



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

**“SISTEMA TERNARIO INORGÁNICO E HÍBRIDO
DE $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ OBTENIDO POR EL
PROCESO SOL-GEL Y SU POSIBLE APLICACIÓN
COMO MATERIAL BIOACTIVO”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A :

VENTURA ARAIZA DIANAL LAURA



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

ASESOR DE TESIS:
DR. ROBERTO MENDOZA SERNA

CIUDAD DE MEXICO 17 DE MAYO DEL 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

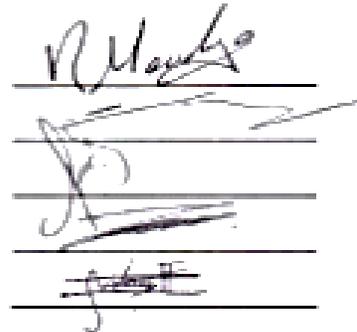


UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

JEFE DE LA UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN
ESCOLAR
PRESENTE.

Comunico a usted que al alumno(a) Ventura Araiza Diana Laura, con número de cuenta 41407018-1 de la carrera Ingeniería Química, se le ha fijado el día 17 del mes de Mayo 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. ROBERTO MENDOZA SERNA
VOCAL	I.Q. ATENEA JOSEFINA CHONG SANTIAGO
SECRETARIO	FIS. CARLOS JAVIER MARTÍNEZ GÓMEZ
SUPLENTE	Q.F.B. ERIK ABEL DE LOS SANTOS MATA
SUPLENTE	I.Q. ANDREA HERNÁNDEZ FERNÁNDEZ



El título de la tesis que se presenta es: "Sistema Ternario Inorgánico e Híbrido de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Obtenido por el Proceso Sol-Gel y su posible aplicación como Material Bioactivo".

Opción de Titulación: Convencional

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
CDMX; a 22 de Abril de 2019.

DR. VICENTE JESUS HERNÁNDEZ ABAD
DIRECTOR
DIRECCIÓN

Vi. Be.

M. EN C. CESAR SAUL VELASCO HERNÁNDEZ
JEFE DE LA CARRERA DE I. Q.

RECIBI
OFICINA DE EXÁMENES PROFESIONALES
Y DE GRADO



AGRADECIMIENTOS.

“En tiempos de cambio, quienes estén abiertos al aprendizaje se adueñarán del futuro, mientras que aquellos que creen saberlo todo estarán bien equipados para un mundo que ya no existe.” Eric Hoffer.

Quiero empezar diciendo, GRACIAS Dios, GRACIAS universo, GRACIAS por permitirme estar aquí, en el momento exacto, en el momento correcto, por permitirme ser hija de dos seres humanos a quienes amo, respeto y admiro.

Silvana y Arnulfo no tengo palabras para agradecer todo el amor, el apoyo, los ánimos, que ustedes me han dado a lo largo de mi vida, gracias por darme la oportunidad de realizarme como profesionalista, por animarme a cumplir mis metas y mis sueños por más grandes o pequeños que estos puedan ser, por creer en mi cuando ni yo misma he creído, por aceptarme y amarme como solo ustedes saben hacerlo, el más grande tesoro que tengo son ustedes y siempre estaré infinitamente agradecida, LOS AMO.

Gracias Michell por ser siempre mi persona, mi apoyo incondicional, eres mi cómplice y mi espejo en ti siempre me veo y seguiré esforzándome para darte un buen ejemplo, GRACIAS POR TODO, TE AMO.

A mis hermanas mayores, mis más antiguas amigas, Jaemy, Brenda y Elsa, porque por ustedes he aprendido a ser una guerrera, una mujer que no depende de nadie más que de ella misma y de sus ideales, por ser la mujer en la que yo quiero convertirme, LAS AMO CON TODO



MI CORAZÓN, gracias por todo su apoyo, aliento y abrazos, no podría haber tenido un ejemplo mejor.

A mis sobrinos: Miguel, Abril, Alberto, Julia, Sofía y Benjamín, ustedes me han enseñado lo más hermoso de esta vida; el amor por un hijo, ustedes son el más grande regalo que he podido recibir, y espero poder enseñarles que todo lo que se propongan lo pueden cumplir con esfuerzo, amor y dedicación, LOS AMO.

A mi hermana Elvia, no estás aquí físicamente para ver cómo hemos crecido todos, pero hasta donde estés quiero darte las gracias, porque has sido mi más grande inspiración, eres esa guía que no está escrita, pero yo sigo con convicción y con amor; Yo era pequeña cuando te fuiste, pero no pasa un día en el que no quiera abrazarte. TE AMO Y TE MANDO UN BESO HASTA DONDE QUIERA QUE ESTÉS.

A mis asesores, I.Q. Atenea Josefina Chong Santiago y Dr. Roberto Mendoza Serna, GRACIAS por permitirme formar parte de su equipo, por adentrarme en el maravillo mundo de los biomateriales, infinitas gracias por su enseñanza, apoyo, y su paciencia.



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	3
OBJETIVOS	7
HIPOTESIS	9
JUSTIFICACIÓN	10
ALCANCES	11
1. CAPITULO I: BIOMATERIALES.	
1.1 ¿Qué son los biomateriales?	14
1.2 Biocompatibilidad y Biodegradabilidad	15
1.3 Clasificación	16
1.4 Aplicaciones de los Biomateriales	18
1.5 Antecedentes.....	20
2. CAPITULO II: EL PROCESO SOL-GEL.	
2.1 Definición del Proceso Sol-Gel	23
2.2 Etapas del Proceso Sol-Gel.....	24
2.3 Ventajas y Desventajas	27
2.4 Métodos de Síntesis	29
2.4.1 Impregnación	40
2.4.2 Precipitación	40
2.5 Aplicaciones.....	41
2.6 Antecedentes.....	43
2.7 El Futuro del Proceso Sol-Gel	47
3. CAPITULO III: MATERIALES SINTETIZADOS POR SOL-GEL.	
3.1 ¿Qué son?	49
3.1.1 Materiales Inorgánicos.....	49
3.1.2 Materiales Híbridos	50
3.2 Aplicaciones de los Materiales sintetizados por el Proceso SOL-GEL.....	51
3.2.1 Materiales de Soporte	52
3.2.2 Recubrimientos	53
3.2.3 Carga Superficial en Partículas Suspendidas.....	53
4. CAPITULO IV: FLUIDO CORPORAL SIMULADO (S.B.F.)	
4.1 ¿Qué es el Fluido Corporal Simulado?	56
4.2 Preparación del Fluido Corporal Simulado.....	59
4.3 Técnicas más comunes para comprobar la Bioactividad en Materiales	63



5. CAPITULO V: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

5.1 ¿Qué son las técnicas de caracterización?	68
5.2 Espectroscopia ultravioleta visible (UV-VIS)	68
5.2.1 Aplicaciones	70
5.2.2 Absorbancia y transmitancia.....	71
5.2.2.1 Transmitancia	71
5.2.2.2 Absortividad y absortividad molar.....	71
5.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT IR)	74

6. CAPITULO VI: SINTESIS DE MATERIALES EN EL LABORATORIO.

6.1 Diseño Experimental.....	83
6.2 Materiales.....	84
6.3 Reactivos Químicos	85
6.4 Metodología Experimental.....	87
6.4.1 Síntesis de Sol Stock y Sol A2.....	87
6.4.2 Síntesis del sol ternario de $SiO_2 - ZrO_2 - Al_2O_3$ (inorgánico)	89
6.4.3 Síntesis del sol ternario de $SiO_2 - ZrO_2 - Al_2O_3$ (hibrido)	90
6.5 Determinación de la bioactividad de los sistemas ternarios de $SiO_2 - ZrO_2 - Al_2O_3$	94
6.6 Deposición de pellets de los sistemas ternarios (inorgánico e hibrido) de Si, Zr y Al en el fluido corporal simulado (S.B.F)	98

7. CAPITULO 7: CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES

7.1 Caracterización por UV-VIS.....	100
7.1.1 Manual de operación del espectrómetro Perkin Elmer Lambda 10.....	101
7.1.2 Interpretación de los gráficos obtenidos en el UV-VIS	101
7.2 Caracterización por FT IR	104
7.2.1 Manual de operación del espectrómetro VARIAN 640-IR.....	105
7.2.2 Interpretación de los gráficos obtenidos en el FT-IR	105
7.4 Análisis de resultados	109

CONCLUSIONES..... 111

BIBLIOGRAFÍA..... 112

APENDICE

LISTA DE FOTOGRAFIAS..... 114

LISTA DE GRAFICAS

LISTA DE IMAGENES

LISTA DE TABLAS..... 116

GLOSARIO..... 117



I N T R O D U C C I Ó N .

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.

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



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

El objetivo de este proceso es controlar la estructura de un material en escala nanométrica desde las primeras etapas del proceso. Este proceso cuenta con gran potencial para mejorar las características estructurales, de pureza y homogeneidad de los materiales. Otras ventajas ingenieriles son que el gel toma la forma del recipiente en el que fue vaciado y la relativa baja temperatura del proceso, unido a que se puede realizar a presión atmosférica con el cual se elimina el uso de costosas bombas para realizar el vacío, genera un proceso económico, controlable y relativamente fácil. (Luis M. Carballo, 2001)

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

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



RESUMEN DEL PROYECTO.

El objeto de estudio sobre la realización de esta investigación experimental como proyecto de Tesis, se enfocó principalmente a obtener un sistema ternario que tuviera propiedades bioactivas y cuya principal como funcionalidad fuera en la aplicación como biomaterial para su posible inserción al cuerpo humano ya sea en forma de implantes o prótesis.

La orientación que tiene la presente investigación de Tesis es de tipo experimental, y para lo cual fue necesaria la revisión de las bases teóricas relacionadas con los materiales a los cuales se les pretende dar el enfoque de biomateriales, con el propósito de dar coherencia y soporte al tema de investigación desarrollado.

De acuerdo a lo anterior, en el Capítulo I se hace una investigación a detalle para plantear la introducción al tema, detallando los conceptos más representativos acerca de los biomateriales, su clasificación y sus principales aplicaciones.

A continuación en el Capítulo II, se desarrolla la investigación sobre la metodología de síntesis a aplicar en la experimentación, ya que de acuerdo a la teoría consultada en la literatura, la metodología de síntesis por el proceso Sol-Gel es la más adecuada para la obtención de biomateriales por tener ventaja con respecto a las propiedades de los materiales sobre otros métodos.

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



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

Para poder verificar la bioactividad que puede tener un sistema que es sintetizado a partir de precursores de sílice, zirconio y aluminio, en el siguiente Capítulo se realiza la investigación de lo que es un Fluido Corporal Simulado (S.B.F.), y su uso para la determinación de bioactividad en ciertos materiales, así como su preparación de acuerdo al procedimiento de T. Kokubo, y cuyos estudios han aportado grandes conocimientos en este ámbito.

También como parte del proyecto de investigación, en el Capítulo V se describen las técnicas de caracterización por las cuales pueden ser validadas las propiedades de los biomateriales como lo son espectroscopias de Ultravioleta Visible (UV-Vis) y por Transformada de Infrarrojos de Fourier (FT-IR) que permiten predecir las propiedades químicas del sistema sintetizado; y las principales propiedades texturales de los materiales, obteniendo el área BET, la distribución de diámetro de poro y el volumen total de poro de las muestras. (Andrea H.F., 2015)

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



materiales con capas superficiales delgadas a micro-escala y con una estrecha distribución de tamaño de poro.

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

En la preparación de los sistemas ternarios inorgánicos e híbridos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, fueron aplicados Ultrasonidos de Alta Frecuencia a los biomateriales, con el propósito de aumentar la viscosidad de estos y favorecer a la gelificación para la obtención de los correspondientes Xerogeles. También la solución de Fluido Corporal Simulado (S.B.F.) fue preparada en base al método de T. Kokubo.

Una vez obtenido el sistema ternario inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y el sistema ternario híbrido de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, se comprobó la bioactividad que puede tener un sistema que es sintetizado a partir de estos precursores, procediendo a la inmersión de las muestras obtenidas en Fluido Corporal Simulado (S.B.F.), el cual es una solución con una fuerza iónica similar a la del plasma de la sangre humana que se mantiene en las mismas condiciones de pH y temperatura fisiológicas del cuerpo humano, y cuya funcionalidad es determinar la bioactividad de los materiales a través de su incorporación de los iones contenidos en esta solución (Ca^{+2} , PO_4^{+2} y Na^{+1}), en la molécula ya sintetizada.



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

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

En el mismo Capítulo, se analizaron los gráficos que fueron obtenidos en cada una de las técnicas de caracterización determinando así el comportamiento de los sistemas con respecto a sus propiedades, y de esta manera conocer su aplicabilidad como materiales bioactivos con respecto a la incorporación de los iones de Ca^{+2} , PO_4^{+2} y Na^{+1} en su estructura.

Finalmente, se determinaron las conclusiones a las que esta investigación experimental ha llegado, tomando en cuenta que un biomaterial tiene que tener características de dureza, resistencia y adaptabilidad para la asimilación de los componentes presentes en la estructura química en un ser vivo.



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

Obtener un sistema ternario inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y un sistema ternario híbrido de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, utilizando como método de preparación al Proceso Sol-Gel con la aplicación de Ultrasonidos de Alta Frecuencia y cuya funcionalidad pueda resultar en un biomaterial, analizando las diferencias que tienen estos sistemas obtenidos con respecto a sus características como lo son los tiempos de gelificación, propiedades físicas y químicas, o sus propiedades texturales.

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

1.- Sintetizar un sistema ternario inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y un sistema ternario híbrido de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, empleando el Proceso Sol-Gel, así como también Ultrasonidos de Alta Frecuencia y haciendo uso de los conocimientos adquiridos en nuestra formación profesional de Química, Físicoquímica y Laboratorios que son la base de la Ingeniería Química.

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

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

4.- Realizar la interpretación de los gráficos generados por el software de cada uno de los equipos donde se analizaron las muestras, lo cual nos permitirá tener un conocimiento más amplio



en el área tanto como en el manejo de los equipos Perkin Elmer Lambda 10, Varían 640-IR, así como en la observación sobre el comportamiento de los materiales sintetizados, ya sea con respecto a su concentración y tiempos de gelificación.

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

6.- Determinar la bioactividad de las muestras obtenidas realizando la inmersión de estas en un 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^{+1}) en la estructura de los sistemas de SiO_2 - ZrO_2 - Al_2O_3 .



H I P O T E S I S.

De acuerdo a la estrategia experimental propuesta, se espera que en la síntesis de los sistemas se puedan manipular las velocidades de reacción con el propósito de que los materiales tengan las propiedades deseadas para la obtención de soles homogéneos, a partir de los cuales se obtendrá un sistema ternario inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y un sistema ternario híbrido de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, cuyas propiedades resulten en una estructura sólida y que permita la incorporación molecular de los iones de Ca^{+2} , PO_4^{+2} y Na^{+1} y que puedan ser aplicados como biomateriales, de acuerdo a la investigación en la literatura se espera que el sistema híbrido favorezca más la bioactividad.



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

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

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

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

De acuerdo a esto, el poder diseñar una estrategia experimental para sintetizar soles homogéneos y transparentes a partir del proceso sol-gel y obtener sólidos de sistemas ternarios de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ que puedan utilizarse como biomateriales, ofrece otras alternativas tanto de materiales como de síntesis en esta área de aplicación.



AL C A N C E S.

El presente trabajo de investigación experimental de Tesis se enfocará a obtener materiales homogéneos y transparentes en base a los precursores de sílice, zirconio y aluminio aplicando Ultrasonidos de Alta Frecuencia, para que de acuerdo a las reacciones que intervengan en ellos se pueda obtener un sistema ternario inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y un sistema ternario híbrido de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

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

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

Finalmente, se determinará la bioactividad de los sistemas ternarios a través de la incorporación de los iones característicos que se encuentran presentes en la solución del Fluido Corporal Simulado (S.B.F) en los materiales, verificando así que iones de Ca^{+2} , PO_4^{+2} y Na^{+1} se encuentran presentes en la estructura molecular de los sistemas ternarios de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ a través de un estudio por espectroscopia de Transformada de Infrarrojos de Fourier (FT-IR).



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



CAPÍTULO I:

BIOMATERIALES.



1.1 ¿QUÉ ES UN BIOMATERIAL?

El término biomaterial se podría definir a partir de su etimología descomponiendo la palabra en dos: BIO y MATERIAL. La palabra *material* se puede entender a grosso modo como *sustancia* y el prefijo *bio* como *vida*. Estas dos palabras se pueden relacionar de muchas maneras, pero las dos que se mencionaran son las principales. Un biomaterial es una sustancia creada por un organismo vivo o una sustancia que está en contacto con un organismo vivo. Ambas definiciones existen, pero corresponden a términos diferentes.

Es importante mencionar que aun que es normal que se entiendan como sinónimos existe una diferencia entre el término material biológico y biomaterial. Esto se debe a que el término “bio” delante o detrás de la palabra material no debería cambiar su significado, pero la *Sociedad Europea de Biomateriales* decidió, en 1991, definir a los biomateriales como aquellos **“materiales utilizados para evaluar, curar, corregir o reemplazar cualquier tejido, órgano o función del cuerpo humano.”** (Duffo, 2006)

Por otro lado, el término material biológico, se utiliza para cualquier material que proceda de un ser vivo. Por todo lo anterior se podría decir que el material biológico puede llegar a ser un tipo de biomaterial, pero no al revés.

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



Como se ha dicho en la definición de biomaterial, el fin de éste será entrar en contacto con un sistema biológico por lo que debe poseer propiedades características tanto mecánicas como biológicas. Por obvias razones no cualquier material puede ser empleado como biomaterial ya que este debe tener una característica vital, **ser biocompatible**. (Biomateriales , Biomateriales)

1.2 BIOCMPATIBILIDAD Y BIODEGRADABILIDAD.

La bio-compatibilidad es la habilidad de un material para ser aceptado por el cuerpo del paciente y que además no irrite a los tejidos circundantes, no provoque una respuesta inflamatoria, no produzca reacciones alérgicas y que no tenga efectos carci-genéticos. Además, debe generar una respuesta apropiada por parte del receptor con un fin específico.

La bio-compatibilidad no es blanco o negro, existe un índice de compatibilidad, el cual indica lo adecuado o no de ese material, para ser utilizado como biomaterial en un ser vivo, teniendo en cuenta su aplicación. (García, 2001)

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

Se define biodegradabilidad a la resistencia de una sustancia a ser descompuesta en los elementos químicos que lo componen por la acción de organismos vivos normalmente, bajo condiciones ambientales. 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 un sustituto temporal del tejido dañado, mientras este se regenera.

