



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de
microondas como método alternativo y sostenible

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Ingeniería Química

AUTOR/A: Pavlinov Petrov, Tsvetan

Tutor/a: Borrell Tomás, María Amparo

Cotutor/a externo: CAÑAS RECACHA, EUGENI

CURSO ACADÉMICO: 2022/2023

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a la Universidad Politécnica de Valencia por permitir que este trabajo sea posible ante la prestación de instalaciones como el laboratorio y de equipos de caracterización, los cuales han sido imprescindibles para la ejecución de esta investigación.

También quiero agradecer a mis tutores Eugeni Cañas Recacha y María Amparo Borrell Tomás por el compromiso, el trato, la atención y por no solo hacer que este trabajo de investigación sea posible sino que también de buscar la excelencia en este trabajo.

A mis compañeros de clase, los cuales me han estado acompañando durante los dos años de duración de este Máster Universitario en Ingeniería Química, y los cuales les tengo especial cariño.

Y, especialmente a mi familia, la cual me ha permitido la realización de este máster lejos de mi vivienda familiar y que en todo momento me ha ofrecido un apoyo incondicional durante la realización del mismo.

RESUMEN

Recientemente, los vidrios bioactivos se han postulado como posibles sustitutos de la hidroxiapatita para aplicaciones biomédicas. Aunque ambos materiales presentan propiedades mecánicas similares, estos vidrios exhiben mayor bioactividad (son osteoinductores y osteoconductores). La vía de síntesis tradicional de estos materiales es el conocido método de fusión y enfriamiento brusco, aunque durante las últimas décadas ha surgido una ruta alternativa, el método sol-gel. Este último método presenta múltiples ventajas, como el perfecto control de la composición y su fácil modificación, obtención de diferentes geometrías, así como bajas temperaturas de procesamiento. Sin embargo, el método sol-gel requiere largos tiempos de procesamiento del material (mínimo 1 semana).

El empleo de la radiación microondas puede suponer una mejora sustancial del proceso de síntesis de vidrios bioactivos sin comprometer la calidad de estos. Mediante el uso de esta tecnología se produce un calentamiento rápido y uniforme, supone un gran ahorro energético, conlleva un mayor rendimiento y menor tiempo de preparación junto con un menor coste de procesado. Actualmente el uso de microondas está bastante extendido en la síntesis de diferentes materiales cerámicos avanzados (alúmina, circona, titania, aluminato de magnesio, hidroxiapatita o fosfatos cálcicos). No obstante, apenas hay estudios sobre la obtención de vidrios bioactivos haciendo uso de las microondas.

Por ello, el objetivo principal de este trabajo es estudiar la viabilidad del empleo de microondas en la síntesis de vidrios bioactivos, más concretamente el vidrio bioactivo 58S (58% SiO₂, 33% CaO y 9% P₂O₅, todo en % en peso). A modo comparativo se sintetizará este vidrio mediante el método tradicional de sol-gel, y los vidrios resultantes de ambas rutas de síntesis se caracterizarán desde un punto de vista microestructural y biológico.

Palabras clave: Vidrios bioactivos; Microondas; Sol-Gel; Caracterización microestructural; Caracterización biológica

RESUM

D'un temps ençà, els vidres bioactius s'han postulat com a possibles substituïts de la hidroxiapatita per a aplicacions biomèdiques. Encara que tots dos materials presenten propietats mecàniques similars, aquests vidres exhibeixen major bioactivitat (són osteoinductors i osteoconductors). La via de síntesi tradicional d'aquests materials és el conegut mètode de fusió i refredament brusca, encara que durant les últimes dècades ha sorgit una ruta alternativa, el mètode sol-gel. Aquest últim mètode presenta múltiples avantatges, com el perfecte control de la composició i la seua fàcil modificació, obtenció de diferents geometries, així com baixes temperatures de processament. No obstant això, el mètode sol-gel requereix llargs temps de processament del material (mínim 1 setmana).

L'ús de la radiació microones pot suposar una millora substancial del procés de síntesi de vidres bioactius sense comprometre la qualitat d'aquests. Mitjançant l'ús d'aquesta tecnologia es produeix un calfament ràpid i uniforme, suposa un gran estalvi energètic, comporta un major rendiment i menor temps de preparació juntament amb un menor cost de processament. Actualment l'ús de microones està bastant estès en la síntesi de diferents materials ceràmics avançats (alúmina, zircona, titania, aluminiat de magnesi, hidroxiapatita o fosfats de calci). No obstant això, a penes hi ha estudis sobre l'obtenció de vidres bioactius fent ús de microones.

Per això, l'objectiu principal d'aquest treball és estudiar la viabilitat de l'ús de microones en la síntesi de vidres bioactius, més concretament el vidre bioactiu 58S (58% SiO₂, 33% CaO i 9% P₂O₅, tot en % en pes). A manera comparativa se sintetitzarà aquest vidre mitjançant el mètode tradicional de sol-gel, i els vidres resultants de totes dues rutes de síntesi es caracteritzaran des d'un punt de vista microestructural i biològic.

