5%) a una temperatura de calcinación de 500°C.

DATOS DE VOLUMEN DE PORO DEL SISTEMA DE OXIDOS MIXTOS DE SiO₂-FeO SINTETIZADO CON ACETILACETONA CALCULADO POR VARIOS METODOS CALCINADO A 500°C	
Desorción de un solo punto volumen total de poros de poros menor que 20.8203 nm de diámetro a P/Po = 0.9000000000:	0.007321cm³/g
BJH Adsorción acumulativa del volumen de poros entre 1.7000 nm y 300.0000 nm de diámetro	0.009702cm³/g
BJH Desorción acumulativa del volumen de poros entre 1.7000 nm y 300.0000 nm de diámetro	0.010279cm³/g

Tabla 15.- Tamaño de Poro del Sistema de Óxidos Mixtos de SiO₂-FeO (95%-5%) a una temperatura de calcinación de 500°C.

DATOS DE TAMAÑO DE PORO DEL SISTEMA DE OXIDOS MIXTOS DE SiO₂-FeO SINTETIZADO CON ACETILACETONA CALCULADO POR VARIOS METODOS CALCINADO A 500°C	
Desorción del diámetro medio de los poros	13.45732 nm
BJH Adsorción diámetro medio de poro	6.3029 nm
BJH Desorción diámetro medio de poro	6.3266 nm
D-H Adsorción diámetro medio de poro	6.3225 nm
D-H Desorción diámetro medio de poro	6.3606 nm



ANALISIS DE RESULTADOS.

A continuación se explican a detalle cada uno de los resultados obtenidos durante la presente investigación experimental, enfocando primeramente la síntesis de materiales de óxidos mixtos a nivel laboratorio; para posteriormente analizar los espectros obtenidos por medio de la técnica de espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis) y espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier aplicadas al sistema mixtos en variación a la relación molar de 95% - 5%, 96% - 4% y 97% - 3% en Silicio y Fierro.

En cada una de las muestras se realizaron los cálculos correspondientes basados en la estequiometría de las reacciones involucradas, y a base de prueba y error durante la experimentación se analizaron las concentraciones a utilizar ya que al aumentar la concentración de Fe este tendía a precipitarse, por lo cual se concluyó trabajar con 5%, 4% y 3% con respecto al precursor de Fierro; demostrando una estabilidad química sin precipitación cuando se utilizaron dichas concentraciones. Para la síntesis del Fluido Corporal Simulado (S.B.F.), se mantuvo un estricto cuidado en el laboratorio, controlando la concentración de cada uno de los reactivos, a una temperatura a 36.5 °C y un pH entre 7.35 y 7.40 para evitar su precipitación de la solución.

A partir de la aplicación del Proceso Sol Gel, se observó en las muestras de manera cualitativa, la homogeneidad y transparencia de los tres sistemas, y cuyas propiedades son características de este proceso, así también observando inicialmente que los sistemas tomaban una coloración rojo ladrillo al momento de su preparación.



En la realización del análisis de las tres muestras por espectroscopia de Ultra Violeta Visible (UV-Vis), se pudo apreciar a través de los gráficos, el avance de la polimerización en los sistemas, observando así también la evolución de las especies químicas en un periodo de 30 días.

Lo anterior se puede inferir que es consecuencia de la aparición y desaparición de especies químicas presentes en los sistemas y los cuales se realizaron a temperatura ambiente. También se pudieron relacionar los principios teóricos acerca del funcionamiento del equipo de UV-Vis así como los accesorios de los que está compuesto este equipo de análisis y con ello poder aplicar los conocimientos investigados así como la operación del equipo a las muestras sintetizadas.

En la técnica de análisis por Espectroscopia Infrarroja por (FTIR) se determinaron los principales grupos funcionales presentes en cada una de las tres muestras, en base a los principios de la región del espectro electromagnético y la cual toma como referencia la vibración de las moléculas, dando como resultado bandas características de cada especie dentro del espectro.

Con la correcta interpretación, se determinaron enlaces de O-H, de alcanos correspondientes al grupo Si-O, también se observa el enlace Fe-O, pero el más representativo es el enlace Fe-O-Si, que se encuentra presente en las gráficas, también encontramos diferentes tipos de enlaces como son O-H, -CH₂.