En el caso de los implantes, la biodegradabilidad evita una segunda cirugía para eliminar el implante. Además, debido a la pérdida de masa, las propiedades mecánicas se verán afectadas, por lo cual es importante tener presente estas propiedades a la hora de su diseño. (Barba, 2008)

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

1.3 CLASIFICACIÓN.

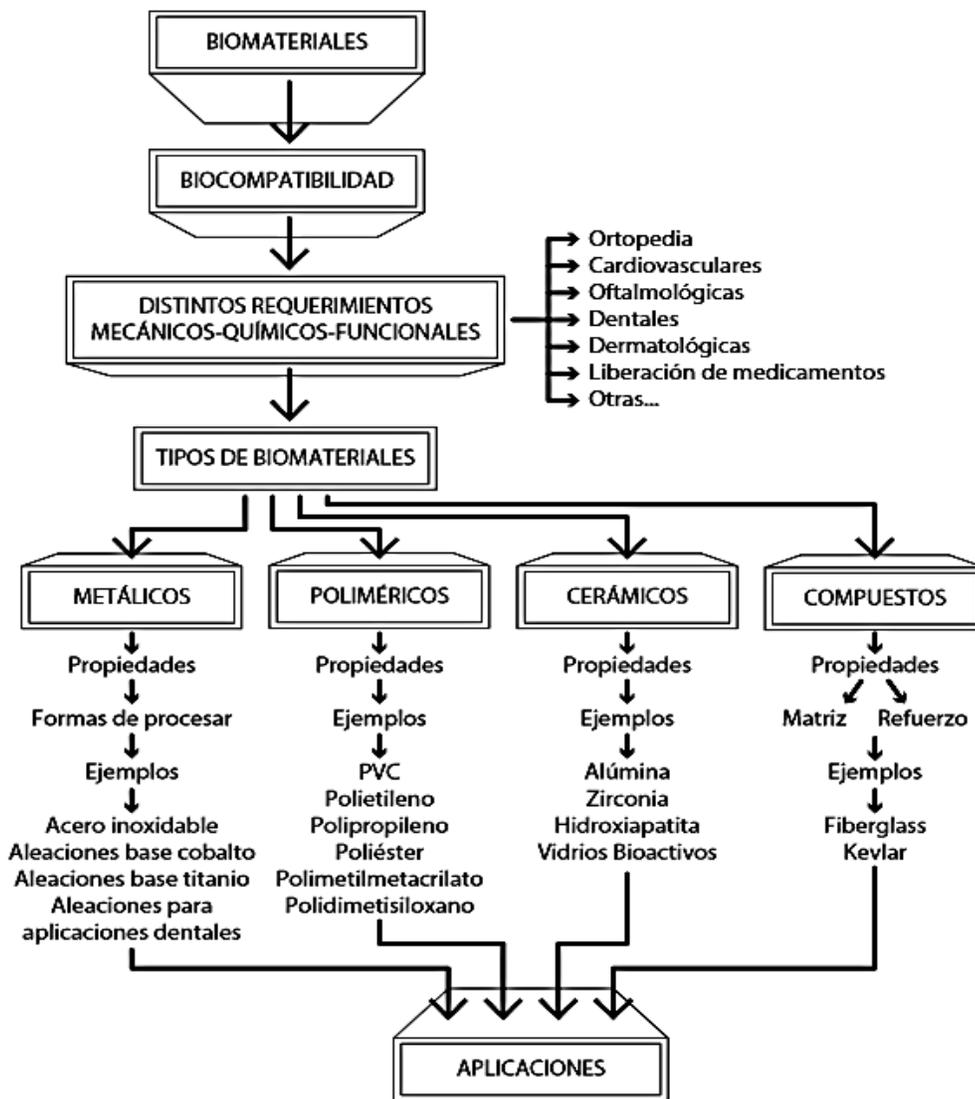


Imagen 1.- Biomateriales.



Los biomateriales tienen una amplia cantidad de clasificaciones, a continuación, se citarán

algunas:

Según su origen:

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

Dentro de los sintéticos, según su naturaleza:

- Metálicos: poseen buenas propiedades mecánicas. Usados principalmente, en prótesis ortopédicas, e implantes dentales, etc.
- 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, en prótesis óseas, válvulas de corazón.
- Compuestos: Sus propiedades son muy variadas según los elementos que lo constituyan. Usados en todos los campos de la bioingeniería.

En función de la respuesta del propio organismo:

- Inertes
- Bioactivos
- Reimplantados
- Biodegradables
- No degradables



Como se dijo desde el principio tanto en la definición como en la clasificación de un biomaterial existe un extenso mundo que está en constante desarrollo, por lo que estas definiciones, propiedades y clasificaciones pueden quedar obsoletas o inadecuadas en poco tiempo. (Duffo, 2006)

1.4 APLICACIONES DE LOS BIOMATERIALES.

Los biomateriales son empleados en distintos contextos y cada uno de ellos asociados a algún tipo de aplicación particular.

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



TABLA 1.- APLICACIONES COMUNES Y BIOMATERIALES FRECUENTEMENTE USADOS.

APLICACIÓN	MATERIAL FRECUENTEMENTE EMPLEADO
Sistema Óseo	Aleaciones de Titanio, Acero Inoxidable, Polietileno.
Re-emplazo de Articulaciones	Acero Inoxidable, Aleación Cobalto-Cromo
Placas para la Fijación de Fracturas	Poli-metil-metacrilato
Cemento para Huesos	Hidroxiapatita
Reparación de Defectos Óseos	Teflón, Dacrón
Ligamentos y Tendones Artificiales	Titanio, Alúmina, Fosfato de Calcio
Implantes Dentales	
SISTEMA CARDIOVASCULAR	Teflón, Dacrón, Poliuretano.
Prótesis Vasculares	Tejido Reprocesado, Acero Inoxidable, Dacrón
Válvulas de Corazón	Goma de Silicona, Teflón, Poliuretano
Catéter	
Órganos	Poliuretano
Corazón Artificial	Materiales de compuestos de silicona-colágeno
Placas para Reparación de la Piel	Celulosa, Poli-acrilo-nitrilo
Riñón Artificial (Hemodiálisis)	Goma de Silicona
Respiradores Artificiales	
Sentidos	Poli-metil-metacrilato, Goma de Siliconas
Lentes Intraoculares	Silicona-Acrilato, Hidrogeles
Lentes de Contacto	



1.5 ANTECEDENTES.

La ciencia de los biomateriales es muy reciente como disciplina científica; sin embargo, el uso de esta data de tiempos muy remotos, un ejemplo claro es que los fenicios, chinos y aztecas usaban el oro por el alto grado de pureza que este tiene, en cirugías dentales, hace más de 2000 años.

Por su parte los implantes y dispositivos biomédicos más empleados a lo largo de la historia han sido los ojos de vidrio y los dientes de madera. El primer hallazgo fue en 1829 por H.S. Levert, quien realizó los primeros estudios para determinar la compatibilidad biológica de materiales para implantes, ensayando con plata, oro, plomo y platino en perros.

Para 1886, el cirujano alemán H. Hansmann empleó por primera vez placas de acero para facilitar la reparación de fracturas de huesos. Estas tenían defectos de diseño y se deterioraban rápidamente en el cuerpo humano. En 1893, W.A. Lane desarrolla un sistema de tornillos de carbón para placas de fijación de fracturas de huesos y años más tarde, William Roentgen descubre los rayos X, los cuales se transformaron en una herramienta insustituible de diagnóstico en la ortopedia y traumatología. (Duffo, 2006)

A partir del siglo XX se comienza a trabajar con aceros inoxidable, por ser altamente resistentes a la corrosión y por su viabilidad a ser utilizados en dispositivos ortopédicos, y por primera vez en 1938 cirujanos británicos llevan a cabo el primer reemplazo total de cadera.



A principios de los años 50, se desarrollaron las primeras aleaciones a base de titanio, y que aún siguen empleándose con éxito en implantes. En esta década, las caderas de acero inoxidable comienzan a ser implantadas en forma regular.

En 1970, comienza el uso de materiales porosos para permitir el crecimiento del hueso alrededor del implante, en 1984, el cirujano William Harris, junto con el MIT desarrollaron el equipo necesario para medir en el cuerpo de un ser vivo la presión real a la que es sometida una cadera funcional; y finalmente, en ese mismo año, se introdujo el sistema modular de reemplazo de cadera que consistía prótesis formada por varias partes cambiables.

A pesar del uso extendido de estos materiales en la medicina, el término “biomaterial” aún no había sido utilizado oficialmente.

En la actualidad existen grupos académicos que se dedican a los biomateriales, muchos programas de estudio, en diversas universidades e institutos de investigación que se consagraron a la educación y a la exploración en ciencia e ingeniería de los biomateriales. Finalmente, a partir de 1990 comienza la publicación de libros sobre la ciencia de los biomateriales.



CAPÍTULO II:

EL PROCESO

SOL-GEL.



2.1 DEFINICIÓN DEL PROCESO SOL-GEL.

La elaboración de materiales amorfos y poli-cristalinos con ciertas características en su composición y propiedades es lo que se denomina proceso sol-gel. Este procedimiento es una ruta para la fabricación de óxidos metálicos ya sean simples o mixtos principalmente, o en forma de película delgada, polvo o como un material denso.

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

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

El objetivo del proceso sol-gel es controlar la estructura de un material en escala nanométrica desde las primeras etapas del proceso. Este proceso cuenta con gran potencial para mejorar las características estructurales, de pureza y homogeneidad de los materiales.

Otras ventajas ingenieriles son que el gel toma la forma del recipiente en el que fue vaciado y la relativa baja temperatura del proceso, unido a que se puede realizar a presión atmosférica con



el cual se elimina el uso de costosas bombas para realizar el vacío, genera un proceso económico, controlable y relativamente fácil.

Antes de comenzar la explicación del proceso es necesario aclarar algunos conceptos utilizados. Coloides: son partículas sólidas con diámetro de 1-100 nm donde la fuerza gravitacional es despreciable y la interacción es denominada por fuerzas de corto rango, tales como, atracción de Van der Waals y carga superficial. Un sol es una suspensión coloidal de partículas dispersas en un líquido y un aerosol es una suspensión coloidal de partículas suspendidas en un gas y una emulsión es una suspensión de gotas de líquido en otro líquido. Un gel es una red rígida interconectada con poros de dimensiones menores al micrómetro y cadenas poliméricas las cuales tienen longitud mucho mayor que un micrómetro. (Luis M. Carballo, 2001)

2.2 ETAPAS DEL PROCESO SOL-GEL.

La primera etapa de proceso es la hidrólisis del alcóxido, y puede ser catalizada por medio de un ácido o una base, en esta etapa se obtienen soles, es decir una suspensión de aspecto similar a una disolución, que contiene partículas de tamaño inferior a 100nm y se forman grupos silanol (Si OH) al tiempo en que se libera el alcohol correspondiente (ROH). Los grupos silanoles comienzan a polimerizar por medio de la condensación, así se van formando estructuras tridimensionales unidas por enlaces siloxano (Si-O-Si) al irse eliminando el agua y el alcohol.

Al final de la segunda etapa de condensación se forma un gel sólido, más o menos compacto y denso, lo cual dependerá de las condiciones de secado, esto se le conoce como gelación, que consiste una red de enlaces M-O-M interconectados en tres dimensiones rodeados de solvente.

Las estructuras tanto del sol como el gel, formados en las primeras etapas, dependen fuertemente de las condiciones de la reacción inicial como son la temperatura, el tipo de catalizador, así como, de las velocidades relativas de hidrólisis y de la condensación.

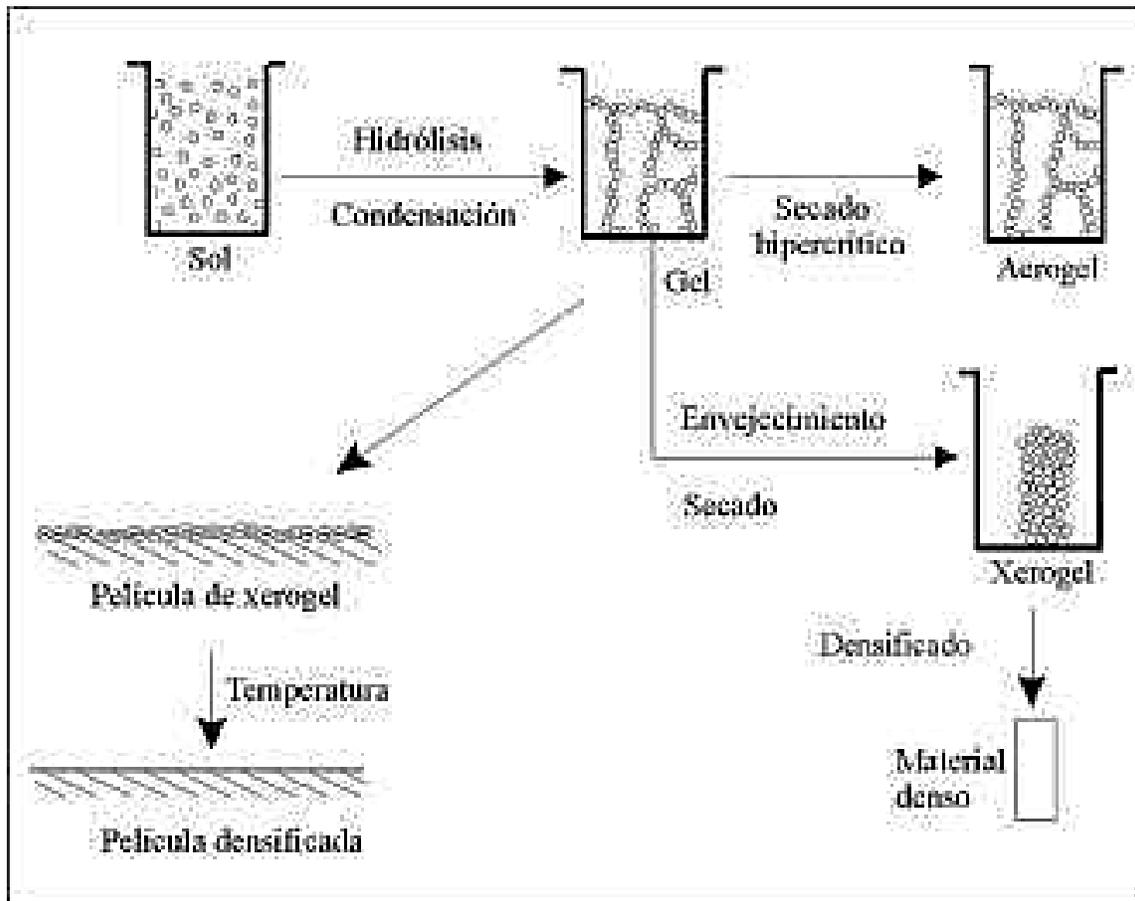


Imagen 2.- El Proceso Sol-Gel.



Para preparar un material sintetizado por sol-gel se utiliza un precursor que es una sustancia necesaria para producir otra mediante una reacción química. Son los compuestos químicos que constituyen una primera etapa en un proceso químico y que actúan como sustrato en las etapas posteriores. (Palma, 2010)

El tiempo entre la formación del gel durante el secado es conocido como envejecimiento, siendo éste también un parámetro importante. Un gel no es estático durante el envejecimiento ya que continúan ocurriendo simultáneamente las reacciones de hidrólisis y condensación. Además, ocurre una remoción del solvente a causa del encogimiento del gel y también puede ocurrir una disolución reprecipitación de partículas.

Esto implica que el gel aún tiene líquido en sus poros, sus propiedades y estructura siguen cambiando hasta que lo haya eliminado por completo, estos fenómenos también afectan a las propiedades químicas y estructurales del gel; lo significa que sus propiedades texturales, tamaño de poro, área superficial y porosidad también varían en esta etapa. Un parámetro que sin duda afecta la estructura de los productos es el proceso y condiciones de secado. El secado por evaporación convencional de un gel induce presión capilar asociada entre la interface liquido-vapor con un poro.

Durante la remoción del solvente se puede obtener como producto seco un xerogel o aerogel. Los aerogel es obtenidos por secado a condiciones supercríticas para evacuar el fluido (solvente), son procesados por incremento de temperatura y presión arriba del punto crítico. Mientras que los xerogel es obtenidos por la evaporación del solvente y agua hacia la atmosfera, mientras el líquido es evaporado, la estructura del gel es colapsada.



El secado se puede llevar a cabo a temperatura ambiente o a temperaturas de 100°C, 200°C, 300°C, 400°C o 500°C.

El gel está completamente seco cuando ha eliminado todo el líquido absorbido. Durante esta etapa ocurre la evaporación del disolvente y del agua, desaparecen los residuos orgánicos y se definen sus propiedades estructurales del material.

Para dar una estructura definida y una resistencia mecánica apropiada se lleva a cabo la calcinación.

2.3 VENTAJAS Y DESVENTAJAS.

Se puede observar que las mejores ventajas que tiene el método de Sol-Gel, es que no demanda altas temperaturas de calentamiento (que, en el caso físico, es necesario para realizar deposición desde un blanco o fuente), y no se requiere maquinaria para generar el alto vacío (para la operación en régimen molecular o intermedio), por lo que los costos por el método químico son menores.

Además, el área que se puede recubrir en los métodos físicos, dependerá de las dimensiones de la cámara, que, a su vez, esto afecta directamente a las prestaciones requeridas de las bombas.

Las mayores ventajas de los recubrimientos por medio del método de Sol-Gel son:



- a) Capacidad de recubrir grandes áreas.
- b) El proceso de control es relativamente sencillo.
- c) Menor costo de producción.
- d) Fuente de alta pureza, uniforme y reproducible de materias primas.
- e) Control composicional, microestructura del material y mezcla homogénea a nivel molecular de los componentes.

Las desventajas residen principalmente en:

- a) El costo de los alcóxidos.
- b) La contracción volumétrica durante el secado.
- c) Sinterización, tiempo de procesamiento prolongado debido al número de etapas (hidrólisis, estabilización del sol, gelificación, etc.).
- d) El manejo de productos químicos tóxicos (solventes, precursores, etc.).

El tiempo de consumo es largo y particularmente requiere cuidado y control del secado. Estas significativas limitaciones hacen énfasis en la necesidad de optimizar los materiales sol-gel, explotar todas sus ventajas al máximo y aprovechar sus propiedades al máximo en diferentes aplicaciones. (D, 2001)



2.4 MÉTODOS DE SÍNTESIS DEL PROCESO SOL-GEL.

Para el proceso existen tres enfoques que son usados para hacer monolitos de sol-gel:

Método 1: Gelación de una solución de polvos coloidales.

Método 2: Hidrolisis y Poli-Condensación de alcóxidos o nitrato como precursores seguido de un secado supercrítico del gel.

Método 3: Hidrolisis y Poli-Condensación de precursores de alcóxidos seguidos de añejamiento y secado bajo temperatura y presión ambiente.