Paraules clau: Vidres bioactius; Microones; Sol-Gel; Caracterització microestructural; Caracterització biològica

ABSTRACT

Recently, the bioactive glass has been postulate as possible substitution of the hydroxyapatite for biomedical application. Although the properties of both materials are similar, the bioactivity (osteoinductor and osteoconductor) of these glasses is higher. The traditional method of synthesis is the melt-quench route despite of the discovery of the sol-gel method in the last decades. This method present multiple advantages as perfect composition control and his easy modification, obtain different geometries and lower processing temperature. Although these advantages, this method require large processing time (minimum 1 week).

The use of microwave radiation can suppose a substantial upgrade of bioactive glass synthesis process without involve the quality of them. The use of this technology produce a quick and uniform heating, making a large energetic save, a larger performance and lower preparation time with lower processing time. Nowadays, the use of microwave is widespread in the synthesis of different advanced ceramic materials (alumina, zirconia, titania, magnesium aluminate, hydroxyapatite or calcium phosphate). However, there are barely studies about obtaining bioactive glasses using a microwave.

Therefore, the main objective of this study is to determine the viability of the use of microwave in the synthesis of bioactive glasses, more specifically at the 58S bioactive glass (58% SiO₂, 33% CaO y 9% P₂O₅, all in % in weight). In a comparative way, this glass will be synthesized by the traditional sol-gel route, and the resultant glasses of both synthesis routes will be characterized from microstructural and biological point of view.

Keywords: Bioactive glasses; Microwave; Sol-Gel; Microstructural characterization; Biological characterization.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. OBJETIVOS	1
1.2. PLANIFICACIÓN.....	2
1.3. ESTADO DEL ARTE.....	3
1.3.1. LOS MATERIALES CERÁMICOS.....	3
1.3.2. LOS VIDRIOS	6
1.3.3. LOS VIDRIOS BIOACTIVOS.....	8
1.3.4. POSIBLES ALTERNATIVAS AL USO DE HORNOS CONVENCIONALES PARA LA OBTENCIÓN DE VIDRIOS BIOACTIVOS.....	14
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA	17
2.1. MATERIALES Y REACTIVOS	17
2.2. SÍNTESIS DE LOS VIDRIOS BIOACTIVOS 58S.....	17
2.2.1. Preparación de la solución de los precursores.....	17
2.2.2. Síntesis de los vidrios bioactivos	19
2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS VIDRIOS BIOACTIVOS.....	22
2.3.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	22
2.3.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)	22
2.3.3. MICROANÁLISIS POR DISPERSIÓN DE ENERGÍAS DE RAYOS X (EDX).....	24
2.3.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	25
2.3.5. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA MEDIANTE TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	26
2.3.6. ESTUDIO DE LA BIOACTIVIDAD MEDIANTE INMERSIÓN EN FLUIDO BIOLÓGICO SIMULADO (SBF).....	27
CAPÍTULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	29
3.1. RESULTADOS ANTES DE LA CALCINACIÓN.....	29
3.1.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	29
3.1.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	31
3.2. RESULTADOS TRAS LA ESTABILIZACIÓN DEL VIDRIO.....	33
3.2.1. MICROANÁLISIS POR DISPERSIÓN DE ENERGÍAS DE RAYOS X (EDX).....	33
3.2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)	35

3.2.3. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA MEDIANTE TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	36
3.2.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	37
3.3. ESTUDIO DE LA BIOACTIVIDAD DE LOS VIDRIOS OBTENIDOS	39
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES	42
CAPÍTULO 5. TRABAJO FUTURO	43
CAPÍTULO 6. PRESUPUESTO	44
6.1. PRESUPUESTO PARCIAL	44
6.1.1. REACTIVOS	45
6.1.2. MATERIAL DE LABORATORIO	46
6.1.3. EQUIPOS	47
6.1.4. CONSUMOS	48
6.1.5. INGENIERÍA	49
6.2. PRESUPUESTO TOTAL	50
CAPÍTULO 7. Bibliografía	51
CAPÍTULO 8. ANEXOS	54
8.1. OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE PRESENTES	54