Posterior a la inmersión de S.B.F., bandas nuevas se generaron, mostrando en el espectro enlaces de Ca-O, lo cual es un indicio de la presencia de hidroxiapatita así como enlaces de P-O, HPO₂ y γ -Ca₂P₂O₇, los cuales nos muestran que la bioactividad está presente en nuestro material de óxidos mixtos.

A partir del análisis de la Isoterma de adsorción-desorción de N₂ se determinaron las principales propiedades texturales del sistema mixto con mayor concentración del precursor de Hierro a la temperatura de calcinación de 400° y 500°C y las cuales fueron el Volumen Total de Poro (cc/g), el Diámetro de poro promedio (Å), el Diámetro de Poro (Å) y la Superficie Externa (m²/g). Dichos resultados muestran una meso porosidad en los sistemas a diferente temperatura de calcinación.

Se presentan otros datos del Área de Superficie de la muestras de óxidos mixtos por los siguientes métodos: Langmuir Surface Area, BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area, BJH Method Cumulative Desorption Surface Area, DH Method Cumulative Adsorption Surface Area y DH Method Cumulative Desorption Surface Area.

También otros datos calculados para la determinación del Volumen de Poro fueron aplicados como el BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume y BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume.

Finalmente, se calculo el Tamaño de Poro por los siguientes métodos: BJH Method Adsorption Pore Diameter, BJH Method Desorption Pore Diameter, DH Method Adsorption Pore Diameter y DH Method Desorption Pore Diameter.



CONCLUSIONES.

El objetivo principal planteado en este proyecto de investigación fue cumplido, ya que se sintetizaron materiales de $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ variando la concentración del precursor de Hierro a 5%, 4% y 3%, aplicando el proceso Sol-Gel y observando en dichos sistemas las particularidades características de este método como la homogeneidad y transparencia de las muestras y determinando así sus principales propiedades a través de las caracterizaciones de dichas muestras por espectroscopia UV-Vis y FT-IR.

Las técnicas de análisis empleadas permitieron demostrar la presencia de bioactividad en los sistemas a escalas moleculares y lo cual abre una gran gama de posibilidades en cuanto a la utilización de este sistema para estudios posteriores obtenidos mediante el proceso Sol-Gel, apreciando así los enlaces de Si-O-Fe en cada uno de los sistemas, de igual manera se pudo comprobar la bioactividad de los sistemas al observar los enlaces característicos de la hidroxiapatita.

Por último, pudimos observar los cambios que se generaron en los sistemas antes de su inmersión en S.B.F. y después de su inmersión en forma de pellet lo cual también fue uno de los objetivos de la investigación.

En base a las técnicas utilizadas (espectroscopias UV-Vis y FT-IR), se concluye que los sistemas de óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ pueden ser obtenidos por la metodología Sol-Gel aplicando la correcta estequiometría donde se presentan indicios de la incorporación de iones



PO_4^{2-} , Ca^{2+} y Na^+ en la estructura molecular de los sistemas y, deduciendo su posible aplicación como materiales bioactivos.

La medición de propiedades texturales de los materiales, es de vital importancia en diversas áreas de la industria y el sustento de estas se encuentra en el reporte del área específica y el volumen total de poro, y que han sido los datos más frecuentemente utilizados para la evaluación de los biomateriales.



BIBLIOGRAFÍA.

A. Halimaoui NATO ASI Ser. E, 244, 11, 1993

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.

An, G. S., Choi, S. W., Chae, D. H., Lee, H. S., Kim, H.-J., Kim, Y., ... Choi, S.-C. (2017). γ -Fe₂O₃@SiO₂ core-shell structured nanoparticle: Fabrication via surface treatment and application for plasmid DNA purification. *Ceramics International*, 43(15).
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.183>

Análisis Clínicos de Fluidos Corporales en el Laboratorio.

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

Andrade Barrera, J. M. (2016). *Degradación de colorantes textiles en soluciones acuosas usando catalizadores mesoporosos de TiO₂/SiO₂ dopados con Fe*. Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F.