Un gel de sílice puede ser formado por el crecimiento de una red debido a un arreglo discreto de partículas coloidales (método1) o por una red 3-D interconectada por hidrólisis y policondensación simultánea de un precursor órgano metálico (método 2 y 3). Cuando el líquido del poro es removido en fase gaseosa de la red bajo condiciones hipercríticas (punto crítico desecado, método 2) la red no colapsa y un aerogel de baja densidad es producido. (L.L, 1989)

Cuando el líquido del poro es removido a presión y temperatura cercana a la ambiental (método1 y 3) ocurre contracción de la red, y el producto es conocido como un Xerogel. Una alternativa para el secado supercrítico es remplazar el fluido del poro con líquido(s) de baja tensión superficial, tal como un alqueno, seguido de evaporación a presión ambiente o reducida, lo cual da como resultado un ambigel. Los aerogeles y ambigeles retienen la mayor cantidad de poros y la alta área superficial del gel poroso. Un gel se dice que está seco cuando el agua adsorbida es completamente evacuada. (D, 2001)

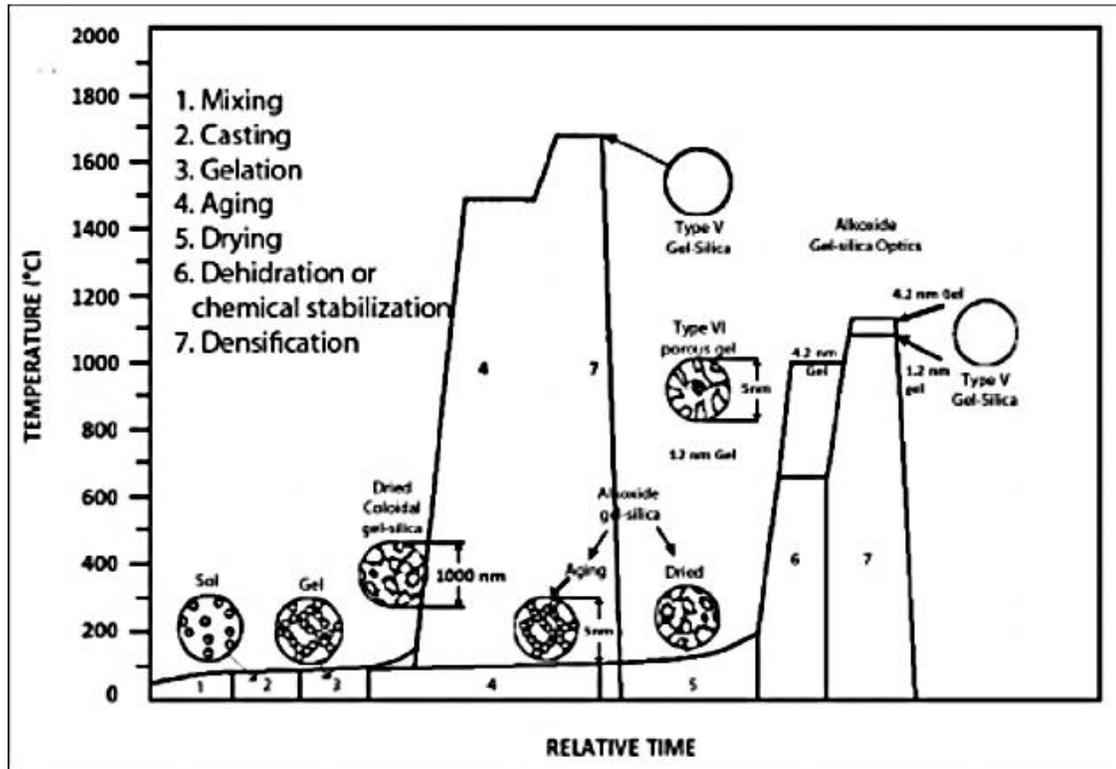


Imagen 3.- Proceso Secuencial para la Obtención de Gel de Silica utilizando Sol-Gel.



El tratamiento térmico de un gel a elevada temperatura sustancialmente reduce el número de poros en su conectividad debido a la fase viscosa de sinterizado. A esto se le conoce como densificación. La densidad de un monolito incrementa y la fracción volumétrica de los poros decrece durante el sinterizado.

El gel poroso es transformado en un denso vidrio cuando todos los poros son eliminados. La temperatura de densificación decrece como el radio del poro decrece y el área superficial del gel incrementa, como se ilustra en la imagen 3.

Los pasos a seguir para el proceso sol-gel de los métodos 1 a 3 se describen a continuación:

Paso 1: Mezclado. En el método 1, una suspensión de polvos coloidales, o sol, es formado por mezclado mecánico de partículas coloidales en agua a pH controlado, con el objetivo de prevenir la precipitación. En los métodos 2 y 3 un precursor es hidrolizado al mezclarse con agua. Un ejemplo, la sílica hidratada en la reacción de condensación forma enlaces Si-O-Si.

Paso 2: Vaciado. Debido a que el sol tiene una viscosidad muy baja, debe ser vaciado en un molde. El molde debe tener baja adherencia con el gel.

Paso 3: Gelación. Con el tiempo, las partículas coloidales y las especies del fluido viscoso condensadas forman vínculos hasta formar una red tridimensional. La característica física de la red depende en gran medida del tamaño de la partícula y del número de enlaces formados.

Paso 4: Envejecimiento. También conocido como sinéresis, involucra el mantenimiento del vaciado por un periodo de tiempo largo, desde horas hasta días, inmerso en el líquido. Durante el envejecimiento, la policondensación continua, lo cual incrementa el espesor de los vínculos y



decrece la porosidad. La resistencia del gel también incrementa con el añejamiento. Un gel añejado debe de desarrollar la suficiente resistencia para evitar agrietamiento durante el secado.

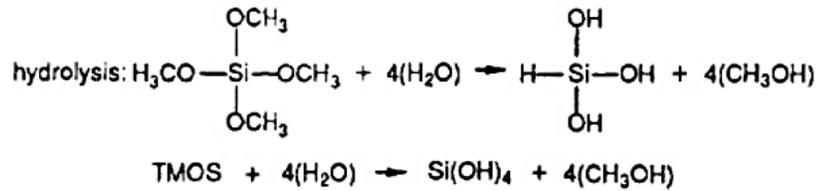
Paso 5: Secado. Durante el secado el líquido es removido de los poros de la red. Gran cantidad de esfuerzo capilar es generado durante el secado cuando los poros son menores a 20nm. Este esfuerzo, causará que el gel se agriete catastróficamente a menos que el proceso de secado sea controlado por alguno de los métodos siguientes:

1. Disminución de la energía superficial al agregar surfactantes o eliminando los poros pequeños.
2. Por evaporación hipercrítica, la cual evade las interfaces del líquido-sólido.
3. Manteniendo pequeña la distribución de tamaño de poro al controlar la velocidad de hidrólisis y de condensación.

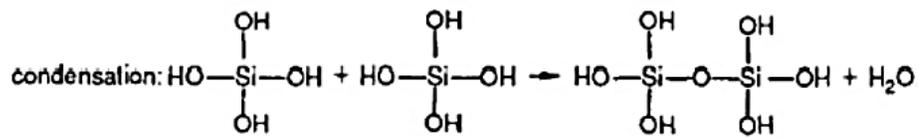
Paso 6: Rehidratación o estabilización química. La remoción de los silanoles (Si-OH) de la superficie de los poros de la red resulta en un sólido ultra-poroso químicamente estable.

Paso 7. Densificación. El calentamiento del gel poroso a alta temperatura causa que la densificación ocurra. Los poros son eliminados, y la densidad última es alcanzada. La temperatura de densificación depende en gran medida del tamaño del poro, la conectividad de los poros y el área superficial de los mismos, así como se muestra en la imagen 3. (Alcantar, 2011)

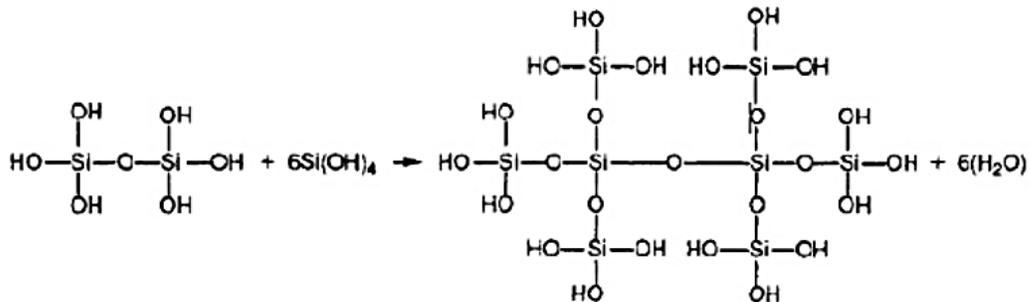
A continuación, se describirán cada una de las etapas del proceso de sol-gel más a detalle.



Ec. 1.



Ec. 2.



Ec. 3.

Imagen 4.- Ecuaciones de Hidrolisis, Condensación y poli-Condensación.

a) Hidrólisis y Poli-Condensación.

Como se muestra en la imagen 4 la estructura del gel la establece el tiempo de gelación. Los subsecuentes procesos como añejado, secado, estabilización y densificación dependen de la estructura del gel. Debido a que la velocidad de hidrólisis y condensación son las que en realidad determinan la estructura del gel, es esencial comprender la cinética de la reacción de hidrólisis (K_H) y condensación (K_C) y la relación de esas velocidades (K_H/K_C).



Muchos factores influyen la cinética de hidrólisis y condensación y, además, los sistemas son más complejos que lo que se consideró en las ecuaciones 1,2 y 3.

Muchas especies están presentes en la solución y, por si fuera poco, la hidrólisis y la poli-condensación ocurren de forma simultánea. Las variables de mayor importancia son la temperatura, naturaleza y concentración del electrolito (ácido, base), naturaleza del solvente y el tipo de precursor alcóxido.

Existen algunos estudios acerca de la influencia de la concentración del electrolito en la hidrólisis de TEOS en diferentes solventes, los cuales muestran que la (K_H).

Incrementa linealmente con las concentraciones de iones, los cuales dependen del medio ácido o alcalino que se esté utilizando. Como se señaló con anterioridad, la naturaleza del solvente tiene un efecto secundario en K_H también como la temperatura de la reacción. Un incremento en la relación R (moles de agua/moles de TEOS) induce un incremento en K_H .

Como regla general, entre más largo y voluminoso es el grupo alcóxido, más lentas son las constantes. De los anteriores, resulta aparente que el factor dominante para controlar la velocidad de hidrólisis es la concentración de electrolito.

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



b) Gelación.

El punto de gelación de cualquier sistema, incluido silica por sol-gel, es fácil de observar cualitativamente y fácil de definir en términos abstractos, sin embargo, es extremadamente difícil de medir analíticamente. Conforme las partículas del sol crecen y colisionan, la condensación ocurre y se forman macro partículas. El sol llega a ser un gel cuando es capaz de soportar un esfuerzo elástico. Este punto es definido típicamente como el punto de gelación o tiempo de gelación t_{gel} .

El rápido incremento en el módulo de almacenamiento cerca de t_{gel} es consistente con el concepto de que la interconexión de las partículas llega a ser suficientemente como para soportar una carga de forma elástica.

La cinética de la gelación depende de la cantidad de concentración de solvente, sin embargo, entre más larga sea la molécula del solvente, mayor será el tiempo de gelación. La cantidad de agua para la hidrólisis tiene una gran influencia en el tiempo de gelación. Para una Relación R (moles de agua/moles de Alcóxido). Para bajos contenidos de agua, generalmente existe un incremento en la hidrólisis y el tiempo de gelación decrece, sin embargo, existe un efecto de dilución. Para grandes contenidos de agua, el tiempo de gelación incrementa con la cantidad de agua.

- I. Viscosidad del sistema Sol-Gel. El proceso de sol-gel tiene una ventaja única de permitir la preparación del mismo compuesto en diferentes formas físicas, tales como: fibras, recubrimientos, monolitos, solo con variar algunas condiciones experimentales. (Alcantar, 2011)



La viscosidad de una solución es dependiente del tiempo y está relacionada con el tamaño de la partícula. Entre mayor sea la molécula, mayor es la viscosidad. Por lo tanto, cualquier variación de los parámetros del proceso que induzca un incremento en el tamaño aparente de la partícula incrementará la viscosidad. Por ejemplo, al utilizar catalizadores ácidos en fabricación de sílica, se obtienen mayores viscosidades que cuando se utilizan catalizadores neutros o alcalinos.

Estructura del Sol. En el proceso de sol-gel, el sistema se transforma de un sol, donde partículas individuales interactúan más o menos de forma débil entre ellas, a un gel, donde básicamente la molécula llega a ocupar el volumen entero.

c) Envejecimiento.

Cuando el líquido de un gel es mantenido en sus poros, su estructura y propiedades continúan cambiando por un largo tiempo después del punto de gelación. A este proceso se le conoce como envejecimiento. Cuatro procesos pueden ocurrir, individualmente o simultáneamente durante el envejecimiento, los cuales son: policondensación, sinéresis, aumento de tamaño y transformación de fase.

La reacción de policondensación requiere que las ecuaciones 2 y 3 continúen ocurriendo en la red del gel hasta que los silanoles vecinos estén lo suficientemente cerca como para no reaccionar. Esto incrementa la conectividad de la red y la dimensión del fractal. La sinéresis es una contracción espontánea del gel y resulta en una expulsión del líquido de los poros.



El aumento de tamaño es el decrecimiento irreversible en el área superficial a través de procesos de disolución y re-precipitación.

- Poli-condensación. Usualmente, en los geles a base de alcóxidos, la hidrólisis es muy rápida y se completa en las etapas iniciales de la preparación del sol, especialmente cuando el sol tiene ácidos como catalizadores. La reacción de condensación continúa ocurriendo debido a la gran concentración de grupos silanoles en el nuevo gel formado.
- Sinéresis, se le conoce a la contracción del gel, debida a la expulsión del líquido acumulado en los poros de la red.

La sinéresis en geles a base de alcohol es generalmente atribuido a la formación de nuevos enlaces a través de las reacciones de condensación, lo cual incrementa el número de enlaces y causa contracción de la red. Se puede controlar la contracción al agregar electrolitos.

La deformación total por sinéresis es mayor a bajas temperaturas, aunque la velocidad de contracción es baja. El argumento es que a altas temperaturas la reacción de condensación es rápida, entonces el gel se vuelve rígido rápidamente y la contracción es prevenida. Otro factor que puede afectar la velocidad de contracción es la permeabilidad del gel a que el líquido fluya de los poros.

d) Secado.

Existen 3 etapas de secado, las cuales se describen a continuación:



Etapa 1. Durante la primera etapa de secado el decrecimiento en el volumen del gel es igual al volumen del líquido perdido por evaporación. La red porosa es deformada por fuerza capilar, lo cual causa contracción del gel.

En sistemas de poros grandes, la primera etapa de secado es llamado “periodo constante de tiempo” debido a que la velocidad de evaporación por unidad de área de superficie secada es independiente del tiempo.

Etapa 2. La etapa 2 comienza cuando el punto crítico es alcanzado. El punto crítico ocurre cuando la resistencia de la red incrementa debido al empaquetamiento denso de la red en su fase sólida. Eventualmente, en el punto crítico, el ángulo de contacto es casi cero y el radio de los meniscos es igual al radio de los poros del gel. Esta condición crea grandes presiones capilares, y el gel pierde la capacidad de compresión. En esta etapa el transporte del líquido ocurre por el flujo a través de superficie de la película, la cual cubre parcialmente los poros vacíos. El líquido fluye hacia la superficie donde la evaporación toma lugar.

Etapa 3. La tercera etapa comienza cuando los poros están casi vacíos y la película alrededor del poro no puede ser sostenida. El líquido restante solo puede escapar por evaporación desde los poros y seguido de difusión de vapor a la superficie.

Esta etapa es conocida como “periodo de segunda caída de velocidad” no hay cambios dimensionales, pero, existe una lenta pérdida de peso hasta que se alcanza el equilibrio.

e) Estabilización



Un paso crítico en la preparación de materiales por sol-gel, es la estabilización de los poros de la estructura como se observa en la imagen 2. Tanto la estabilización térmica como la química son requeridas en los materiales utilizados en condiciones ambientales.

La estabilización es debida a que, hasta el secado, existe una gran concentración de silanoles en la superficie de los poros. La estabilización química involucra la remoción de la concentración de silanoles superficiales hasta un nivel debajo del crítico.

La estabilización térmica reduce el área superficial lo suficiente como para permitirle al material ser usado a esa temperatura, sin cambios estructurales reversibles. Los mecanismos de estabilización química y térmica están interrelacionados debido al efecto extremo de los silanoles en la superficie y el agua absorbida químicamente durante los cambios estructurales.

La deshidratación, dilatación y contracción de la red sin la adsorción y desorción del agua son igualmente importantes en la formación de poros estables de gel monolítica o geles muy densos. (Alcantar, 2011)

2.4 MÉTODO DE IMPREGNACIÓN.

El método de impregnación se realiza en tres etapas: una etapa de impregnación propiamente dicha en la cual se permite el contacto del soporte con la solución impregnante por un cierto periodo de tiempo, una etapa de secado del soporte para remover el líquido que permanece en el interior de los poros y una etapa de activación del catalizador por calcinación, reducción u otro tratamiento, dependiendo del tipo de catalizador que se va a producir.



La técnica se puede clasificar como impregnación seca o húmeda. En la impregnación seca la solución se absorbe dentro de los poros del soporte por acción capilar.

En la impregnación húmeda, el volumen de poro del soporte se satura con solvente, usualmente agua, antes de la impregnación y el soluto se transfiere hacia el interior de los poros solamente por medio de difusión.

2.5 MÉTODO DE PRECIPITACIÓN.

Para precipitar el material catalítico generalmente se mezclan dos o más soluciones y sólidos suspendidos. Se pueden adicionar aglomerantes, lubricantes, cementos, activadores, promotores, agentes formadores de poros y otros agentes de fabricación.

Utilizando este método se genera un pellet con alta actividad y uniformidad. Sin embargo, se debe usar mucha más cantidad del componente catalítico metálico que el utilizado en el método de impregnación. (Carballo, 2002)

2.6 APLICACIONES.

El método Sol Gel cuenta con un sin fin de aplicaciones gracias a su capacidad de llevarse a cabo a bajas temperaturas. Esta peculiaridad del método le permite ser empleado en el depósito de películas delgadas sobre sustratos que no son capaces de soportar altas temperaturas, por ejemplo, en sustratos poliméricos, la cual es una situación común en electrónica flexible, donde se pretende fabricar transistores y/o dispositivos electrónicos sobre sustratos flexibles.



Para el caso de los xerogeles, se han utilizado en la fabricación de sensores de glucosa. Pandey, Upadhyay y Pathak (Pandey P.C, 1999) fueron capaces de encapsular oxidasa de glucosa dentro de un cristal de sol gel orgánicamente modificado, utilizando 3-aminopropiltrióxido de silano y 2-(3,4-epoxyciclohexyl)-etiltrimetoxisilano en presencia de agua destilada y HCl, resultando en un silano que proporciona una superficie muy lisa y con una estructura rígida y porosa.

En la escuela de química e ingeniería química de la universidad del sur de china, se ha trabajado recientemente en superficies súper hidrofóbicas orgánicas e inorgánicas utilizando metiltrióxido de silano y tetraetoxisilano derivados de materiales en emulsión (X.F., 2011). La película se obtuvo por la pulverización de la emulsión híbrida, la cual se obtuvo a partir de hidrólisis alcalina catalizada y la condensación del TEOS, MTES y TIPVS en emulsión OSPA.

Es común encontrar aplicaciones de sol-gel en recubrimientos antireflectivos. Haiping, Xinxiang, Yulu, (Alcantar, 2011) desarrollaron recubrimientos antireflectivos con alta transparencia y resistencia a la abrasión utilizando base/ácido como catalizadores.

Calabria, de la universidad de Londres, utilizó Titania como bactericida depositándola en ladrillos de adobe, este para evaluar los cambios en la superficie de adobe utilizaron FTIR, así como XRD para determinar la presencia de la fase anatasa en la película de Titania y con TEM confirmaron su deposición presentando un grosor de 20 a 50 nm.