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Planificación del Trabajo de Fin de Máster	2
Figura 2 Cronograma de los materiales cerámicos [1].....	3
Figura 3 Estructura tetraédrica del SiO ₄ . Elaboración propia a partir de [12]	6
Figura 4 Frita de un material cerámico [17].....	9
Figura 5 Etapas del método sol-gel [12].....	10
Figura 6 Diagrama ternario según las composiciones del vidrio bioactivo [12]	12
Figura 7 Número de publicaciones de síntesis mediante horno microondas entre 1985 y 2003 [22]	14
Figura 8 Esquema de un microondas usado para sinterización [24]	15
Figura 9 Interacción de los materiales con las ondas electromagnéticas [25]	15
Figura 10 a) Estufa usada para las etapas de gelificación, envejecimiento y secado. b) Horno convencional usado para la etapa de estabilización.....	20
Figura 11 a) Horno microondas b) Microondas de elaboración propia usado para la etapa de estabilización.....	21
Figura 12 Equipo de análisis termogravimétrico (TGA)	22
Figura 13 Señales generadas por el impacto de un haz de electrones sobre una muestra [28]	23
Figura 14 Equipo de MEB/EDX utilizado	24
Figura 15 Esquema de un difractómetro de rayos X [29]	25
Figura 16 Equipo de DRX utilizado	26
Figura 17 Equipo FTIR utilizado	27
Figura 18 TGA de los tres vidrios bioactivos	30
Figura 19 DRX de los tres vidrios bioactivos	32
Figura 20 Color de los vidrios bioactivos sintetizados	32
Figura 21 EDX del BG58S_ORIGINAL	33
Figura 22 EDX del BG58S_MW1	34
Figura 23 EDX del BG58S_MW2	34
Figura 24 Micrografías de los polvos sintetizados. a) BG58S_ORIGINAL b) BG58S_MW1 c) BG58S_MW2	36
Figura 25 FTIR de los tres vidrios bioactivos	37
Figura 26 DRX de los tres vidrios bioactivos después de la calcinación.....	38

Figura 27 Color de los tres vidrios bioactivos antes y después de la calcinación	38
Figura 28 Evolución del pH en contacto con cada uno de los vidrios bioactivos sintetizados	39
Figura 29 MEB de los tres vidrios bioactivos después de haber estado sumergidos en el SBF durante 0, 1, 4 y 7 días	40
Figura 30 EDX de los tres vidrios bioactivos después de haber sido sumergidos durante 0, 1, 4 y 7 días.....	41
Figura 31 ODS del trabajo.....	54

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Tipos de biomateriales [7]	5
Tabla 2 Composiciones de distintos vidrios en porcentaje másico. Hecha a partir de [13] .	8
Tabla 3 Composición molar y másica del vidrio bioactivo 45S5 [12]	11
Tabla 4 Propiedades mecánicas del vidrio bioactivo 45S5 [12]	11
Tabla 5 Composición molar de diferentes vidrios bioactivos [20, 21]	13
Tabla 6 Peso molecular y densidad de los precursores y productos involucrados en la síntesis.....	18
Tabla 7 Porcentaje volumétrico necesario de cada precursor.....	18
Tabla 8 Cantidad de cada reactivo para un volumen de disolución de 60 mL.....	19
Tabla 9 Parámetros utilizados en el horno microondas.....	21
Tabla 10 Reactivos y cantidad para formar 1 litro de SBF	28
Tabla 11 Evaporación de compuestos en el TGA.....	31
Tabla 12 Composición de cada vidrio bioactivo.....	35
Tabla 13 Presupuesto de los reactivos.....	45
Tabla 14 Presupuesto del material de laboratorio	46
Tabla 15 Presupuesto de los equipos.....	47
Tabla 16 Presupuesto de los consumos	48
Tabla 17 Presupuesto de la ingeniería	49
Tabla 18 Presupuesto total del trabajo.....	50

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. OBJETIVOS

El objetivo principal de este Trabajo de Fin de Máster (TFM) es comprobar la viabilidad del uso de tecnología microondas en la síntesis de vidrios bioactivos a partir de disoluciones de precursores.

Para ello será necesario alcanzar unos objetivos secundarios los cuales se detallan a continuación:

- Síntesis de disoluciones de precursores de la composición de vidrio bioactivo deseada (vidrio bioactivo 58S).
- Obtención de vidrio bioactivo mediante el método sol-gel, haciendo uso de un horno eléctrico convencional y las disoluciones sintetizadas.
- Obtención de vidrio bioactivo mediante una metodología no convencional haciendo uso de tecnología microondas y las disoluciones sintetizadas.
- Caracterización completa a varios niveles de todos los vidrios obtenidos con el fin de analizar la morfología de las partículas, la composición, posible presencia de fases cristalinas y la bioactividad de éstos.

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

1.2. PLANIFICACIÓN

El presente Trabajo de Fin de Máster se ha planificado de acuerdo con los objetivos especificados anteriormente, según los bloques mostrados en la Figura 1:

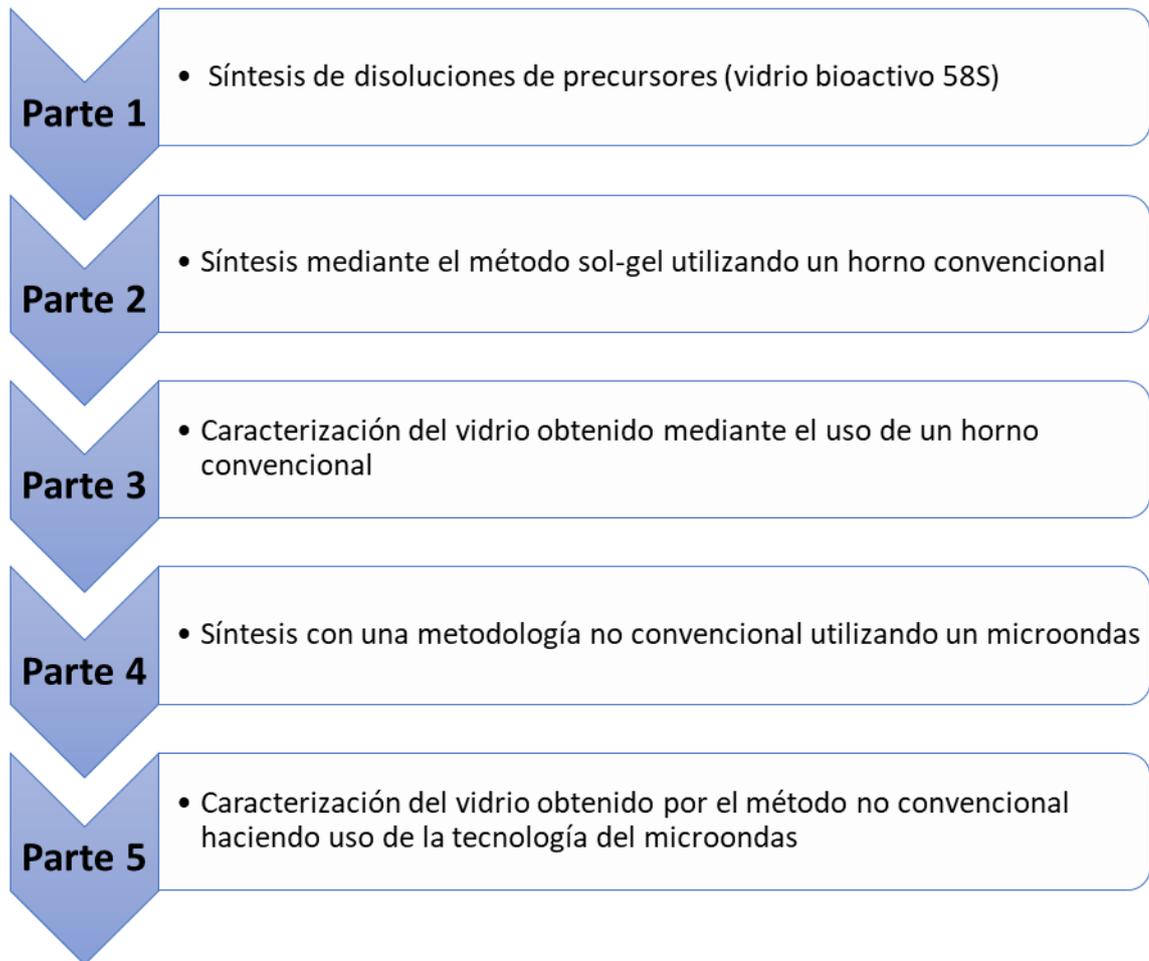


Figura 1 Planificación del Trabajo de Fin de Máster

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

1.3. ESTADO DEL ARTE

1.3.1. LOS MATERIALES CERÁMICOS

El mundo está lleno de cambios e innovaciones. Pequeños descubrimientos diarios que poco a poco se convierten en cambios aún más importantes y cambian cosas que antes eran imposibles de conseguir, simplificando las que ya estaban o mejorando las anteriores mediante técnicas más eficientes, siendo menos dañinas con el medio ambiente, o mediante un uso menor de recursos. Y lo mismo ocurre con los materiales cerámicos. Estos materiales se descubrieron hace miles de años, y se definen como materiales inorgánicos, no metálicos basados en silicio, insolubles en agua y en numerosos medios ácidos y alcalinos, que contienen al menos un 30% de compuestos cristalinos. De manera general, se conforman a partir de otros materiales específicos mediante una gran variedad de técnicas y herramientas, y son conocidos por su alta dureza y fragilidad. Se utilizaban para la fabricación de botijos o elementos de cocina (ollas, cacerolas) por su capacidad para almacenar líquidos, para la fabricación de ladrillos utilizados en la construcción de casas u otras infraestructuras por su capacidad de aislamiento de temperatura y ruidos además de por su alta resistencia. Con el paso de los años, se darían infinidad de usos a estos materiales tales como elementos de decoración, figuras, estructuras, etc. En la figura 2 se puede observar un cronograma de los materiales cerámicos.