Anthony McB. Colliou y Derek J. Powney, Propiedades mecánicas y térmicas de los materiales.

Balbuena, J., Cruz-Yusta, M., Pastor, A., & Sánchez, L. (2018). α -Fe₂O₃/SiO₂ composites for the enhanced photocatalytic NO oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 1553–1561. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.259>.

Broja M. Mandal, 2013, World Scientific, Fundamentals of polymerization.

C. J. Brinker, G. W. Scherer, *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego 1989.



Carey, F.A. (2008). Organic chemistry. 7^a ed. New York: McGrawHill

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.

Chong Santiago A (2013)., Tesis: “Síntesis y Caracterización del sistema Polimérico SiO₂-TiO₂-NiO obtenido a partir del proceso Sol-Gel.

Departamento de Ingeniería. Introducción A Los Nanomateriales.

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

Determinación estructural de compuestos orgánicos.

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

Ebisawa, Y., Miyaii, F., Kokubo, T., Ohura, K., & Nakamura, T. (1997). *Bioactivity of ferrimagnetic glass-ceramics in the system FeO-Fe₂O₃-CaO-SiO₂*. 18(19), 8.

Espectroscopia Infrarroja.

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

Espectroscopia UV-VIS; absorción y fluorescencia

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

Feng, X., Chen, H., & Jiang, F. (2017). In-situ ethylenediamine-assisted synthesis of a magnetic iron-based metal-organic framework MIL-53(Fe) for visible light photocatalysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 494, 32–37. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.060>



- Foust, A.S., Wenzel, L.A., Clump, C.W., Maus, L. y Andersen, B. (2007). Principios de operaciones unitarias. 3ª ed. México: CECSA.
- H. SHIN, S. JO, A. G. MIKOS. «Biomimetic materials for tissue engineering.» *Biomaterials*, 2003: 24.
- Hernandez Ambrosio (2018). “Seminario de espectroscopia infrarroja y raman en aplicaciones forenses y criminalísticas”.^[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 solidos sio2-al2o3 en una prueba de bioactividad”.
- J. Brinker, George W. Scherer. “Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing”. Academy Press, San Diego, California.
- James M. Gere y Barry J. Goodno, *Mecánica de Materiales*, 7ma Edición.
- James F. Shackelford, *Ciencia de Materiales para Ingenieros*.
- Kaze, R. C., Beleuk à Moungam, L. M., Cannio, M., Rosa, R., Kamseu, E., Melo, U. C., & Leonelli, C. (2018). Microstructure and engineering properties of Fe₂O₃(FeO)-Al₂O₃-SiO₂ based geopolymer composites. *Journal of Cleaner Production*, 199, 849–859. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.171>
- Kokubo, T., Takadama, H. (2006). How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity. *Biomaterials*, 27,
- Lu, H. B., Hu, Y., Gu, M. H., Tang, S. C., Lu, H. M., & Meng, X. K. (2009). Synthesis and characterization of silica–acrylic–epoxy hybrid coatings on 430 stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 204(1–2), 91–98. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.06.035>



McCabe, W.L., Smith, J.C. y Harriott, P. (2007). Operaciones unitarias en ingeniería química. 6^a ed. México: McGraw-Hill, Interamericana.

McMurry, J. (2008). Química orgánica. 7^a ed. México: Cengage Learnig.

Méndez-Vivar, J., R. Mendoza-Serna, Scanning, Vol. 20, pp. 341-351,1998.

Muzafarov, A. M., y Rebrov, E. A. (2000). Polymer Science, pp. 42, 55-77.

Natarov, V., Kotsikau, D., Survilo, V., Gilep, A., & Pankov, V. (2018). Facile bulk preparation and structural characterization of agglomerated γ -Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposite particles for nucleic acids isolation and analysis. *Materials Chemistry and Physics*, 219, 109–119. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.08.011>

Piña Barba M. C. “Los biomateriales y sus aplicaciones”, Mexico, UNAM.