Se encuentran diversas aplicaciones en celdas solares. Khan, Shaheer Akhtar, Yang sintetizaron y caracterizaron nanopartículas mesoporosas de TiO_2 derivadas del sol gel para las celdas solares de tinte-sensibilizado, las partículas mesoporosas de TiO_2 fueron morfológicamente



controladas en su fase anatasa pura donde se sintetizó TTIP (Tetra-isopóxido de titanio). La calcinación y optimización de los sustratos mesoporosos utilizados para la fabricación de la celda solar dio un factor de llenado de 51.12% con una eficiencia en la conversión de energía de 7.59% bajo la irradiación de 1 sol.

Se han desarrollado aplicaciones en el campo dental. Chatzistavrou, *et al* (Alcantar, 2011) fabricó vitrocerámicos y compuestos, obteniendo propiedades muy similares a la cerámica dental comercial, el comportamiento bioactivo del material compuesto fue confirmado basado en la rápida formación de una película robusta cristalina HCAp con tres días de inmersión en SBF (del inglés Simulated body fluid).

También existen aplicaciones en el área de los nanotubos, como por ejemplo nanotubos de carbono acuosos, con una plataforma de enzima amigable para el desarrollo de biosensores estables, Gavalas, señala que el compuesto retiene la excelente característica electroquímica de los nanotubos de carbono, mientras que el uso de silicato de sodio como precursor elimina la generación de alcohol y activa la gelación con pH estable. (Alcantar, 2011)

2.7 ANTECEDENTES

El método sol-gel se desarrolló desde hace más de 40 años como una alternativa tecnológica para la preparación de vidrios y cerámicos a temperaturas considerablemente bajas.

El sistema inicial representa una solución donde diferentes procesos de polimerización y policondensación conllevan a la formación gradual de la red de fase sólida.



Inicialmente el proceso sol-gel producía sólidos, vidrios, fibras ópticas, objetos grandes como espejos o lentes formados con precisión a baja temperatura, siendo esto su mayor ventaja comparado con los métodos de obtención tradicionales. El proceso sol-gel se clasifica dentro de los llamados procedimientos suaves de síntesis de materiales, muchas veces con base de óxidos metálicos. Con el tiempo este proceso ha sido mejorado y reorientado para obtener diversos materiales con tamaño de partícula hasta del orden de nanómetros, los cuales presentan un gran potencial tecnológico. (Palma M. R., 2010)

Muchas de las tecnologías tempranas se perdieron en los tiempos oscuros después de la caída del Imperio romano y probablemente, el siguiente desarrollo significativo fue el descubrimiento del “vaso de agua” por Von Helmont en 1644, quien disolvió materiales de silicato (piedras, arena, cuarzo) en álcali y encontró que acidificando se obtenía un precipitado de sílice igual en peso que los materiales de sílice originales.

En 1779, Bergman reportó que, si se utilizaba una cantidad correcta de ácido diluido, la mezcla gelaba. Este tipo de preparación de gel de sílice guio a una serie de remarcadas aplicaciones a la actual química sol-gel.

También en el siglo XIX se prepararon muchos materiales de óxido a partir de geles de hidróxido. Siguiendo la preparación del zirconio por medio de geles de hidróxido de zirconio, en 1832 Berthier utilizó una mezcla cúprica y sales de zirconio tratadas con amoníaco y posteriormente calentadas para producir un zirconato de cobre verde.



En 1842, Ebelmen reportó la síntesis del óxido de uranio por medio del calentamiento de hidróxido y en 1892 Von Chroustchoff calentó mezclas de geles de hidróxido de zirconio, silicio y alúmina, en un tubo sellado para obtener zirconopiroflita.

Mientras tanto, ocurrieron mejores desarrollos, en los cuales se fundaron las bases del proceso de sol-gel. Las propiedades físicas de los coloides estuvieron bajo un intenso estudio por investigadores tales como: Becquerel, Faraday, Tyndall, Graham y Schulze; y en 1846 Ebelmen preparó los primeros alcóxidos mediante la reacción entre tetracloruro de silicio y alcohol, observando el producto gelado sobre una exposición prolongada a atmósferas con humedad relativa. En 1876, Troost y Haute Feuille hicieron derivados hidrolizados de silicio y alcóxidos.

En 1884 Grimaux hidrolizó tetrametoxisilano para preparar soles de ácido silícico e hizo coloides de óxido de hierro a partir de alcóxidos de hierro. Sin embargo, para los siguientes 50 años, estos desarrollos tuvieron poco impacto científico para el desarrollo del campo de los materiales de sol-gel. Sin embargo, hay una notable excepción, en 1923, W.A. Patrick fue pionero en el campo de los desecantes de sol-gel, catálisis y materiales absorbentes (Wright y Sommerdijk, 2001).

En 1930, Geffcen y Berger de la compañía Shott, establecieron la forma de lograr un proceso de sol-gel para realizar capas de óxido sobre vidrios industriales utilizando combinaciones de precursores. Después D. Roy y R. Roy propusieron un método de preparación para fundidos más homogéneos y vidrios que usan un proceso de sol-gel.



En la década de los sesenta, H. Schroeder depositó recubrimientos transparentes sobre superficies de vidrios con el fin de corregir el índice de refracción utilizando butóxido de titanio. Al mismo tiempo, Dislich sintetizó vidrios de borosilicato por medio de baños de calentamiento de polvos de óxido obtenidos por medio de un proceso sol-gel a baja temperatura.

Los resultados obtenidos motivaron investigaciones sistemáticas realizadas por varios equipos de trabajo y contribuyeron al desarrollo y a la popularización de la tecnología de sol-gel dentro de un corto periodo de tiempo. De acuerdo con Dislich, el número de publicaciones de los ochenta del siglo XX, muestra un crecimiento exponencial sustentable.

La primera conferencia internacional sobre vidrios y vidrios cerámicos obtenidos de geles se realizó en Padova, Italia (1981). Este significativo evento marca el desarrollo actual de la ciencia del sol-gel. Las últimas dos conferencias se llevaron a cabo en Australia (2003) y en Estados Unidos de América (2005).

Las publicaciones oportunas de las conferencias internacionales de materiales son la principal Fuente de nueva tecnología y el conocimiento básico y un estímulo para extender los estudios en varias direcciones. C. Jeffrey Brinker es ampliamente reconocido por ser pionero en la química sol-gel.

Sus esfuerzos iniciales Fueron dirigidos al procesamiento de vidrios refractarios como el cuarzo a bajas temperaturas. Posteriormente, fijó su atención en la preparación de materiales porosos útiles para un amplio rango de aplicaciones incluyendo recubrimientos antireflejantes, sensores, membranas, adsorbentes y aislantes térmicos y acústicos.



Su trabajo más importante es la publicación del libro Sol-Gel Science en 1990, el cual permanece como la más alta referencia citada en este campo. Otro pionero en el campo de la química suave es Jacques Livage con los trabajos de biomineralización para obtener materiales de vidrio bajo condiciones particularmente suaves.

El grupo de trabajo de Clément Sánchez realiza síntesis de nano partículas de óxidos metálicos elaborados por medio de un cuidadoso control de la interfase sólido-líquido.

2.8 EL FUTURO DEL PROCESO SOL-GEL.

El método sol-gel se conoce ya desde hace más de 30 años; sin embargo, en México este proceso es relativamente nuevo. Debido a esto existen pocas aplicaciones tecnológicas y es casi nula la vinculación con la industria.

Lo anterior se debe a que existen aspectos en donde se requiere entender mejor el proceso, además de incorporarlo a nuevas aplicaciones en donde los materiales sintetizados a través del proceso presenten ventajas con respecto a la tecnología utilizada en la actualidad.

Recientemente existe una línea hacia la preparación de nano materiales con aplicaciones médicas, biomédicas y de alta ingeniería.

Por lo cual materiales sintetizados por este proceso (sol-gel) pueden encapsular sustancias o fármacos que pueden ser liberadas a través del torrente sanguíneo o un órgano específico. Otra aplicación importante es la fabricación de membranas con nano partículas en la que pueden ser atrapados iones metálicos pesados para control de contaminantes.



Una meta ambiciosa de procesamiento sería combinar las condiciones químicas del proceso sol-gel con una extensión de la química supermolecular para desarrollar estructuras con auto ensamblaje.



CAPÍTULO III:

MATERIALES

SINTETIZADOS POR EL

PROCESO SOL-GEL.



3.1 ¿QUÉ SON?

Los materiales sintetizados por sol-gel son materiales con alta pureza y homogeneidad, cuentan con una mayor estabilidad térmica en comparación con la de los metales soportados, tienen áreas específicas altas y con una mejor microestructura en el material.

3.1.1 MATERIALES INORGÁNICOS.

Se le denomina cerámico a todo material inorgánico constituido por elementos metálicos y no metálicos cohesionados, de enlace iónico-covalente que ha sido conformado, a partir de reactivos, química o mecánicamente y sometido a altas temperaturas para que se les dé coalescencia de partículas. (Sanchez, 2013)

Los materiales cerámicos pueden ser cristalinos, no cristalinos o mezcla de ambos. Estos materiales generalmente son ligeros, duros y rígidos, poseen buena resistencia al calor y a los agentes corrosivos sin embargo su mayor defecto es su débil resistencia mecánica y su fragilidad, lo cual es un limitante para su uso como macro estructura.

Una combinación entre cerámicos cristalinos con no cristalinos de forma sólida consolidada presenta como resultado un compuesto cerámico, el cual tiene propiedades y comportamientos únicos que no es posible obtener en los materiales originales de forma individual.

Generalmente en los compuestos existe un material que refuerza al otro (en cualquiera de sus propiedades), y puede ser manipulado en cuanto a proporción con la finalidad de obtener características específicas y propiedades deseadas.



3.1.2 MATERIALES HÍBRIDOS.

Los materiales de naturaleza orgánica/inorgánica preparados por el proceso sol-gel se conocen como híbridos o cerámicos, tienen como característica que en su composición se incluyen dos tipos de fracciones de distinta naturaleza siendo normalmente una orgánica y otra inorgánica las cuales se combinan a escala nanométrica.

En las últimas dos décadas se han estudiado estos materiales convirtiéndose en un nuevo campo de investigación en la ciencia de los materiales. Los investigadores se han motivado a dirigir sus esfuerzos hacia el diseño de sólidos nanoestructurados híbridos, en este sentido se ha preparado materiales multicomponentes formados por óxidos inorgánicos, moléculas orgánicas, complejos metálicos o incluso polímeros. (Kickelbick, 2007)

Una definición más detallada de los materiales híbridos se puede realizar atendiendo a la naturaleza química de las interacciones que se establecen entre los fragmentos orgánicos e inorgánicos que conforman su estructura.

Así se denomina materiales híbridos de clase I a aquellos en los que la conexión entre las diferentes unidades estructurales se realiza a través de uniones débiles, tales como enlaces de Van der Waals, enlaces por puente de hidrogeno o interacciones electrostáticas. Por otra parte existen los materiales híbridos clase II en los que se produce una interacción fuerte entre los diferentes componentes estructurales. (Teresa, 2012)

Los materiales híbridos proporcionan mezclas únicas de propiedades que no son presentadas por otros materiales y comúnmente son nanocompuestos.



En la actualidad el número de productos híbrido comerciales preparados por el método sol-gel es muy reducido, pero es un amplio campo para el desarrollo de nuevas tecnologías. El proceso sol-gel es un amplio procedimiento que permite la obtención de materiales cerámicos y vítreos; este nos permite sintetizar cerámicos a temperaturas baja y nos provee una microfase de material cerámico de mayor pureza y alta homogeneidad. La inserción de intermediarios sol-gel permite el aumento de propiedades como dureza, adherencia, resistencias mecánicas y además una reducción notable del tiempo de curado.

3.2 APLICACIONES DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS POR SOL-GEL.

Las aplicaciones del proceso sol-gel se derivan de las diferentes formas obtenidas directamente del estado gel (ej. monolitos, películas, fibras y polvos) combinado con el fácil control de la composición y la microestructura y aunado además a las bajas temperaturas involucradas en el proceso.

1. Monolitos: componentes ópticos, súper aisladores transparentes y vidrios de muy baja expansión térmica.
2. Fibras: refuerzos en compósitos y textiles refractarios
3. Películas delgadas y recubrimientos: se es posible encontrar aplicaciones para producir recubrimientos ópticos, protectivos o porosos.
4. Compósitos: en la producción de geles con materiales anfitriones como, partículas metálicas u orgánicas. (Alcantar, 2011)



3.2.1 MATERIALES DE SOPORTE.

Las xerogeles de sílica se han utilizado experimentalmente como estructuras de soporte para sistemas químicos a escala molecular. Este tipo de materiales se ha usado en construcciones tridimensionales donde los huéspedes (ej. cúmulos atómicos y moléculas orgánicas) se dispersan en la matriz de SiO_2 .

La inclusión de cúmulos metálicos o semiconductores promete nuevas aplicaciones en electrónica, magneto-óptica y óptica no lineal. Debido a que las distancias entre cúmulos pueden variar las propiedades electrónicas o magnéticas por las interacciones entre cúmulos.

La nula reactividad química de la matriz del SiO_2 es una consideración especial en las aplicaciones arriba mencionadas. Ya que hay sólo una mínima interacción entre la matriz y las inclusiones o cúmulos huéspedes, estos pueden interactuar libremente entre ellos.

En realidad, en una matriz tetraédrica las moléculas o partículas incrustadas están, en la mayoría de los casos, meramente atrapadas por efectos estéricos que actúan en conjunto con fuerzas tipo van der Waals o enlaces de hidrógeno. Fabricar estructuras de soporte inertes con inclusión de cúmulos metálicos u óxidos metálicos permite obtener sistemas interesantes desde el punto de vista científico y tecnológico.

En particular, es de gran interés el estudio de las propiedades magnéticas y estructurales de muestras nanoestructuradas. Los efectos de tamaño en las propiedades intrínsecas, así como la influencia de la región superficial en el comportamiento global de las partículas, representa un rico campo de investigación.



3.2.2 RECUBRIMIENTOS.

Una de las aplicaciones más importantes del proceso sol-gel es la producción de recubrimientos, que pueden exhibir una amplia variedad de propiedades. La obtención de recubrimientos con características específicas se ha intensificado en los últimos años.

Por este proceso se pueden recubrir interior y/o exteriormente objetos con formas complejas. Además, los recubrimientos aplicados son típicamente de una micra de espesor, uniformes sobre grandes áreas y adherentes.

Adicionalmente, el equipo no es caro y los recubrimientos pueden aplicarse a diversos tipos de materiales como metales, plásticos y cerámicos. La aplicación de los recubrimientos se logra a baja temperatura; aunque en muchos casos son necesarios tratamientos térmicos con el propósito de densificarlos. Adicionalmente los recubrimientos aplicados pueden prepararse con estructura cristalina o amorfa.

3.2.3 CARGA SUPERFICIAL EN PARTÍCULAS SUSPENDIDAS.

Un aspecto relevante de las interfaces sólido/solución acuosa es la aparición de la doble capa eléctrica. Este aspecto juega un papel importante en el proceso sol-gel. La doble capa eléctrica resulta de la interacción entre la superficie eléctricamente cargada de los sólidos y la fase acuosa.

La superficie de los sólidos atrae una atmósfera de iones con carga opuesta llamada contra iones. Al conjunto de la superficie y la capa de los iones se le conoce como doble capa eléctrica.



En esta doble capa eléctrica se distinguen las siguientes zonas: la carga superficial (limitada o fija a la superficie), la capa de Stern (constituida por iones contrarios más próximos o en contacto con la superficie) y la capa de Gouy o difusa (constituida por iones en la fase acuosa próxima a la superficie y que sigue la relación de Boltzmann en función de la distancia a la superficie). La carga de superficie se debe a los iones determinadores de potencial, que son los que están relacionados directamente con la estructura del sólido y que en este caso son los iones H^+ y OH^- .

Los sólidos que forman suspensiones acuosas (por ejemplo, partículas coloidales), están eléctricamente cargados. La carga eléctrica influye directamente en el comportamiento de esas suspensiones, afectando por ejemplo el estado de dispersión.

Cuando las partículas suspendidas en una solución acuosa se mueven con relación al fluido, o viceversa, surge un plano en el cual la doble capa eléctrica se divide. El potencial eléctrico medido en este plano se conoce como potencial Z, o potencial electrocinético, que se mide por los métodos electrocinéticos.

Una de las técnicas electrocinéticas más utilizadas es la electroforesis, definida como el fenómeno en el que las partículas cargadas eléctricamente de un sólido se mueven bajo la acción de un campo eléctrico. El potencial Z es un factor determinante en la estabilización de una suspensión. Cuando una solución presenta un potencial Z invariante con valor numérico absoluto alto, la suspensión se mantiene estable.



CAPÍTULO IV:

FLUIDO CORPORAL

SIMULADO (S.B.F.).



4.1 ¿QUÉ ES EL FLUIDO CORPORAL SIMULADO?

Se conoce a un Fluido Corporal Simulado como 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 actúa como un tampón biológico que no está presente en el cuerpo humano, pero es necesario para alcanzar el pH del plasma (de 7.4 aproximadamente).

El primer plasma acelular simulado o líquido corporal simulado (FCS) fue diseñado por Earle. Posteriormente, Hanks desarrolló una solución salina equilibrada (SSBH), que contenía una concentración de carbonatos muy parecida a la del plasma y una relación de Ca/P de 1.76. Ésta se considera antecesora del actual fluido corporal simulado desarrollado por T. Kokubo, aunque la desarrollada por 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, $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ 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.