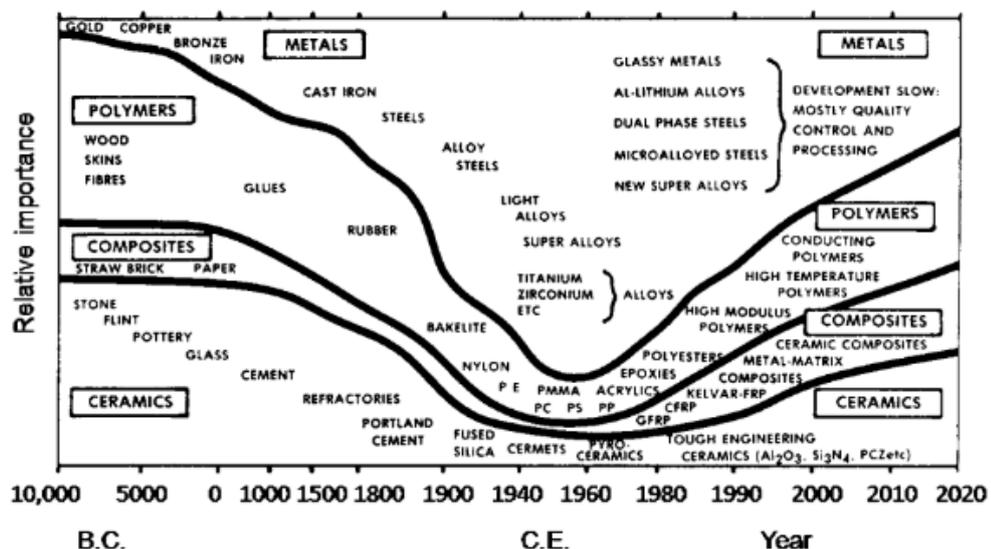


Figura 2 Cronograma de los materiales cerámicos [1]

En la figura 2, se puede observar que, a partir de 1970, la cerámica vuelve tomar cierta importancia debido a los nuevos descubrimientos y avances tales como los cermets (materiales cerámico-metálicos), las piro-cerámicas y las cerámicas avanzadas. Hoy en día existen gran variedad de tipos de materiales cerámicos que comúnmente se clasifican en dos grandes grupos, cerámica tradicional y cerámica avanzada.

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

La cerámica tradicional está compuesta por materiales cerámicos hechos a partir de sílice y aluminosilicatos junto con cationes como calcio, magnesio, sodio, potasio, etc. Estos minerales junto con arcilla como constituyente principal, el cual permite modificar su forma aportándole plasticidad, permiten su conformado. Estas cerámicas se caracterizan por tener propiedades pobres y no muy reproducibles [2]. Los porcentajes de compuestos utilizados para su síntesis no son totalmente exactos debido a que sus usos principales son como utensilios de cocina, para almacenar grandes volúmenes, ladrillos, etc [3].

Por el contrario, la cerámica avanzada está compuesta por materiales cerámicos hechos a partir de químicos sintéticos de alta pureza. Estos materiales se componen principalmente de óxidos, nitruros y carburos, a los que a veces se les añade ligantes orgánicos que ayudan a moldear mejor estos materiales. Se utilizan en numerosas aplicaciones industriales, especialmente donde se requiere un alto rendimiento del material. En lugar de usos generales, según sus propiedades, su empleo está focalizado en aplicaciones muy específicas. A su vez, estos materiales pueden clasificarse en dos grupos, estructurales o funcionales [2].

Las cerámicas estructurales se caracterizan por tener excelentes propiedades mecánicas tales como alta dureza, resistencia mecánica y resistencia al desgaste, sobre todo en entornos corrosivos y de alta temperatura. Se utilizan como materiales sustitutivos a los metales siendo las más conocidas la circonita, la alúmina, la titanita o los vitrocerámicos entre otros [2].

Las cerámicas funcionales se caracterizan por presentar propiedades o funcionalidades dieléctricas, ferroeléctricas, piezoeléctricas, termoeléctricas e incluso multiferroicas, por lo que se emplean principalmente en aplicaciones eléctricas, electrónicas, ópticas y magnéticas [4]. Aunque los materiales cerámicos en general son conocidos por ser aislantes eléctricos, estas propiedades se pueden conseguir mediante la modificación de su composición y microestructura [2, 4].

El desarrollo de nuevas tecnologías ha resultado en el descubrimiento de nuevos materiales cerámicos avanzados, especialmente dentro de la categoría de cerámicas estructurales. Entre estos nuevos materiales, algunos poseen propiedades físicas, mecánicas y químicas adecuadas para su empleo en el campo de la medicina y se conocen como biomateriales cerámicos. Un biomaterial es aquel que es farmacológicamente una sustancia inerte diseñada para la implantación dentro de un sistema vivo [5]. Sus usos actuales en la medicina moderna son cirugías ortopédicas, cirugías maxilofaciales, cirugías cardiovasculares y oftalmología. En la Tabla 1 se muestran distintos tipos de materiales, sus ventajas y desventajas, ejemplos y sus posibles usos como biomateriales. Los polímeros son usados cuando se necesitan formas complejas o alta flexibilidad, los metales se usan cuando se necesita soportar altas cargas y los composites son utilizados para mejorar la interacción con los tejidos. Sobre todos estos materiales, los cerámicos están ganando mucho interés debido a su biocompatibilidad, su resistencia a la corrosión y principalmente debido a que los huesos están compuestos en un gran porcentaje por fases minerales. Es por todo esto por lo que las cerámicas son utilizadas como sustituto del hueso o como ayuda a su regeneración [6, 7].