Ren, G., Xiao, S., Xie, M., Pan, B., Chen, J., Wang, F., & Xia, X. (2017). Recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries by smelting reduction process based on FeO–SiO₂ – Al₂O₃ slag system. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 27(2), 450–456. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60051-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60051-7)

Shirani, A., Nunn, N., Shenderova, O., Osawa, E., & Berman, D. (2019). Nanodiamonds for improving lubrication of titanium surfaces in simulated body fluid. *Carbon*, 143, 890–896. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.12.005>

Sowntharya, L., Gundakaram, R. C., Soma Raju, K. R. C., & Subasri, R. (2013). Effect of addition of surface modified nanosilica into silica–zirconia hybrid sol–gel matrix. *Ceramics International*, 39(4), 4245–4252. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.276>



Tang, H., Wang, M., Meng, C., Tao, W., Wang, C., & Yu, H. (2019). Research on design, fabrication, and properties of Fe₂O₃@SiO₂/CDs/PEG@nSiO₂ nanocomposites. *Materials Letters*, 235, 39–41. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.09.149>

Teresa M. Piqué, Analía Vázquez. Uso de espectroscopía infrarroja con transformada de fourier (FTIR) en el estudio de la hidratación del cemento. Vol. 3.

Tessy Maria Lopez Goerne. “Nanotecnología y Nanomedicina, La ciencia del futuro...hoy”, Arkhe Ediciones,2004.

Uribe, M. V. Y Mehrenberger, P. Y. Los polímeros: Síntesis, Caracterización, Degradación y Reología, Instituto Politécnico Nacional, México, 1996.

<http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Tema4.MaterialesCERAMICOS.SintesisSOL.GEL.pdf>

W. R. Earle, et al., J. Nat. Cancer Inst. 4, 165, 1943

Yabuta, T., K. Tsuru, S. Hayakawa, A. Osaka, Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol.31, 2004.

Zygmunt Haduch (2007) “Biomateriales: características y aplicaciones”, Biomedica y clinica..



APENDICE

LISTA DE FIGURAS.

Fig. 1.- Descripción gráfica del Proceso Sol-Gel.

Fig. 2.- Formula Química de los Tampones Zwitteriónicos mas utilizados en el Fluido Biológico Simulado A) TRIS, B) HEPES.

Fig. 3.- Celda unidad de la Hidroxiapatita, sus constantes de celda son $a=b=9.52\text{Å}$ $c=6.87\text{Å}$.

Fig. 4.- Absorción y Emisión.

Fig. 5.-Ley de Lambert-Berr.

Fig. 6.- Grafica exponencial.

Fig. 7.- A partir de la figura, definamos la tortuosidad como: $T=l/l_0$.

Fig. 8.- Representación esquemática del espacio poroso mediante sitios y enlaces.

Fig. 9.- Clasificación de los poros de acuerdo a su dimensión transversal w .

Fig. 10.- Vidriería empleada en la Síntesis de los Biomateriales.

Fig. 11.- Equipo Eléctrico utilizados en la preparación de los Biomateriales.

Fig. 12.- Reactivos Químicos empleados en la Síntesis de Reacción.

Fig. 13.- Síntesis de Reacción de la Mezcla I.

Fig. 14.- Síntesis de Reacción de la Mezcla II.

Fig. 15.- Sol del Sistema Mixto de $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ recién preparado.

Fig. 16.- Aplicación de Ultrasonidos de Alta Frecuencia en los sistemas obtenidos.

Fig. 17.- Xerogel del Sistema Mixto de $\text{SiO}_2\text{-FeO}$.

Fig. 18.- Fase polvo del Sistema Mixto de $\text{SiO}_2\text{-FeO}$.

Fig. 19.- Calcinación del Sistema Mixto de $\text{SiO}_2\text{-FeO}$.

Fig. 20.- Armado del Sistema para la preparación del S.B.F.

Fig. 21.- 8.036gr. de NaCl .

Fig. 22.- 0.325gr. de NaHCO_3 .

Fig. 23.- 0.225gr. de KCl .

Fig. 24.- 0.230gr. de $\text{K}_2\text{HPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Fig. 25.- 0.072 gr. de Na_2SO_4 .

Fig. 26.- 6.063 gr. de TRIS.



Fig. 27.- 40 ml. De HCl 1 M.