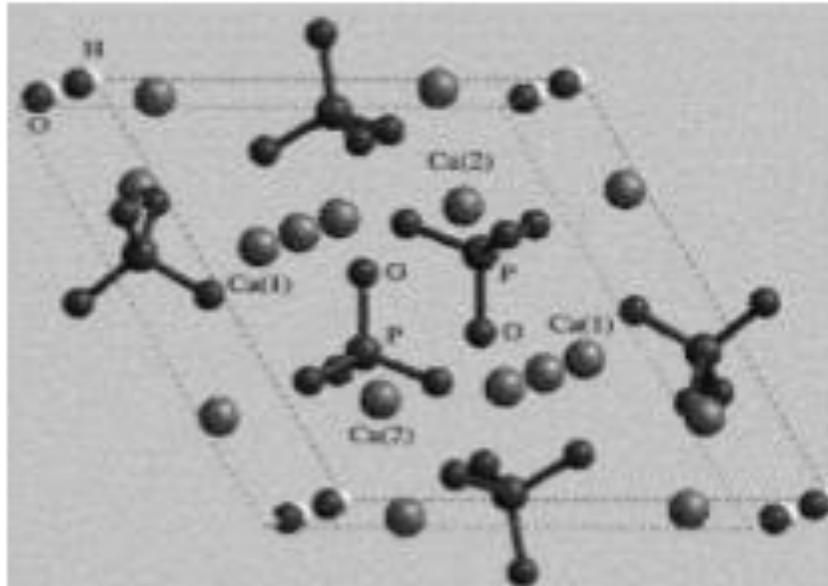
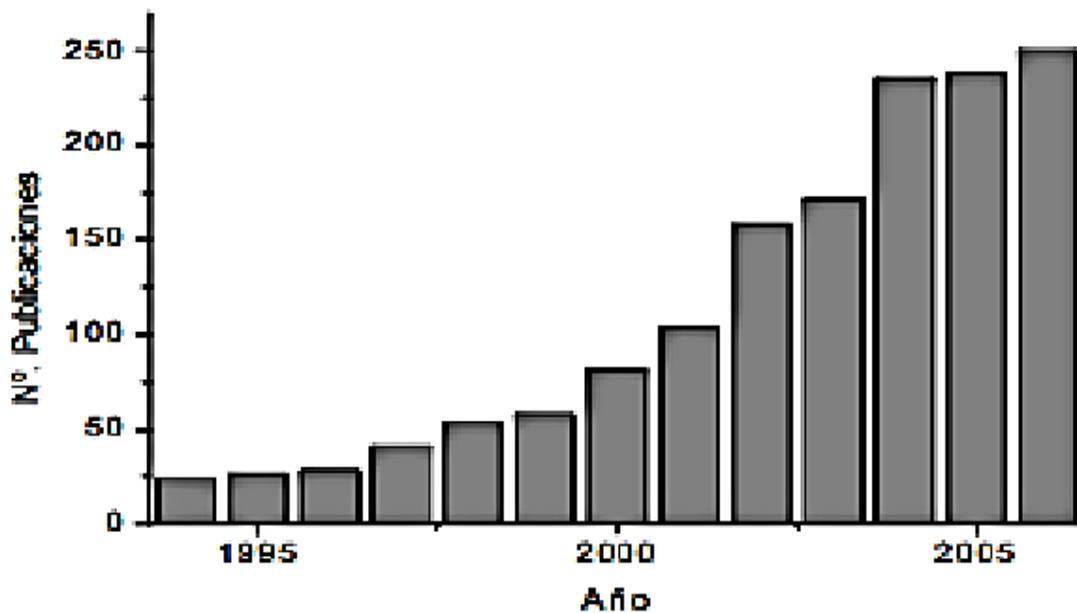


Imagen 5.- Celda Unidad de Hidroxiapatita.

Las publicaciones relativas al crecimiento de Hidroxiapatita a partir de fluidos corporales han crecido exponencialmente en los últimos años y se realizan sobre todos los tipos de materiales.

Imagen 6.- Publicaciones sobre Crecimiento de Hidroxiapatita desde Fluidos





En el año 2003 T. 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. En la Tabla 2, se indica la composición de distintos fluidos corporales.

TABLA 2.- CONCENTRACIONES DE IONES EN FLUIDOS CORPORALES NATURALES Y SIMULADOS.

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 súper-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 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, se necesita esperar una media de dos o tres semanas, renovando la disolución cada 36h o 48h. (htt).

4.2 PREPARACIÓN DEL FLUIDO CORPORAL SIMULADO.

Para la preparación del fluido corporal simulado (SBF) se utiliza el protocolo publicado por T. Kokubo y colaboradores, cuyos pasos se detallan a continuación:

1. Se lavan todos los elementos que serán usados en la preparación del SBF con 1M HCl, detergente neutro y agua destilada. Los elementos que deben incluirse son los siguientes:

TABLA 3.- MATERIALES PARA LA PREPARACIÓN DE S.B.F.

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

2. Se utilizará un baño térmico para ajustar la temperatura y un equipo de medición de PH para ajustar su valor.



- Se añaden aproximadamente 700 ml de agua pura destilada dentro del recipiente de plástico de 1000 ml y se agita por medio de un agitador magnético mientras se calienta hasta 36.5°C.
- Se añaden los reactivos dentro del recipiente de plástico con agua pura destilada, siguiendo el orden mostrado en la tabla 4 y esperando que cada reactivo haya sido completamente disuelto antes de agregar el siguiente.

TABLA 4.- REACTIVOS CON SUS RESPECTIVAS CANTIDADES Y PUREZA PARA LA PREPARACIÓN DE SBF.

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

- Se introduce el recipiente de plástico, con todos los reactivos disueltos, dentro de un baño térmico a 36.5 -37°C y se ajusta el pH a 7.4, mediante la adición de 1M HCl, agitar mediante un agitador magnético.
- Se traspa la solución del recipiente de plástico de 1000 ml al matraz aforado de vidrio de 1000 ml y se deja enfriar hasta 20°C. Se ajusta el volumen total a 1000 ml añadiendo agua destilada.



7. Se traspara la solución a la botella de plástico de 1000 ml tapándola. Se mantiene refrigerada la solución a 4°C.

Esta solución es estable hasta 8 semanas, pero si se advierte la presencia de algún tipo de precipitado de alguna de las sales disueltas, debe ser desechado y debe prepararse una nueva solución.

Antes de utilizar el SBF, se debe dejarlo reposar a temperatura ambiente y filtrarlo utilizando filtros estériles de 0,22 μm bajo flujo laminar.

Es muy importante seguir las siguientes precauciones durante la preparación de este tipo de fluidos.

- Preparar siempre con agua de alta calidad
- Disolver algunas de las sales por separado antes de mezclarlas para evitar altas concentraciones locales de algunos de los componentes. En caso contrario pueden hacerse interacciones con otro de los componentes y formarse un precipitado imposible de disolver.
- Esterilizar térmicamente todo el material a utilizar para evitar el crecimiento de microorganismos durante el tiempo en el que se realizan los estudios.
- No volver a meter muestras en la solución cuando estas se sacan del fluido y se secan.
- No almacenar el fluido corporal simulado por más de un mes.



Se debe tener en cuenta que todos los modelos que intentan simular las condiciones que se dan naturalmente en el crecimiento del hueso utilizan disoluciones supersaturadas, por este motivo se deben utilizar recipientes de plástico con superficies lisas y si aparecen grietas en las paredes se puede producir la nucleación de Hidroxiapatita dado el grado de saturación, por lo tanto, en caso de que precipitara en el recipiente habría que remplazar el recipiente por uno nuevo.

Durante los tratamientos con SBF se puede utilizar régimen estático o continuo. En las investigaciones sobre nuevos materiales Bioactivos se suele recurrir al régimen estático, ya que resulta más sencillo. En régimen estático durante los tratamientos de inmersión de las muestras en SBF el volumen de la disolución que se debe utilizar para hacer las medidas de bioactividad, en el caso de utilizar materiales densos es el obtenido mediante la ecuación:

$$Vs/4Sa = 10$$

Donde:

Vs es el volumen de SBF (ml).

Sa es el área superficial aparente de la muestra (mm²).

En el caso de utilizar materiales porosos el volumen utilizado debe ser mayor que el cálculo con esta ecuación (Vs). El fluido será reemplazado a los 15 días por uno más fresco para asegurarnos que se mantenía la concentración de iones y el pH durante el tiempo de exposición al mismo. (Ventura, 2016)



4.3 TÉCNICAS COMUNES PARA COMPROBAR LA BIOACTIVIDAD EN MATERIALES.

El SBF ha demostrado ser un medio eficaz para evaluar la bioactividad de un material, por medio de la formación de una capa de Hidroxiapatita precipitada en la superficie de la muestra.

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. Para ello se utilizan medios naturales o creados artificialmente que tratan de simular los procesos que tienen 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 reproducción 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: Fluidos como el amniótico, pleural, humor acuoso, serum, etc. De estos, el serum es el medio más utilizado. Este fluido consiste en plasma en el que se han eliminado los factores de coagulación (como fibrina). Este medio puede ser obtenido de la sangre de un adulto, sangre de caballo y sangre de cordero. Para su utilización hay que tener en cuenta que las diferentes preparaciones de serum pueden diferir en 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 Pharmacopeia 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 grupo el factor determinante para clasificar y elegir es el tiempo durante el cual es necesario que se mantengan las células vivas.

Dos 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 de un 5% a un 20% de serum)
- Crecimiento indefinido de las células
- Desarrollo de funciones especiales, sin que sea necesario la utilización de células.

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

El fluido corporal simulado (SBF) es el que se usa para los ensayos in vitro.

La utilización de SBF en los ensayos de nuevos biomateriales para sustitutos óseos se ha convertido en el método más sencillo y económico y que sirve como indicador de la bioactividad de los materiales.

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

Disoluciones tampón utilizadas en los métodos:

A la hora de diseñar el estudio de reacciones biológicas es muy importante mantener el pH en el rango fisiológico.



En la siguiente tabla 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 inorgánicos como glucosa, lactato, etc. En los medios utilizados para ensayos in vitro.

TABLA 5.- FLUIDOS EXTRACELULARES EN EL CUERPO HUMANO.

FLUIDO EXTRACELULAR	LOCALIZACIÓN EN EL CUERPO	RANGO DE pH
Plasma	Tejido	7.3-7.4
Jugo pancreático	Páncreas	7.0-8.0
Humor acuoso	Ojo	7.4
Gástrico (SGF)	Estómago	1.2-2.6
Intestinal	Intestino	7.4-7.6
Orina	Tracto urinario	4.5-8.2
Sudor	Epidermis	3.8-6.5
Cerebro espinal	Cerebro y medula espinal	7.4-7.7
Pulmonar	Pulmón	7.1-7.4



CAPÍTULO V:

TÉCNICAS DE

CARACTERIZACIÓN.



5.1 ¿QUÉ SON LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN?

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

5.2 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE UV-VIS.

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

En espectroscopia el término luz no sólo se aplica a la forma visible de radiación electromagnética, sino también a las formas UV e IR, que son invisibles. En espectrofotometría de absorbancia se utilizan las regiones del ultravioleta (UV cercano, de 195-400 nm) y el visible (400-780 nm).

La absorción de esta radiación causa la promoción de un electrón a un estado excitado. Los electrones que se excitan al absorber radiación de esta frecuencia son los electrones de enlace de las moléculas, por lo que los picos de absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto.



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

La región UV se define como el rango de longitudes de onda de 195 a 400 nm. Es una región de energía muy alta. Provoca daño al ojo humano, así como quemadura común. Los compuestos con dobles enlaces aislados, triples enlaces, enlaces peptídicos, sistemas aromáticos, grupos carbonilos y otros heteroátomos tienen su máxima absorbancia en la región UV, por lo que ésta es muy importante para la determinación cualitativa y cuantitativa de compuestos orgánicos.

La espectroscopia NIR está basada en la absorción de la radiación a longitudes de onda entre 800 y 2700nm. En esta zona del espectro electromagnético el proceso de absorción es debido a presencia de sobre tonos y bandas de combinación originados por transiciones vibracionales intensas que se producen a longitudes de onda mayores.

Los espectros NIR están dominados por la presencia de bandas anchas de baja intensidad lo que restringe su uso a muestras sólidas y líquidas. Se usa principalmente en análisis medioambiental, farmacéutico y de alimentos, así como en la industria de polímeros y plásticos.



5.2.1 APLICACIONES.

- Determinación de grupos funcionales en moléculas orgánicas
- Análisis de muestras bioquímicas
- Determinación de metales en compuestos de coordinación
- Análisis de semiconductores
- Medidas de color
- Determinación cuantitativa
- Seguimiento de la cinética de procesos químicos y bioquímicos

En la región visible de una solución y que corresponde a las longitudes de onda que transmite, no que absorbe. El color que absorbe es el complementario del color que transmite. Por tanto, para realizar mediciones de absorción es necesario utilizar la longitud de onda en la que absorbe luz la solución coloreada. (Gonzalez, 2010)



5.2.2 ABSORBANCIA Y TRANSMITANCIA.

5.2.2.1 TRANSMITANCIA.

La transmitancia óptica se refiere a la cantidad de luz que atraviesa un cuerpo, en una determinada longitud de onda. Cuando un haz de luz incide sobre un cuerpo traslucido, una parte de esa luz es absorbida por el mismo y otra fracción de ese haz de luz atravesará el cuerpo. (Hernández, 2002)

Cuando un haz de luz incide sobre un cuerpo traslucido una parte de esta luz es absorbida por el cuerpo, y el haz de luz restante atraviesa dicho cuerpo. *A mayor cantidad de luz absorbida, mayor será la absorbancia del cuerpo, y menor cantidad de luz será transmitida por dicho cuerpo.* Como se ve, la absorbancia y la transmitancia son dos aspectos del mismo fenómeno. (Hernández, 2002)

5.2.2.2 ABSORTIVIDAD Y ABSORTIVIDAD MOLAR.

La absorbancia es directamente proporcional a la longitud del camino b a través de la solución y la concentración c de la especie absorbente. Esas relaciones se dan como:

$$A = a \cdot b \cdot c$$

Siendo una constante de proporcionalidad llamada absortividad. La magnitud de a dependerá de las unidades empleadas para b y c . A menudo b es dada en términos de cm y c en gramos por litro, entonces la absortividad tiene unidades de $\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.



El instrumento utilizado en la espectrometría ultravioleta-visible se llama espectrofotómetro UV-Vis. Mide la intensidad de luz que pasa a través de una muestra (I), y la compara con la intensidad de luz antes de pasar a través de la muestra (I_0). La relación I / I_0 se llama transmitancia, y se expresa habitualmente como un porcentaje (%T). La absorbancia (A) se basa en la transmisión:

$$A = -\log (\%T)$$

Las partes básicas de un espectrofotómetro son una fuente de luz (a menudo una bombilla incandescente para las longitudes de onda visibles, o una lámpara de arco de deuterio en el ultravioleta), un soporte para la muestra, una rejilla de difracción o monocromador para separar las diferentes longitudes de onda de la luz, y un detector.

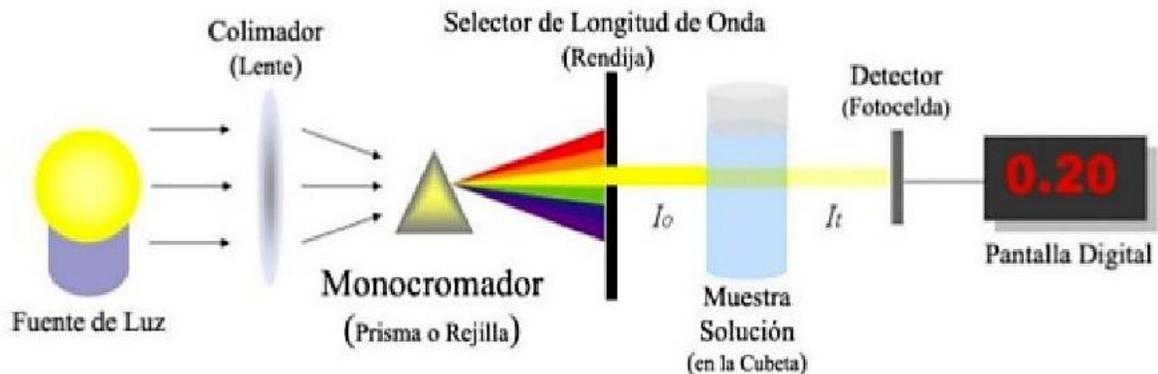
El detector suele ser un fotodiodo o un CCD. Los fotodiodos se usan con monocromadores, que filtran la luz de modo que una sola longitud de onda alcanza el detector. Las rejillas de difracción se utilizan con CCDs, que recogen la luz de diferentes longitudes de onda en píxeles.

Un espectrofotómetro puede ser único o de doble haz. En un instrumento de un solo haz (como el Spectronic 20), toda la luz pasa a través de la célula muestra. La I_0 debe medirse retirando la muestra. Este fue el primer diseño, y todavía está en uso en la enseñanza y laboratorios industriales.

En un instrumento de doble haz, la luz se divide en dos haces antes de llegar a la muestra. Un haz se utiliza como referencia, y el otro haz de luz pasa a través de la muestra.

Algunos instrumentos de doble haz tienen dos detectores (fotodiodos), y el haz de referencia y el de la muestra se miden al mismo tiempo. En otros instrumentos, los dos haces pasan a través de un bloqueador que impide el paso de un haz. El detector alterna entre la medida del haz de muestra y la del haz de referencia.

Espectroscopía Ultravioleta y Visible (UV-Vis)



Las muestras para espectrofotometría UV-Vis suelen ser líquidas, aunque la absorbancia de los gases e incluso de los sólidos también puede medirse.

Las muestras suelen ser colocadas en una célula transparente, conocida como cubeta. Las cubetas son ser rectangulares, con una anchura interior de 1 cm. Esta anchura se convierte en la longitud de ruta, L , en la Ley de Beer-Lambert. También se pueden usar tubos de ensayo como cubetas en algunos instrumentos.



Las mejores cubetas están hechas con cuarzo de alta calidad, aunque son comunes las de vidrio o plástico. El cristal y la mayoría de los plásticos absorben en el UV, lo que limita su utilidad para longitudes de onda visibles. (Hernández, 2002)

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

La espectroscopia FTIR ofrece una amplia variedad de posibilidades de análisis en los laboratorios académicos, de aseguramiento, control de la calidad y forenses. Estrechamente relacionada con infinidad de áreas, desde la identificación de compuestos sencillos hasta el control de los procesos y la conformidad con la normativa, la técnica FTIR es aplicable a una amplia variedad de aplicaciones químicas, como es el caso concreto de los polímeros y los compuestos orgánicos.

FTIR está basada en los principios de la espectroscopia molecular. Esta área de amplio alcance en física y química cubre una gran cantidad de técnicas experimentales, algunas de las cuales se encuentran en otras pruebas del análisis de lubricantes y otras que son tan sofisticadas que sólo son de importancia en los laboratorios de investigación. (UNAM, s.f.)

En una molécula, los átomos no ocupan posiciones fijas, sino que vibran dentro de un determinado espacio. Estos cambios de posición de los elementos de una molécula no pueden realizarse de manera discontinua, sino que requieren la absorción de cierta cantidad de energía (región del infrarrojo).



Vibraciones entre los átomos de una molécula:

- Vibraciones de valencia (tensión o elongación)
- Vibraciones de deformación (torsión, flexión o tijera)

El principio básico detrás de la espectrometría molecular es que las moléculas absorben energía de la luz en longitudes de ondas específicas, conocidas como sus frecuencias de resonancia (vibración). Por ejemplo, las moléculas de agua resuenan (vibran) alrededor del número de onda de 3450 (se indica como cm^{-1}), en la región infrarroja del espectro electromagnético.

Este movimiento de los átomos de molécula poliatómica puede descomponerse en vibraciones independientes llamadas normales de acuerdo con los grados de libertad. Cada modo de vibración tiene asignada una frecuencia que corresponde a una banda de absorción en la región infrarroja. No todas las vibraciones posibles se pueden detectar en forma de radiaciones infrarrojas; de esta forma sólo se perciben aquellas que implican un cambio en su momento dipolar.