La hidroxiapatita es la biocerámica más utilizada hoy en día en aplicaciones biomédicas, principalmente ortopédicas y odontológicas. Esto es debido a que su composición es altamente similar al mineral inorgánico que compone los huesos y los dientes del cuerpo humano [8]. La hidroxiapatita posee una estructura hexagonal con una celda unidad compuesta de

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. El ión hidroxilo se puede sustituir por un ión fluoruro, cloruro o carbonato [8]. Este material es osteoconductor por lo que también se emplea a modo de recubrimiento en implantes o sustituciones óseas.

Los vidrios bioactivos son otro tipo de biocerámico que está empezando a recibir mucha atención. Estos vidrios se presentan como sustitutos de la hidroxiapatita ya que, aunque ambos materiales presentan una buena biocompatibilidad y propiedades mecánicas similares [9], los vidrios bioactivos tienen un mayor índice de bioactividad [9, 10], son osteoinductores, osteoconductores y osteointegrativos. Además, el uso de estos vidrios en aplicaciones clínicas como el tratamiento periodontal y cirugías está avalado por la Administración de Alimentos y Medicamentos de Estados Unidos (US FDA) [11].

Tabla 1 Tipos de biomateriales [7]

Material	Advantages	Disadvantages	Main Applications
Polymers: Silastic®, Teflon®, Dacron®, Nylon, PMMA, Polyethylene, Polypropylene, Polytetrafluorethylene	Easy to produce, low density	Low mechanical resistance, easily degradable	Sutures, arteries, veins, cements, artificial tendons, teeth, ears, nose, heart valves, lenses, testicles and breasts. implants
Metals: Steels 316, 316L, Vitallium®, Silver, Tantalum Cobalt F-75 and alloys of: Ti, Cr+CO, Cr+Co+Mo	Ductility, high mechanical resistance to wear and shock	Low biocompatibility, corrosion in a physiological environment, mechanical properties very different from those of biological tissues	Staples, plaques and wires, articulation prosthesis, tooth implants, penis implants, skull plaques and mesh for face reconstruction
Ceramics: Aluminum oxides, calcium aluminates, titanium oxides, calcium phosphates, carbon, Bioglass®	High biocompatibility, corrosion resistance, high resistance to compression, inert, low thermal and electrical conductivity	Low impact resistance, properties difficult to reproduce, difficulties in processing and fabrication	Dental parts, coatings, bone fillings, endoscopy, otologic implants, medical tools and equipment
Composites: Metals with ceramic coatings, materials coated with carbon	High biocompatibility, corrosion resistant, inert	Lack of consistency and difficult to reproduce during fabrication	Heart valves, knee implants, artificial articulations, hip implants
Natural Materials: Collagen, human tissues, hialuronic acid, grafts	Availability in the human body, biocompatibility	Possible rejection by host	Increase or substitution of hard and soft tissues, cornea protectors, vascular grafts, tendons and ligaments, heart valves, ophthalmologic lubricants, substitution of synovial fluid

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

1.3.2. LOS VIDRIOS

Una vez situados los vidrios bioactivos dentro de todo el abanico de materiales existentes actualmente, para explicar que son resulta interesante introducir la composición, estructura y síntesis de un vidrio común.

Un vidrio es una red de átomos (normalmente de silicio) unidos unos con otros a través de enlaces covalentes con átomos de oxígeno. Un vidrio basado en silicio está hecho a partir de átomos de este elemento y de oxígeno utilizando una estructura tetraédrica tal y como se puede observar en la figura 3, y distribuidos de forma aleatoria.

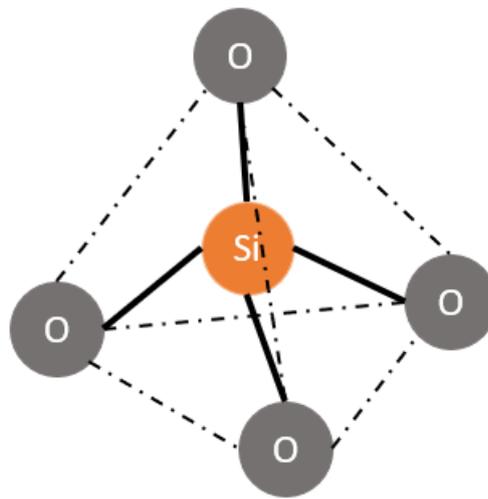


Figura 3 Estructura tetraédrica del SiO_4 . Elaboración propia a partir de [12]

Un vidrio está compuesto por dos categorías de elementos, los elementos formadores de red (siendo el más común el silicio) que como se ha comentado se enlazan entre sí mediante oxígenos formando la estructura vítrea, y los elementos modificadores de red tales como calcio y sodio que se sitúan en los huecos entre los tetraedros.