Fig. 28.- S.B.F.

Fig. 29.- Pastillas de los Xerogeles obtenidos.

Fig. 30.- Inmersión de las Patillas en S.B.F.

Fig. 31.- Equipo de UV-Vis.

Fig. 32.- Equipo de FT-IR.

Fig. 33.- Equipo de Área.



LISTA DE GRAFICAS.

Gráfica 1.- Publicaciones sobre método de crecimiento de Hidroxiapatita desde Fluidos Corporales Simulados en distintos materiales.

Gráfica 2.- Espectros de UV-Vis correspondientes a la Concentración Molar de 95% de Silicio y 5% de Fierro Acetilacetinado (III) $Fe(C_5H_7O_2)_3$, Recién Preparados y con varios días de Polimerización

Gráfica 3.- Espectros de UV-Vis correspondientes a la Concentración Molar de 96% de Silicio y 4% de Fierro Acetilacetinado (III) $Fe(C_5H_7O_2)_3$, Recién Preparados y con varios días de Polimerización.

Gráfica 4.- Espectros de UV-Vis correspondientes a la Concentración Molar de 97% de Silicio y 3% de Fierro Acetilacetinado (III) $Fe(C_5H_7O_2)_3$, Recién Preparados y con varios días de Polimerización.

Gráfica 5.- Espectros de FT-IR correspondientes a la Concentración Molar de 95% de Silicio y 5% de Fierro Acetilacetinado (III) $Fe(C_5H_7O_2)_3$, calcinados a 400°, 500° y 600°C y en inmersión de S.B.F.

Gráfica 6.- Espectros de FT-IR correspondientes a la Concentración Molar de 96% de Silicio y 4% de Fierro Acetilacetinado (III) $Fe(C_5H_7O_2)_3$, calcinados a 400°, 500° y 600°C y en inmersión de S.B.F.

Gráfica 7.- Espectros de FT-IR correspondientes a la Concentración Molar de 97% de Silicio y 3% de Fierro Acetilacetinado (III) $Fe(C_5H_7O_2)_3$, calcinados a 400°, 500° y 600°C y en inmersión de S.B.F.



LISTA DE TABLAS.

Tabla 1.- Composición del Fluido Simulado Cerebroespinal.

Tabla 2.- pH de distintos Fluidos Biológicos.

Tabla 3.- Rangos de pH de utilización de las distintas Soluciones Tampón usadas en Líquidos Corporales Simulados.

Tabla 4.- Concentraciones de iones en Fluidos Corporales Naturales y Simulados. Donde: c-FCS es el Fluido Biológico Convencional, r-CFS es el revisado, HSSB es la solución equilibrada de Hanks, ESS es la solución salina de Earle.

Tabla 5.- Longitud de Onda.

Tabla 6.- Datos de los Precursores utilizados.

Tabla 7.- Cálculos utilizados en los sistemas.

Tabla 8.- Reactivos con el respectivo Grado de Pureza y la Cantidad a añadir en la Solución de S.B.F.

Tabla 9.- Asignación de Bandas de la Espectroscopia FT-IR del Sistema Mixto $\text{SiO}_2\text{-FeO}$, en Fase Polvo y en cuanto a su Bioactividad.

Tabla 10.- Área de Superficie del Sistema de Óxidos Mixtos de $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ (95%-5%) a una temperatura de calcinación de 400°C.

Tabla 11.- Volumen de Poro del Sistema de Óxidos Mixtos de $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ (95%-5%) a una temperatura de calcinación de 400°C.

Tabla 12.- Tamaño de Poro del Sistema de Óxidos Mixtos de $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ (95%-5%) a una temperatura de calcinación de 400°C.

Tabla 13.- Área de Superficie del Sistema de Óxidos Mixtos de $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ (95%-5%) a una temperatura de calcinación de 500°C.

Tabla 14.- Volumen de Poro del Sistema de Óxidos Mixtos de $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ (95%-5%) a una temperatura de calcinación de 500°C.

Tabla 15.- Tamaño de Poro del Sistema de Óxidos Mixtos de $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ (95%-5%) a una temperatura de calcinación de 500.