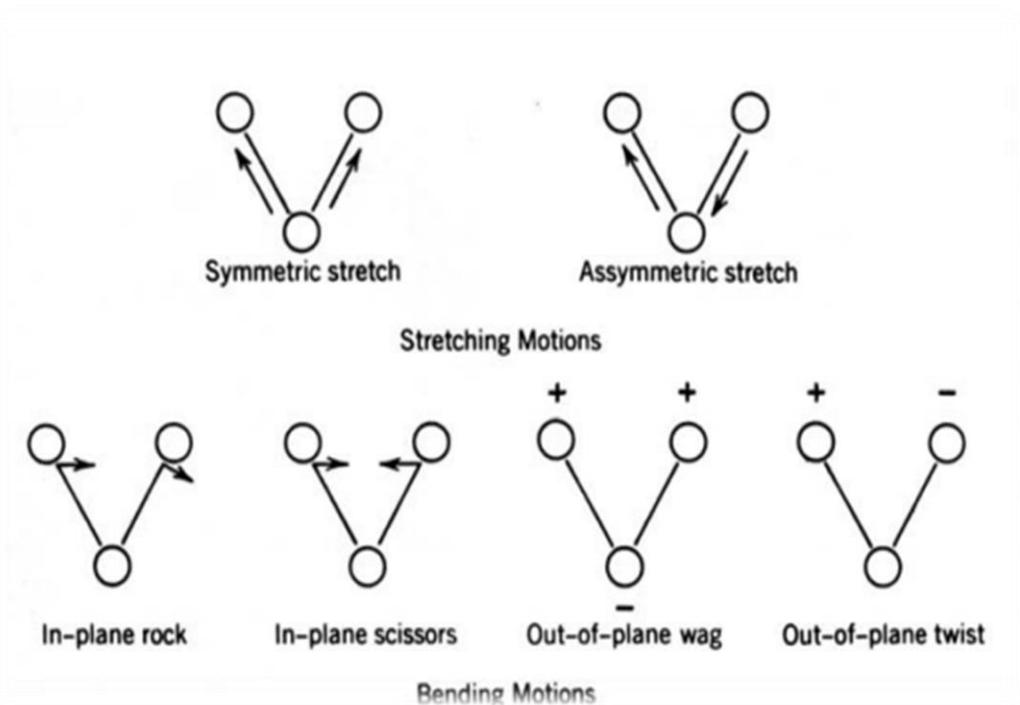


Imagen 8.- Modos de Vibración de los Átomos en una Molécula.

Un espectrómetro infrarrojo funciona con una pequeña muestra que es colocada en una celda infrarroja, donde es sometida a una fuente de luz infrarroja, la cual hace un barrido desde las longitudes de onda de 4000 cm^{-1} hasta 600 cm^{-1} .

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

La similitud de los grupos funcionales crea un problema con FTIR.

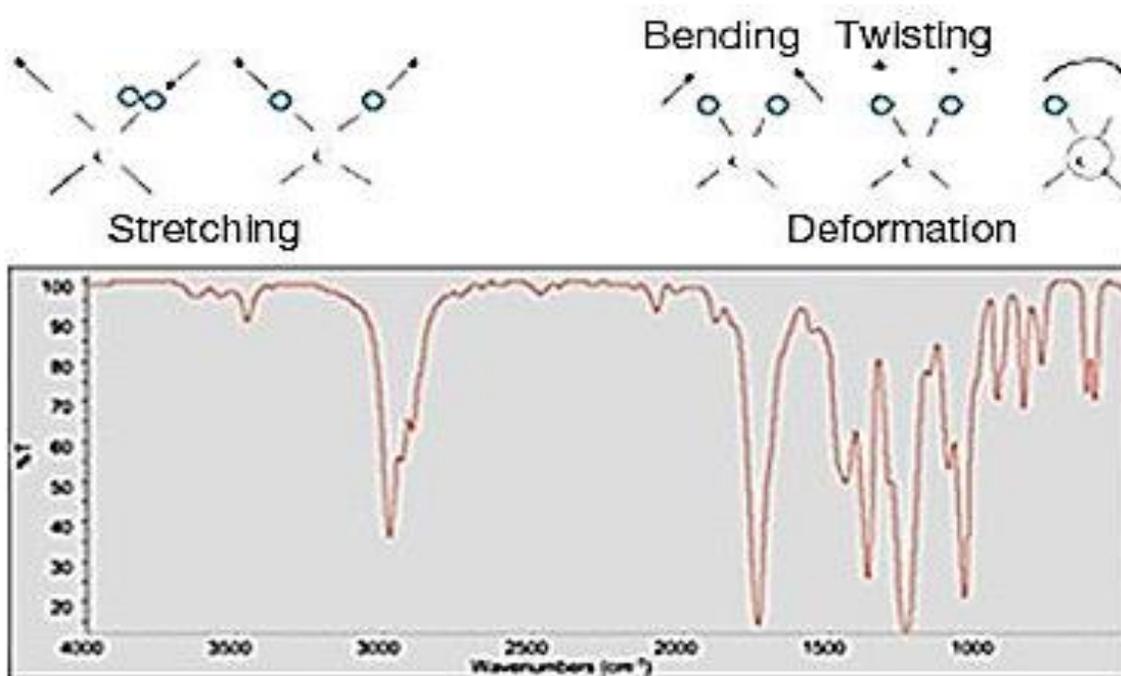


Imagen 9.- Representación del Movimiento Vibracional de las Moléculas y su Banda de Absorción Representada en la Región Infrarroja.



La técnica consiste en analizar la radiación infrarroja que es absorbida al atravesar un compuesto dado, de tal manera que el espectro infrarrojo registra la radiación transmitida frente a la frecuencia de la radiación incidente.

Para que las moléculas absorban radiación IR que induzcan vibración en los enlaces, debe existir un cambio en el momento dipolar de la molécula y sus vibratos. Las vibraciones en el IR son más fuertes cuanto mayor sea el cambio en el momento dipolar (C-O más fuerte que C-C). La frecuencia de la fuerza de las vibraciones se obtiene mediante la ley de Hooke:

$$v = \left(\frac{1}{2\pi c} \right) \sqrt{\left(\frac{k}{\mu} \right)}$$

v = Frecuencia de vibración (cm^{-1})

μ = masa reducida de los átomos (g)

k = constante de fuerza relacionada con la fuerza de disociación del enlace, o fuerza de enlace

La radiación registrada debe ser solamente la originada por los movimientos vibracionales de las moléculas presentes en la sustancia objeto de estudio.

Los espectros registrados mediante la técnica IR exhiben una serie de bandas o picos que nos proporcionan información relativa a la sustancia estudiada.

La frecuencia a la que aparecen las bandas es característica de los diversos modos de vibración de las moléculas/enlaces contenidas en la sustancia.



El espectro de IR nos muestra más información, como puede ser la relación con la forma del pico. En la interpretación de la espectroscopia infrarroja de grupos orgánicos hay que tener en cuenta la carga del átomo central del grupo funcional. El cambio el estado de oxidación es el factor más importante en la predicción de la frecuencia de absorción de un grupo inorgánico. (UNAM, s.f.)

El modo de reconocer un espectro de un compuesto dado es fácilmente llevado a cabo por simple comparación con espectros patrones ya registrados del mismo compuesto.

En caso de tratarse de un compuesto nuevo, y en general a la hora de identificar un espectro de infrarrojos, se ha de proceder del modo siguiente:

1. Observar la forma de las bandas espectrales:

Muy aguda \Rightarrow Compuesto aromático

Banda ancha \Rightarrow Grupos inorgánicos

Muy anchas \Rightarrow Grupos enlace-hidrógeno

2. Chequear la región entre 1600 y 2800 cm^{-1} , en la cual cualquier pico es de interés para la conocer el compuesto. (Por ejemplo, $\text{C}=\text{O}$: 1700 cm^{-1} y $\text{C}\equiv\text{N}$: 2050 cm^{-1}).
3. Investigar la región cercana a 3000 cm^{-1} .

Grupos hidroxilo \Rightarrow bandas claras y anchas a 3500 cm^{-1} .



Aminas \Rightarrow fuertes picos a 3300 cm^{-1} .

Alquinos terminales \Rightarrow bandas agudas y débiles a 3200 cm^{-1} .

Alquenos \Rightarrow bandas moderadas a 3100 cm^{-1} .

4. Si el compuesto posee funcionalidades aromáticas, se ha de chequear la región de flexión entre $650 - 850\text{ cm}^{-1}$.
5. Reconocer los grupos insaturados neutros unidos a metales, que tienden a aparecer a frecuencias más bajas que en los compuestos libres. Ejemplo: el triple enlace CO suele aparecer a 2100 cm^{-1} . En carbonilos metálicos, sin embargo, la frecuencia es mucho más baja debido a la donación de electrones del metal hacia los orbitales antienlazantes del carbonilo.
6. Una vez determinado el compuesto con los cinco primeros pasos, compararlo con el espectro patrón publicado.

Cuando la radiación de infrarrojos alcanza una muestra, parte de la radiación es absorbida por la muestra y otra parte la atraviesa (se transmite). La señal resultante en el detector es un espectro que representa la «huella» molecular de la muestra. La utilidad de la espectroscopia de infrarrojos se debe a que distintas estructuras químicas (moléculas) producen distintas huellas espectrales.

- La transformada de Fourier convierte la salida del detector en un espectro interpretable.



- La técnica FTIR genera espectros con patrones que proporcionan información estructural.

Muestreo y aplicaciones de FTIR

FTIR puede ser una herramienta de propósito único o un instrumento de investigación altamente flexible. El espectrómetro puede proporcionar una amplia gama de información:

- Comúnmente, la identificación de un desconocido
- Información cuantitativa, como aditivos o contaminantes
- Información cinética a través del crecimiento o disminución de las absorciones de infrarrojos
- información más compleja cuando se combina con otros dispositivos como TGA, GC o geometría



CAPÍTULO VI:

SINTESIS DE

BIOMATERIALES EN EL

LABORATORIO.



6.1 DISEÑO EXPERIMENTAL.

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

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

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

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

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

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

Las Propiedades Texturales se llevaron a cabo a una temperatura de 500°C.

La relación molar aplicada a estos sistemas fue 90% del precursor de Silicio, 8% de del precursor de Zirconio y 2% del precursor de Aluminio.



6.2 MATERIALES.

- a) Para la síntesis de la solución de Sol Stock y Sol A₂, así como para los sistemas ternarios inorgánicos e híbridos de SiO₂-ZrO₂-Al₂O₃, el material de vidriería, metal y plástico empleado fue el que se enumera a continuación:

TABLA 6.- MATERIALES PARA LA PREPARACIÓN DE SOL STOCK Y SOL A₂ Y DE LOS SISTEMAS INORGÁNICOS E HÍBRIDOS DE SiO₂-ZrO₂-Al₂O₃.

MATERIALES UTILIZADOS EN LA SINTESIS DE LOS BIOMATERIALES

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

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

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

MATERIALES UTILIZADOS EN LA SINTESIS DEL S.B.F.	
CANTIDAD	MATERIAL
1	Agitador magnético
3	Vidrios de reloj
1	Recipiente de plástico de 1000 ml
1	Botella de plástico de 1000 ml
1	Matraz aforado de vidrio de 1000 ml
1	Termómetro
1	Pipeta
1	Embudo

c) El equipo eléctrico utilizado fue el siguiente:

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

EQUIPO ELÉCTRICO UTILIZADO EN LA SINTESIS

Parillas de Agitación y Calentamiento

Reóstato

Mantilla de Calentamiento

Balanza Analítica

Mufla Programable

Estufa de Secado

Homogeneizador Ultrasónico Cole Parmer CPX 750

6.3 REACTIVOS QUIMICOS.

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

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

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



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



- b) Para la síntesis de los sistemas ternarios inorgánicos e híbridos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, los reactivos empleados fueron:

TABLA 10.- REACTIVOS PARA LA PREPARACIÓN DEL SISTEMA INORGÁNICO E HÍBRIDO DE $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

REACTIVO	CANTIDAD
Etanol Anhidro: $(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$	16 ml
Propóxido de Zirconio: $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$	0.52 gr
Acetilacetona acaH: $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	0.30 ml
Poldimetilsiloxano PDMS: $(\text{C}_2\text{H}_6\text{OSi})_n$	4.0740 ml
Tri Sec Butóxido de Aluminio $(\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{AlO}_3)$	0.0759 ml

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

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

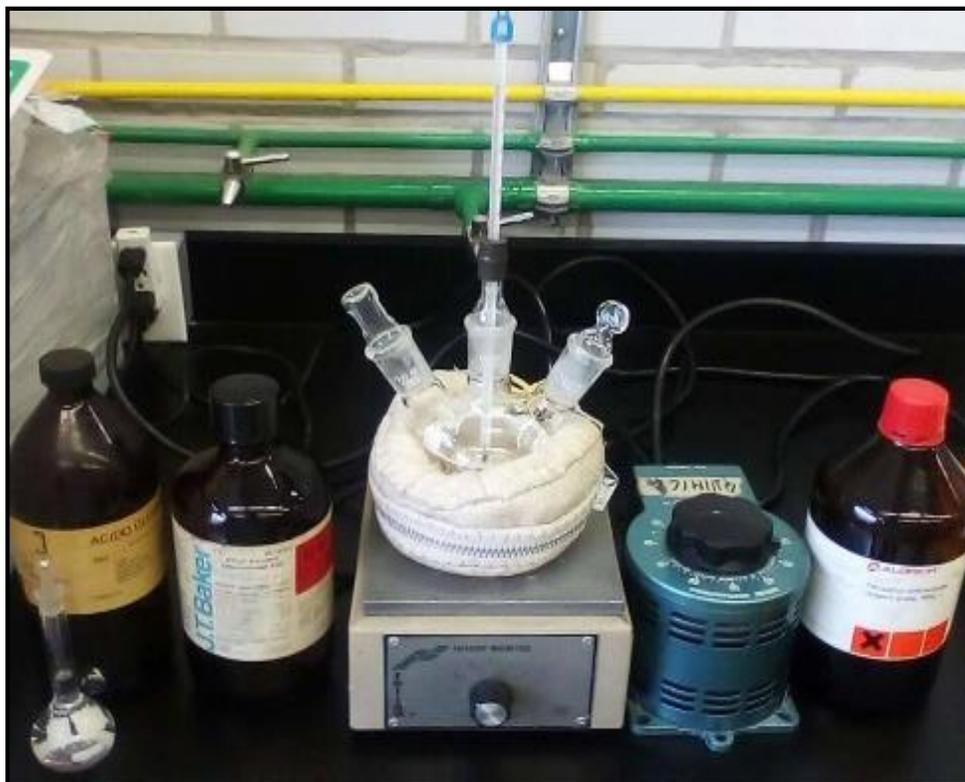
REACTIVOS	PUREZA (%)
NaCl	>99.5
NaHCO_3	>99.5
KCl	>99.5
$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	>99.0
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	>98.0
1.0M HCl	-----
CaCl_2	>95.0
Na_2SO_4	>99.0
TRIS	>99.9
1.0M HCl	-----

Para los estudios de caracterización los reactivos químicos requeridos por los equipos de caracterización de Ultravioleta Visible (UV-Vis) e Infrarrojos por Transformada de Fourier (FT-IR) fueron Etanol Anhidro (EtOH: C_2H_6O), y para el equipo de Propiedades Texturales se ocuparon Gases de Helio (He) y Nitrógeno (N_2).

6.4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

6.4.1 SINTESIS DE SOL STOCK Y SOL A2.

En base a los cálculos realizados y a la estequiometría de las reacciones involucradas en el proceso de síntesis, en un Matraz de tres bocas se hicieron reaccionar Tetraetoxisilano (TEOS: $SiC_8H_{20}O_4$), Etanol (EtOH: C_2H_6O), Agua des ionizada (H_2O) y Ácido Clorhídrico (HCl) a una concentración 1M en una relación molar de 0.2691: 1.031: 0.2611: 0.00019, respectivamente.



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

Esta mezcla se procedió a calentar a una temperatura de 60°C en constante agitación durante $1\frac{1}{2}$ hora obteniendo así el Sol Stock.

Posteriormente se hidrolizo la mezcla nuevamente agregando una cantidad adicional de Agua des ionizada (H_2O) y solución de Ácido Clorhídrico (HCl) de acuerdo a la estequiometria, en agitación constante durante 1 hora y esperando al enfriamiento total de la mezcla.



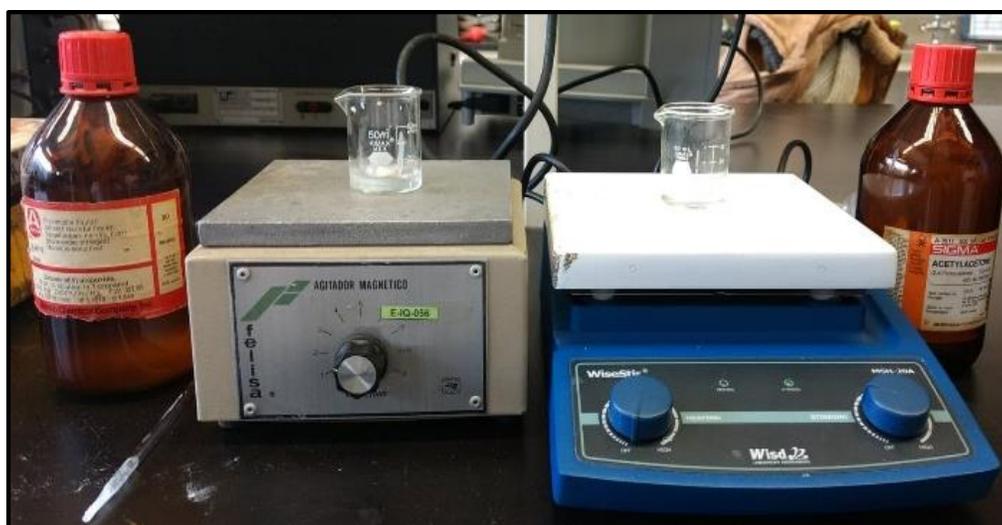
Fotografía 3.- Filtrado de la Solución y Obtención de Sol A2.

A la solución obtenida se la agregaron 5 gr de Caolín ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), evitando la agitación de la mezcla y dejando esta en digestión durante 10 minutos efectivos, observando el enturbiamiento de la mezcla debido al polvo opaco, por lo cual se procedió a filtrar la solución con la ayuda de un embudo, oobteniendo finalmente el Sol A2.

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

En un Matraz se hicieron reaccionar 5 ml de Etanol Anhidro ($\text{EtOH: C}_2\text{H}_6\text{O}$) con el precursor de Zirconio Zr (OPr)_4 - (Mezcla I). Se dejó en agitación durante 15 minutos.

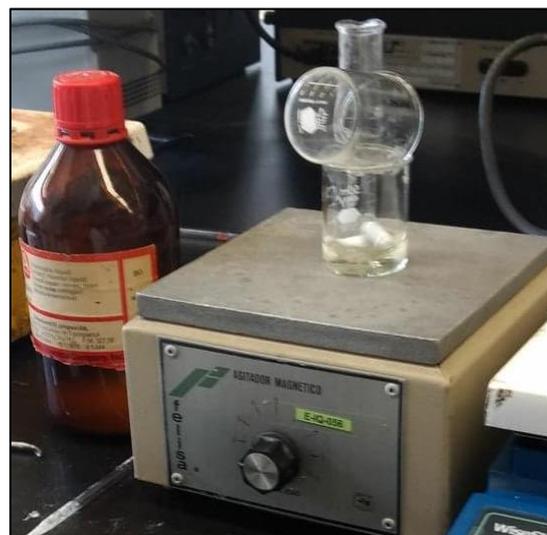
En un segundo Matraz se hicieron reaccionar 5 ml de Etanol Anhidro ($\text{EtOH: C}_2\text{H}_6\text{O}$) con el agente quelante Acetilacetona ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$)- (Mezcla II). Se dejó en agitación durante 15 minutos.