Los vidrios se caracterizan por no cambiar de estado sólido a estado líquido de manera inmediata como ocurre con prácticamente todos los materiales. Si se intenta fundir un material sólido determinado, éste cambia de estado de forma abrupta a una temperatura definida, la cual podrá ser mayor o menor dependiendo de la composición e impurezas que pueda contener. En el caso de los vidrios, al calentarlos comienzan a transformarse y adoptan un estado semejante a un líquido muy viscoso, el cual se mantiene durante un rango de temperaturas hasta que el material alcanza una temperatura determinada a partir de la cual reduce mucho su viscosidad y se transforma totalmente en estado líquido. La temperatura a partir de la cual los vidrios adoptan ese estado viscoso o de transición se define como temperatura de transición vítrea (T_g) [12], y durante este estado viscoso o estado de transición, la estructura posee las mismas propiedades que el estado líquido excepto la habilidad de adoptar una forma con gran rapidez.

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

Los vidrios son sólidos elásticos frágiles, sin ningún tipo de estructura periódica ni ningún orden cristalino. Es por eso por lo que su fase sólida y líquida son tan similares estructuralmente. Según las leyes de la termodinámica, los materiales buscan el estado de menor energía, siendo este, una estructura ordenada y cristalina. Pero el vidrio es un material desordenado y para que pueda darse físicamente, el material debe seguir las leyes de la cinética. Es por ello por lo que, para obtener un vidrio sólido con estructura amorfa, una vez en estado líquido éste debe enfriarse de manera muy rápida para “congelar” esa estructura desordenada siguiendo las leyes de la cinética. La densidad del vidrio obtenido será mayor en menor en función de si éste se enfría lenta o rápidamente respectivamente [12].

La principal propiedad de los vidrios es su transparencia debido a su naturaleza isotrópica, es decir, sus propiedades físicas no difieren independientemente de la dirección u orientación en que se examine. Esta propiedad es la responsable del paso de luz a través del vidrio en el espectro visible (entre el espectro ultravioleta y el infrarrojo), para ser más exactos entre los 400 y 700 nm de longitud de onda, y determina lo que se conoce como índice de refracción de la luz. Como se ha comentado, al ser materiales isotrópicos comúnmente el índice de refracción es vidrios es muy bajo, pero según el tipo de vidrio a sintetizar, esta refracción puede aumentarse por ejemplo mediante la modificación de la composición (inclusión de colorante/opacificante) o enfriamientos lentos que permitan cristalizaciones en el seno del vidrio, obteniendo un vidrio mucho más opaco al desviar la luz que incide sobre él. Otras propiedades importantes de los vidrios es la resistencia al ataque químico y la baja interacción que tiene con muchos materiales [12].

A la hora de analizar un vidrio, la conectividad de red o NC (*Network Connectivity* en inglés) es uno de los parámetros más importantes puesto que permite estimar las propiedades de un vidrio a partir de la composición de éste. La NC de un vidrio determinado es el número de oxígenos puente por tetraedros de silicio ($[\text{SiO}_4]^{4-}$), y se define mediante la ecuación 1:

$$NC = 2 + \frac{BO - NBO}{G} \text{ (ecuación 1)}$$

donde el BO es el número de oxígenos puente por cada ion formador de red, NBO es la cantidad de oxígenos no puente por cada ion modificador de red y G es la cantidad de unidades de vidrio formadas [12].

Tomando como ejemplo un sistema vítreo compuesto por $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ cuya composición en mol% es 46,1% SiO_2 , 26,9% CaO , 24,4% Na_2O y 2,6% P_2O_5 , y asumiendo que el fósforo se incluye en la red vítrea como formador, la conectividad de red se puede calcular conforme a la siguiente la ecuación:

$$NC = 2 + \frac{[(2 \cdot \text{SiO}_2) + (2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5)] - [(2 \cdot \text{Na}_2\text{O}) + (2 \cdot \text{CaO})]}{[\text{SiO}_2 + (2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5)]} \text{ (ecuación 2)}$$

$$NC = 2 + \frac{[(2 \cdot 46,1) + (2 \cdot 2,6)] - [(2 \cdot 24,4) + (2 \cdot 26,9)]}{[46,1 + (2 \cdot 2,6)]} = 1,9$$

Como se puede observar en las anteriores ecuaciones, las diferentes proporciones de formadores y modificadores de red provocan que las distintas composiciones de los vidrios afecten directamente sobre su comportamiento y en consecuencia sobre sus propiedades. Como se deduce de las ecuaciones anteriores, elevados contenidos en formadores de red conllevan una gran

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

proporción de oxígenos puente (por ejemplo, mediante uniones -O-Si-O-), por tanto, mayor conectividad de red y en consecuencia una red vítrea más estable.

De manera general, los vidrios comerciales se obtienen mediante el método de fusión y enfriamiento brusco, donde una mezcla de óxidos, carbonatos, nitratos o sulfatos es llevada a elevadas temperaturas hasta fundirla, para posteriormente enfriarlo de forma brusca. Este método se describe en más detalle en el siguiente apartado (1.3.3. Los vidrios bioactivos).