Fotografía 4.- Reacción de la Mezcla I v II para la Obtención de Sistema Ternario Inorgánico.

Se hicieron reaccionar la mezcla A y B, dejando en agitación 15 minutos más (Mezcla III).

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



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

Finalmente, se adiciono a la Mezcla IV el precursor de Aluminio ($C_{12}H_{27}AlO_3$) dejando en constante agitación, observando una mezcla homogénea y transparente.

Finalmente, la muestra obtenida del sistema ternario fue introducida en el Homogeneizador Ultrasónico Cole Parmer CPX 750, para aumentar la viscosidad de dicha muestra, a una temperatura de $60^{\circ}C$, durante 12 minutos; la energía utilizada fue de 18905 Joules. De esta manera fue obtenido el sistema ternario inorgánico de $SiO_2-ZrO_2-Al_2O_3$.



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

6.4.3 SINTESIS DEL SOL TERNARIO DE $SiO_2-ZrO_2-Al_2O_3$ (HIBRIDO).

Mediante el mismo procedimiento se preparó el Sistema Híbrido de $SiO_2-ZrO_2-Al_2O_3$, con la única variante que en el momento que la muestra fue sometida a Ultrasonidos de Alta Frecuencia, al sistema le fue adicionado de manera constante y pausada el componente orgánico Poldimetilsiloxano PDMS (C_2H_6OSi)_n, en una relación molar de 90%-10% de PDMS, obteniendo así el sistema ternario híbrido de $SiO_2-ZrO_2-Al_2O_3$.



Fotografía 7.- Sistemas Ternarios Inorgánicos e Híbridos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

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

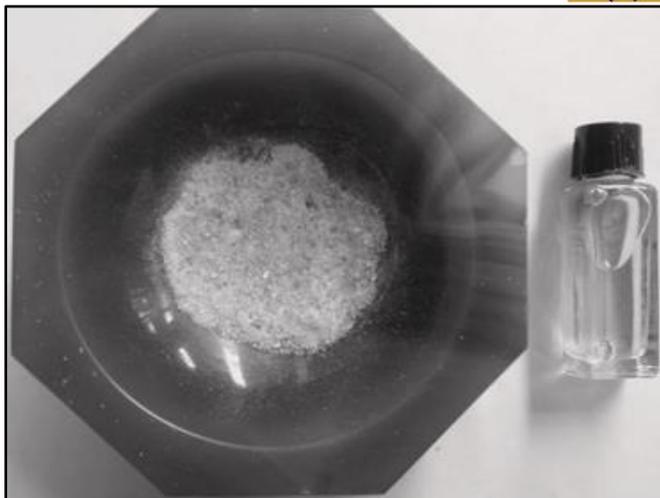
TABLA 12.- TIEMPOS DE GELIFICACIÓN DE LOS SISTEMAS TERNARIOS DE $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

No.	SISTEMA TERNARIO DE $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.	TIEMPO DE GELIFICACION (días)
1	INORGANICO	42
2	HIBRIDO	34



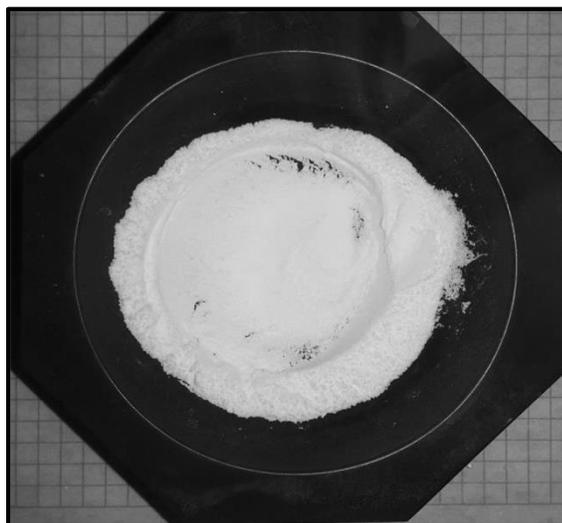
Fotografía 8.- Muestra Gelificada.

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 ($\text{EtOH: C}_2\text{H}_6\text{O}$) presentes en la muestra, para la obtención correspondiente de los Xerogeles.



Fotografía 9.- Xerogel del Sistema Mixto Inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

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



Fotografía 10.- Fase Polvo del Sistema Ternario Inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Después se colocaron estas muestras en un Crisol de Porcelana y fueron calcinadas a una temperatura de 500°C en una Mufla programable, donde la condición de operación de calcinación en la rampa de calentamiento fue con respecto al aumento de temperatura de 1°C por minuto hasta llegar a la temperatura deseada, donde se dejó a esta temperatura durante 3 horas, con el fin de evitar alterar las propiedades de la muestra con cambios bruscos de temperatura.



Fotografía 11.- Calcinación de los Sistemas Ternarios (Inorgánicos e Híbridos).

Nuevamente se realizó la caracterización por espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FT-IR) a la temperatura de 500°C de cada uno de los sistemas para comprobar que las especies químicas seguían presentes a esta temperatura.

Finalmente se llevó a cabo el estudio de Propiedades Texturales a la temperatura de 500°C , 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 (N_2) 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 micro-porosidad de los materiales.



6.5 DETERMINACIÓN DE LA BIOACTIVIDAD DE LOS SISTEMAS TERNARIOS

DE $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

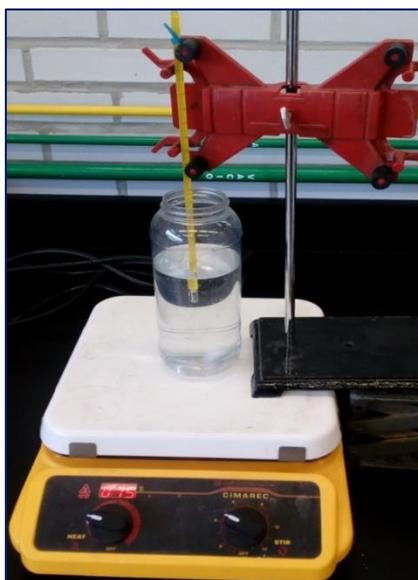
En esta segunda parte experimental se preparó una solución de Fluido Corporal Simulado en base al método planteado por T. Kokubo, para lo cual se utilizaron los siguientes reactivos químicos, con las cantidades y pureza que muestra la Tabla 13:

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

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

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



Fotografía 12.- Armado del Sistema para la preparación del S.B.F.

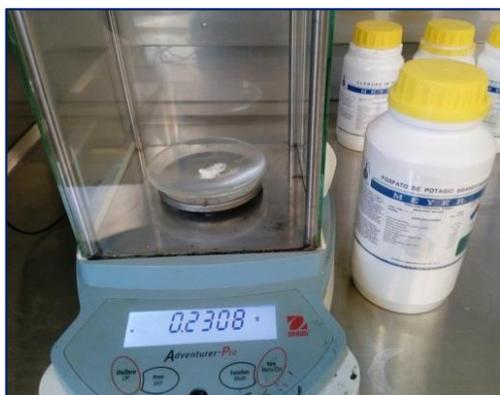
Fotografía 13.- 8.036gr. de NaCl.



Fotografía 14.- 0.325gr. de NaHCO₃.



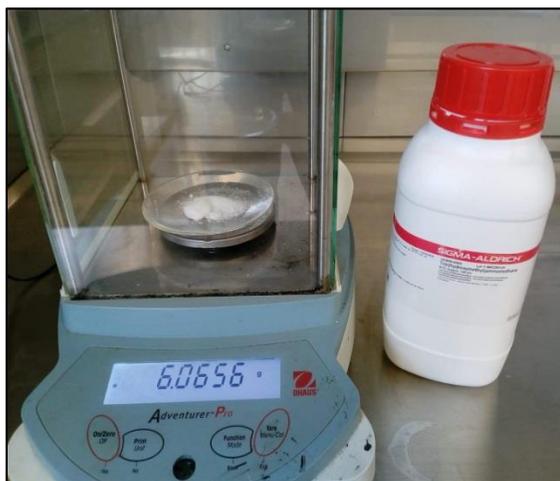
Fotografía 15.- 0.225gr. de KCl.



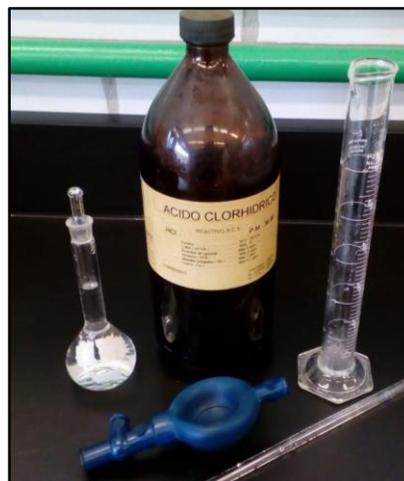
Fotografía 16.- 0.230gr. de K₂HPO₄·3H₂O.



Fotografía 17.- 0.072 gr. de Na₂SO₄.

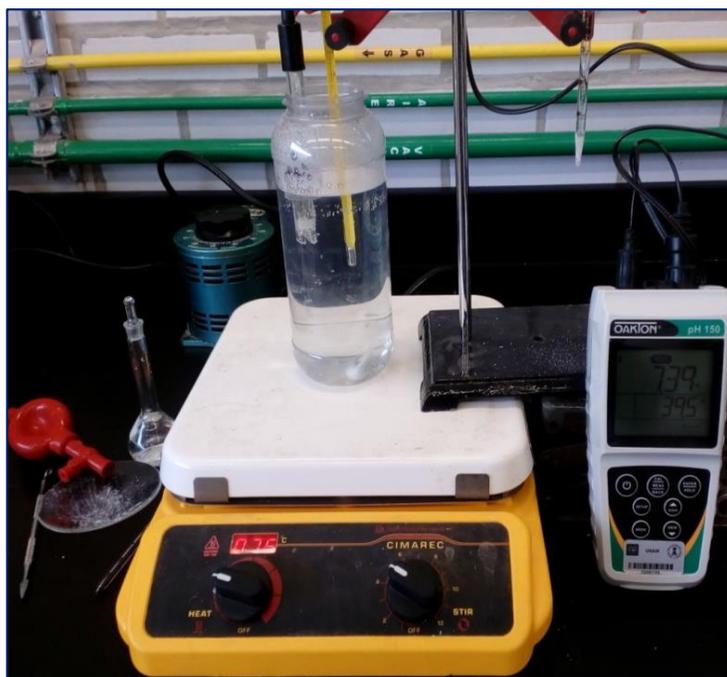


Fotografía 18.- 6.063 gr. de TRIS.



Fotografía 19.- 40 ml. de HCl 1 M.

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



Fotografía 20.- S.B.F.

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

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



6.6 DEPOSICIÓN DE PELLETS DE LOS SISTEMAS TERNARIOS (INORGANICOS E HÍBRIDOS) DE Si, Zr y Al 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^+ , P^+ y Na^+ .



Fotografía 21.- Pastillas de los Xerogeles obtenidos.



Fotografía 22.- Inmersión de las Pastillas en S.B.F.



CAPÍTULO VII:

CARACTERIZACIÓN DE

MATERIALES EN EL

LABORATORIO.



7.1 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE

(UV-Vis).

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



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



7.1.1 MANUAL DE OPERACIÓN DEL ESPECTROMETRO PERKIN ELMER

LAMBDA 10.

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

7.1.2 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 la Grafica 1 se presentan los espectros UV-Vis del sistema ternario (inorgánico e híbrido) de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, cuyos sistemas fueron estabilizados con el agente quelante Acetilacetona, el cual puede actuar como ligante mono y bidentado.

Grafica 1.- Espectros de UV-Vis correspondientes al Sistema Ternario Inorgánico- Orgánico de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Recién Preparados y con varios días de Polimerización.

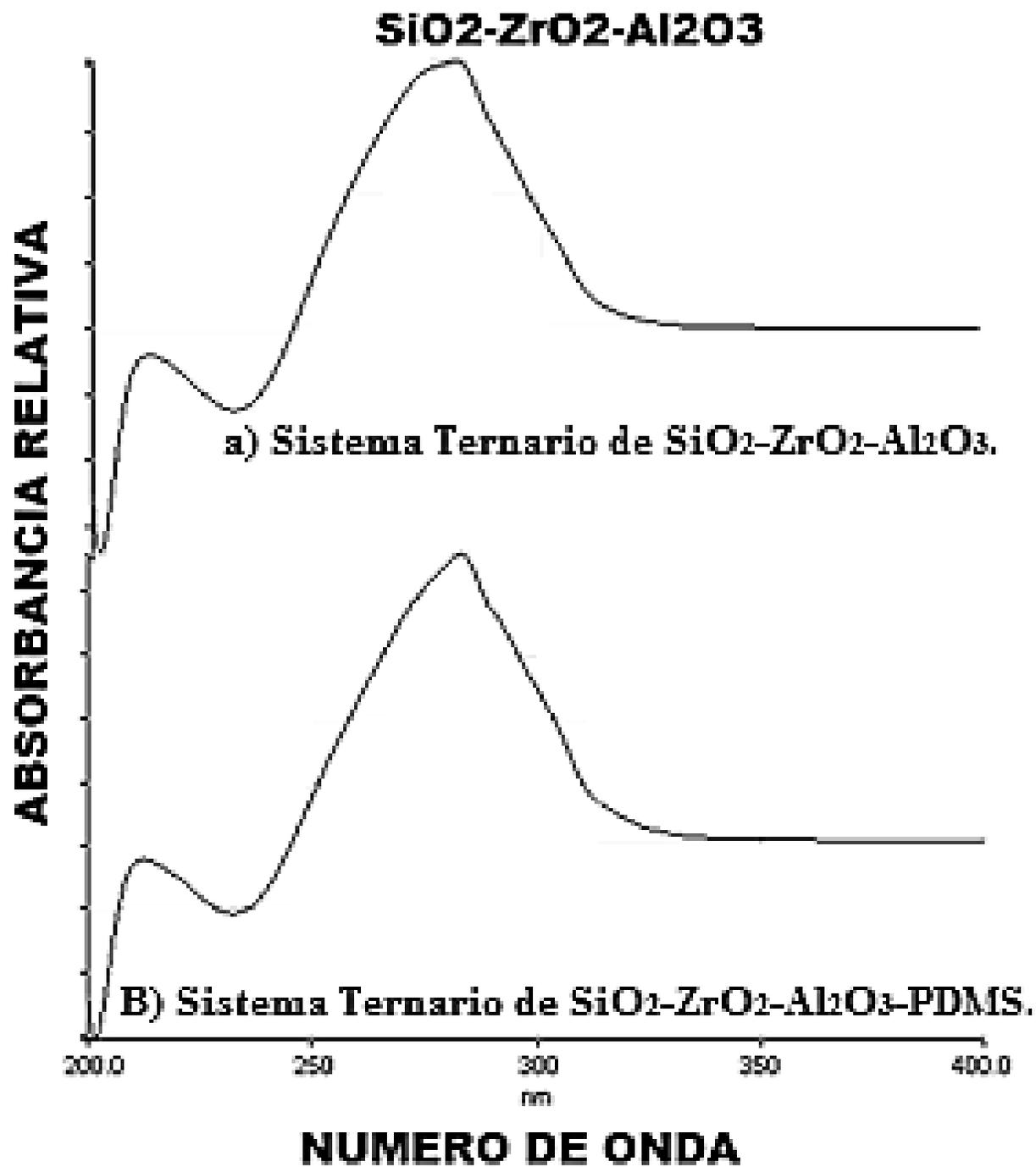




TABLA 14.-DETERMINACIÓN DE LA PRESENCIA DE SUSTANCIAS POR ESPECTROSCOPIA UV-Vis PARA LAS MUESTRAS INORGÁNICAS E HÍBRIDAS DE SOL DE $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ DESPUÉS DE VARIOS DÍAS DE POLIMERIZACIÓN.

ANÁLISIS DE LOS SISTEMAS OBTENIDOS CON RESPECTO AL ESTUDIO DE UV-Vis

SISTEMA	NO. DE BANDAS	NUMERO DE ONDA (nm)	ASIGNACIÓN
	1°	235	acacH libre EtOH
$\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	2°	320	320 Transferencia de carga $0 \rightarrow \text{Zr}$ en acacH- bidentado
	3°	325	acacH bidentado enlazado a Al

La espectroscopia de UV-Vis nos permite observar las bandas características de las especies generadas por la quelación del precursor de Zr con acacH y de Al con acacH, con lo cual se logró disminuir su reactividad química y evitar su precipitación. Los espectros del sol muestran bandas correspondientes al acacH⁻ como ligante bidentado unido al Zr y Al.

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

Se utilizó un Espectrofotómetro Varian 640-IR usando el accesorio de placas de platino.



Fotografía 24- Equipo de FT-IR.

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



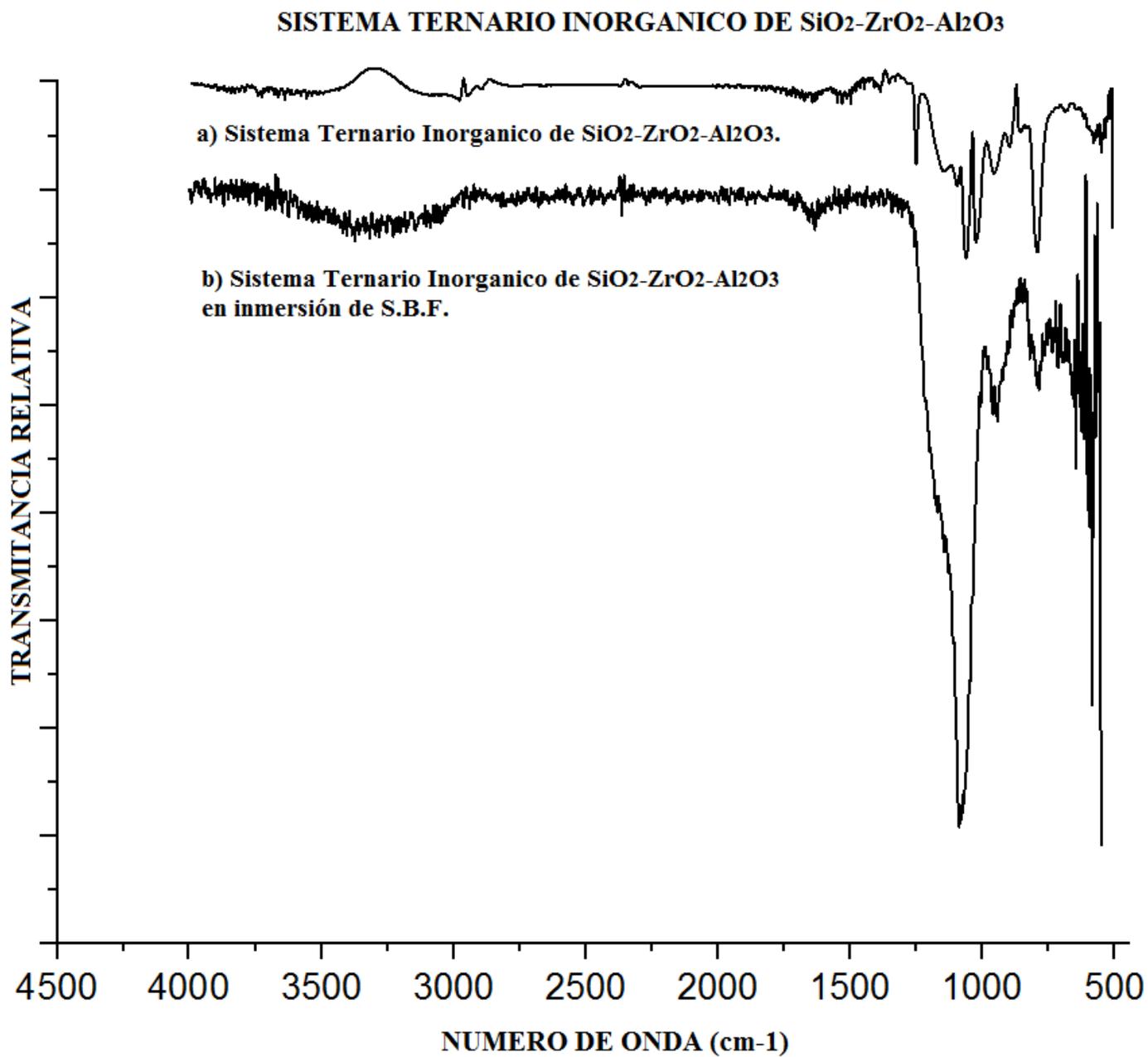
7.2.1 MANUAL DE OPERACIÓN DEL ESPECTROMETRO VARIAN 640-IR.

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

7.2.2 INTERPRETACION DE LOS GRAFICOS OBTENIDOS EN EL FT-IR.

Las Gráficas 2 y 3 presentan los espectros FT-IR del sistema ternario (inorgánico e híbrido) de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, cuyos sistemas fueron estabilizados con el agente quelante Acetilacetona.

Grafica 2.- Espectros de FT-IR correspondientes al Sistema Ternario Inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Recién Preparados y con varios días de Polimerización.



Grafica 3.- Espectros de FT-IR correspondientes al Sistema Ternario Híbrido de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$,

SISTEMA TERNARIO ORGANICO DE $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PDMS}$.

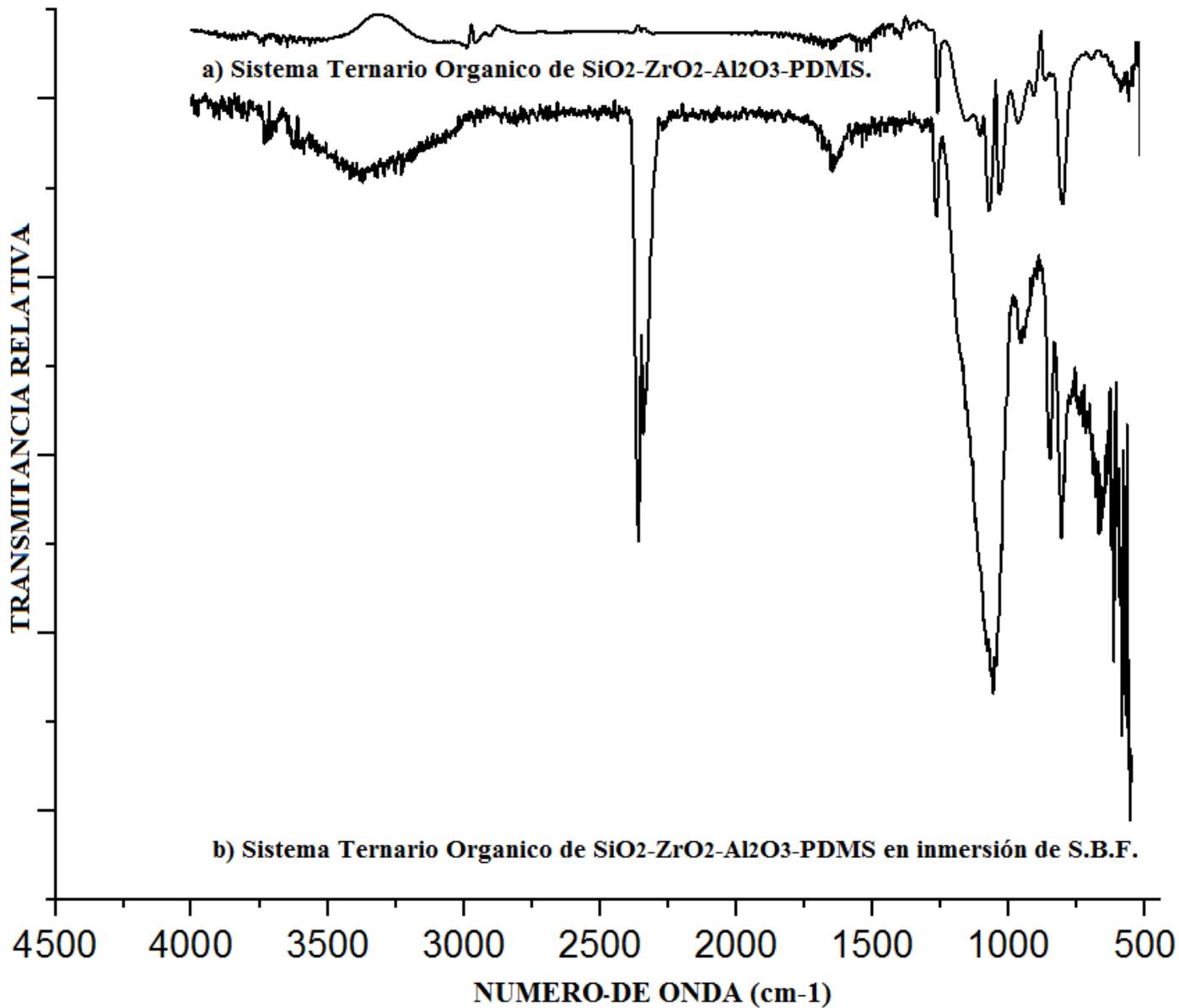




TABLA 15.- ASIGNACIÓN DE BANDAS DE LA ESPECTROSCOPIA FT-IR DEL SISTEMA TERNARIO INORGANICO E HIBRIDO DE $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, EN FASE SOL, POLVO Y EN CUANTO A SU BIOACTIVIDAD.

SISTEMA TERNARIO INORGANICO E HIBRIDO DE $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$			
ASIGNACIÓN DE BANDAS EN LOS ESPECTROS	NUMERO DE ONDA (cm^{-1})		
	FASE SOL	FASE POLVO	BIOACTIVIDAD
Enlace Si-CH₃ del PDMS	1268 y 803	1268 y 803	1268 y 803
Copolimerización del TEOS-PDMS	850	850	850
Enlace Si-O-Zr	969	969	969
Enlace Si-O-Al	1080	1080	1080
Alargamiento C-O-Zr	1379	1379	1379
Alargamiento C-O-Al	1381	1381	1381
Anillos de Si-O	880	880	880
Vibraciones de Si-O-Al	810	810	810
Formación de carbonatos de sodio Na⁺	-	-	711
Vibraciones de Si-O-Ca	-	-	936
Vibraciones del grupo PO₄	-	-	564



7.4 ANALISIS DE RESULTADOS

A continuación, se explican a detalle cada uno de los resultados obtenidos durante la presente investigación experimental, enfocando primeramente a la síntesis de materiales de un sistema ternario inorgánico e híbrido 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 ternario de óxidos.

En ambos sistemas 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 en una relación molar de 90% de Silicio, 8% de Zirconio y 2% de Aluminio; 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.

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 42 días para el sistema inorgánico y 34 días para el sistema híbrido.



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 ambos sistemas, 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 Si-O, pero el más representativo es el enlace Si-O-Zr y Si-O-Al, 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, los cuales nos muestran que la bioactividad está presente en nuestros sistemas.



CONCLUSIONES

El objetivo principal planteado en este proyecto de investigación fue cumplido, ya que se sintetizaron materiales de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PDMS}$ 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, 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 ternarios inorgánicos e híbridos 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.



BIBLIOGRAFÍA.

- A.E., S. (1974). The physics of flow through porous media . *Univ. of Toronto Press*
- Alcantar, J. P. (2011). *Revisión del Método de sintetización por Sol-Gel*. Monterrey Nuevo León: Centro de investigación en materiales avanzados .
- analysis, T. (s.f.). *Linesis* . Obtenido de <https://www.linseis.com/es/nuestros-productos/termogravimetria/>
- Arbelaez, E. P. (1953). *Todo sobre los quelatos* . Colombia : Walco S.A. .
- Barba, M. C. (2008). Los biomateriales y sus aplicaciones. 4.
- Biomateriales . (Biomateriales) .
- Carballo, L. M. (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea* . Bogota, Colombia .
- D, C. (2001). Anti Reflection (AR) Coatings made by sol-gel processes . *Solar energy Materials and solar Cells* , 313-336.
- Duffo, G. (2006). *Materias y materias primas. Biomateriales* . Argentina, Buenos Aires : EUDEBA.
- F.A.L., D. (1992). Fluid transport and pore structure . *Academic press*.
- García, C. P. (2001). *Biomateriales* . Colombia, Medellin : Academic Press.
- Gonzalez, R. (2010). *Curso de calibración de espectrofotómetro Ultravioleta Visible* . Querétaro Querétaro .
- H.F., A. (2015). Propiedades Texturales obtenidas de un arreglo en la isoterma de adsorción. 93.
- Hernández. (2002) . *Introducción al análisis experimental* .
- Kickelbick, G. (2007). *Hybrid Materials. Sntthesis, characterization and applications* .
- L.L, H. (1989). The Sol-gel process . *J Chem*, 33-72.
- López, R. H. (2004). Caracterización de medios porosos y procesos percolativos y de transporte . San Luis, Argentina.
- Luis M. Carballo, H. M. (2001). Estudio de los procesos Sol-gel para la obtención de un aglutinante apropiado para el peletizado de alumina . *Revista ingeniería e investigación* .
- Nieves, A. (s.f.). *Espectrofotometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimetría de biomoléculas* . Cordoba Españ{a .
- Palma, M. R. (2010). Estado del arte del proceso sol-gel en México . *Ciencia Ergo Sum* , 183-188.



Palma, R. (2010). Estado del arte del proceso Sol-gel en México. *Ciencia Ergo Sum* , 183-188.

Pandey P.C, P. H. (1999). A new Glucose Sensor based on encapsulate glucose oxidase within organically modified sol-gel glass. 83-89.

R.E., C. (1961). Flow of fluids through porous material . *Van Nostrand Reinhold*.

Sanchez, M. Y. (2013). *Síntesis de pigmentos cerámicos por métodos no convencionales. Técnica Sol-Gel*. Colombia Medellín.

Teresa, M. (2012). *Materiales híbridos orgánicos-inorgánicos basados en disilanos como unidades estructurales* . Valencia, España .

UNAM. (s.f.). *Andrea*. Obtenido de <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/4493/Estudio%20in%20vitro%20de%20comportamiento%20de%20cementos%20basados%20en%20f.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Ventura, R. I. (2016). *Efecto del tipo de óxido metálico sobre la bioactividad y degradabilidad en materiales híbridos* . México.

X.F., w. (2011). Organic inorganic hybrid superhydrophobic surfaces using methytriethoxysilane and tetraethoxy silane sol gel derived materials in emulsion . *surface science* , 991-998.

(s.f.). Obtenido de <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/4493/Estudio%20in%20vitro%20de%20comportamiento%20de%20cementos%20basados%20en%20f.pdf?sequence=1&isAllowed=y>



A P E N D I C E

LISTA DE FOTOGRAFÍAS.

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

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

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

Fotografía 4.- Reacción de la Mezcla I y II para la Obtención de Sistema Ternario Inorgánico.

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

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

Fotografía 7.- Sistemas Ternarios Inorgánicos e Híbridos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Fotografía 8.- Muestra Gelificada.

Fotografía 9.- Xerogel del Sistema Mixto Inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Fotografía 10.- Fase Polvo del Sistema Ternario Inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Fotografía 11.- Calcinación de los Sistemas Ternarios (Inorgánicos e Híbridos).

Fotografía 12.- Armado del Sistema para la preparación del S.B.F.

Fotografía 13.- 8.036gr. De NaCl.

Fotografía 14.- 0.325gr. de NaHCO_3 .

Fotografía 15.- 0.225gr. de KCl.

Fotografía 16.- 0.230gr. de $\text{K}_2\text{HPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Fotografía 17.- 0.072 gr. de Na_2SO_4 .

Fotografía 18.- 6.063 gr. de TRIS.

Fotografía 19.- 40 ml. de HCl 1 M.

Fotografía 20.- S.B.F.

Fotografía 21.- Pastillas de los Xerogeles obtenidos.

Fotografía 22.- Inmersión de las Patillas en S.B.F.

Fotografía 23.- Equipo de UV-Vis.

Fotografía 24- Equipo de FT-IR.



LISTA DE GRAFICAS.

Grafica 1.- Espectros de UV-Vis correspondientes al Sistema Ternario Inorgánico-Orgánico de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Recién Preparados y con varios días de Polimerización.

Grafica 2.- Espectros de FT-IR correspondientes al Sistema Ternario Inorgánico de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Recién Preparados y con varios días de Polimerización.

Grafica 3.- Espectros de FT-IR correspondientes al Sistema Ternario Híbrido de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Recién Preparados y con varios días de Polimerización.

LISTA DE IMAGENES.

Imagen 1.- Biomateriales.

Imagen 2.- El Proceso Sol-Gel.

Imagen 3.- Proceso Secuencial para la Obtención de Gel de Silica utilizando Sol-Gel.

Imagen 4.- Ecuaciones de Hidrolisis, Condensación y poli-Condensación.

Imagen 5.- Celda Unidad de Hidroxiapatita.

Imagen 6.- Publicaciones sobre Crecimiento de Hidroxiapatita desde Fluidos Corporales en distintos Materiales.

Imagen 7.- Esquema del funcionamiento de la Espectroscopia Ultravioleta Visible.

Imagen 8.- Modos de Vibración de los Átomos en una Molécula.

Imagen 9.- Representación del Movimiento Vibracional de las Moléculas y su Banda de Absorción Representada en la Región Infrarroja.



LISTA DE TABLAS.

TABLA 1.- APLICACIONES COMUNES Y BIOMATERIALES FRECUENTEMENTE USADOS.

TABLA 2.- CONCENTRACIONES DE IONES EN FLUIDOS CORPORALES NATURALES Y SIMULADOS.

TABLA 3.- MATERIALES PARA LA PREPARACIÓN DE S.B.F.

TABLA 4.- REACTIVOS CON SUS RESPECTIVAS CANTIDADES Y PUREZA PARA LA PREPARACIÓN DE SBF.

TABLA 5.- FLUIDOS EXTRACELULARES EN EL CUERPO HUMANO.

TABLA 6.- MATERIALES PARA LA PREPARACIÓN DE SOL STOCK Y SOL A₂ Y DE LOS SISTEMAS INORGÁNICOS E HÍBRIDOS DE SiO₂-ZrO₂-Al₂O₃.

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

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

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

TABLA 10.- REACTIVOS PARA LA PREPARACIÓN DEL SISTEMA INORGÁNICO E HÍBRIDO DE SiO₂-ZrO₂-Al₂O₃.

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

TABLA 12.- TIEMPOS DE GELIFICACIÓN DE LOS SISTEMAS TERNARIOS DE SiO₂-ZrO₂-Al₂O₃.

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

TABLA 14.- DETERMINACIÓN DE LA PRESENCIA DE SUSTANCIAS POR ESPECTROSCOPIA UV-Vis PARA LAS MUESTRAS INORGÁNICAS E HÍBRIDAS DE SOL DE SiO₂-ZrO₂-Al₂O₃ DESPUÉS DE VARIOS DÍAS DE POLIMERIZACIÓN.

TABLA 15.- ASIGNACIÓN DE BANDAS DE LA ESPECTROSCOPIA FT-IR DEL SISTEMA TERNARIO INORGÁNICO E HÍBRIDO DE SiO₂-ZrO₂-Al₂O₃, EN FASE SOL, POLVO Y EN CUANTO A SU BIOACTIVIDAD



GLOSARIO.

- Hidrogel: Son polímeros que poseen unas características particulares. Son hidrófilos, es decir afines al agua, así como blandos, elásticos y en presencia de agua se hinchan, aumentando considerablemente su volumen, pero manteniendo su forma hasta alcanzar un equilibrio físico-químico
- Xerogel: Son polímeros que poseen características particulares, y son lo contrario a los hidrogeles ya que, en estado deshidratado, son cristalinos, es decir xerogel (xerogeles plural) de un sólido formado por la deshidratación de un gel
- Aerogeles: Es un material coloidal similar al gel, en el cual el componente líquido es cambiado por un gas, obteniendo como resultado un sólido de muy baja densidad (3 mg/cm^3 o 3 kg/m^3) y altamente poroso, con ciertas propiedades muy sorprendentes, enorme capacidad de aislante térmico.
- Cerámicos: Son materiales híbridos, de naturaleza orgánica/inorgánica preparados por el proceso sol gel. Estos materiales son generalmente nano-compuestos y tienen el potencial para proporcionar combinaciones únicas de propiedades que no pueden ser presentadas por otros materiales.
- Vitro-cerámicos: materiales que tiene las propiedades del vidrio y que es muy resistente a las altas temperaturas y a los cambios bruscos.
- Coloides: Es un sistema conformado por dos o más fases, normalmente una fluida (líquido) y otra dispersa en forma de partículas generalmente sólidas muy finas.
- Coalescencia: Es la propiedad de las cosas de fundirse o unirse. Las sustancias o los materiales coalescentes son aquellos que pueden unirse en un único cuerpo.



- **Vítreos:** Los cuerpos en estado vítreo se caracterizan por presentar un aspecto sólido con cierta dureza y rigidez y que ante esfuerzos externos moderados se deforman de manera generalmente elástica.
- **Estérico:** adj. Química, tiene relación con la configuración espacial de los átomos, iones o moléculas de los elementos químicos.
- **Talasemia:** Es un tipo de anemia del grupo de anemias hereditarias. Esta condición genética confiere resistencia a la malaria, pero causa una disminución de la síntesis de una o más de las cadenas polipeptídicas de la hemoglobina.
- **Rancidez:** Es el grado de descomposición común de las grasas, el cual se debe al ataque del oxígeno a los centros no saturados y esto se observa cuando los comestibles grasientos adquieren con el tiempo sabor y olor más fuertes.
- **Remediación:** Se refiere a la remoción de contaminación o contaminantes del medio ambiente (suelo, aguas subterráneas, sedimento o aguas de la superficie) para la protección general de la salud humana y del ambiente, o de tierras provistas para el redesarrollo.
- **Absorbancia:** Se trata de la medida que refleja cómo se atenúa la radiación cuando atraviesa un elemento. La absorbancia puede expresarse mediante un logaritmo que surge a partir del vínculo entre la intensidad que sale y la intensidad que ingresa a la sustancia.
- **Intersticial:** Compuesto cristalino formado por una malla a base de metales de transición en cuyos intersticios se colocan átomos de elementos ligeros.
- **Intersticios:** Hendidura o espacio que media entre dos cuerpos o entre dos partes de un mismo cuerpo.
- **Sorción:** Retención de una sustancia por otra cuando están en contacto; incluye las operaciones de absorción, adsorción, intercambio iónico y diálisis.