Aunque los vidrios más usados actualmente son los vidrios con base silicato, existen otros tipos de vidrios tales como los de base borosilicato, base aluminosilicatos y fibras de vidrio, entre otros, que tienen multitud de usos y aplicaciones. En la tabla 2 se puede observar sus precursores a partir de los que están sintetizados.

Tabla 2 Composiciones de distintos vidrios en porcentaje másico. Hecha a partir de [13]

Tipo de vidrio	SiO₂	B₂O₃	Na₂O	MgO	CaO	Al₂O₃
<i>Base silicato</i>	73	-	15	4	7	1
<i>Base borosilicato</i>	81	13	4	-	-	2
<i>Base aluminosilicato</i>	61	5	1	7	8	17
<i>Fibra de vidrio</i>	54	8	1	1	21	15

Algunos usos de los vidrios con base borosilicato son a modo de recipientes de cocina y de laboratorio o pantallas de vidrio líquido debido a su resistencia al choque térmico [14], los vidrios con base aluminosilicato se suelen utilizar para fabricar vidrios que soportan altas temperaturas [15] y las fibras de vidrio se suelen emplear como laminado eléctrico y de aeronaves, cinta insonorizadora o para placas de circuito impreso [16].

1.3.3. LOS VIDRIOS BIOACTIVOS

1.3.3.1. INTRODUCCIÓN Y MÉTODOS DE SÍNTESIS

Los vidrios bioactivos también están constituidos por formadores de red que aumentan la cadena y la conectividad de red y por modificadores de red los cuales se introducen entre estas cadenas largas rompiéndolas, produciendo un acortamiento de red y disminuyendo la conectividad. El sistema SiO₂-CaO-MgO-Na₂O-K₂O-ZnO-B₂O₅-P₂O₅-SrO-Ag₂O-CuO es un ejemplo de posibles formadores y modificadores de red vítrea. Comparados con vidrios comunes e inertes tales como

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

vidrios de ventana o vidrios de botella, los vidrios bioactivos poseen una mayor cantidad de modificadores de red en su composición.

Los vidrios bioactivos se pueden sintetizar mediante dos métodos o rutas diferentes. En primer lugar, se tiene el método tradicional llamado "*melt-quenching route*" o método de fusión y enfriamiento brusco (nombrado en el apartado anterior), mediante el cual se comienza fundiendo una mezcla de óxidos, carbonatos y/o sulfatos a una temperatura superior a 1300 °C en un crisol de platino y se enfría bruscamente mediante aire en un molde en el caso de querer alguna forma específica o en agua creando una frita (ver figura 4). El enfriamiento es de gran importancia debido a que si no es uniforme puede producir tensiones dentro del vidrio provocando la rotura del mismo. Para un enfriamiento uniforme la conductividad térmica del vidrio debe ser igual a lo largo de todo el volumen, pero las impurezas que contiene el material provocan que no sea posible, generando tensiones. Para romper estas tensiones se suele hacer un recocido elevando de nuevo un poco la temperatura y volviendo a enfriar. Toda esta técnica e importancia en el enfriamiento es más común en vidrio comercial debido a que son grandes estructuras. En el caso de los vidrios bioactivos, no es de vital importancia debido a que su uso y aplicación suele ser en forma de polvo [12].



Figura 4 Frita de un material cerámico [17]

El otro método utilizado para la síntesis de vidrios bioactivos es el método sol-gel. Este método fue descubierto hace 150 años con el descubrimiento de que el ortosilicato de tetraetilo (TEOS) $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ reacciona con el agua mediante hidrólisis bajo condiciones ácidas.

En este método de síntesis, se parte de una serie de precursores (alcóxidos metálicos, acetatos, nitratos o carbonatos) que se disuelven y mezclan en un medio líquido. Una vez disueltos, estos materiales pasan por una serie de reacciones químicas dando lugar a un sol formado por coloides (1-100 nm) resultantes de la hidrólisis y policondensación de los alcóxidos, y sales y carbonatos disueltos. En el caso de querer obtener una geometría específica, el sol se vierte en un recipiente de politetrafluoroetileno (PTFE) con la geometría requerida con el fin de evitar la adhesión del gel al molde. Con el tiempo, a temperatura ambiente estos coloides se entrelazan formando cadenas coloidales atrapando el medio líquido y los compuestos disueltos restantes dando lugar a un gel. Este gel es una red inorgánica similar a un polímero inorgánico de cadena

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

corta altamente entrecruzado. Una vez formado el gel, éste pasa por procesos de envejecimiento y secado, los cuales producen el endurecimiento de éste y la evaporación de subproductos de la red como agua y alcoholes (1-30 nm) respectivamente. Estas etapas pueden tardar desde varias horas hasta varios días, y se suelen emplear temperaturas entre 37 y 70 °C. Finalmente, para obtener el vidrio bioactivo, el gel envejecido y seco se trata térmicamente a temperaturas en torno a 600 - 700 °C durante varias horas para eliminar compuestos no deseados tales como hidroxilos, nitratos o agua estructural. En la figura 5 se representa un esquema separado por etapas del método de síntesis sol-gel.

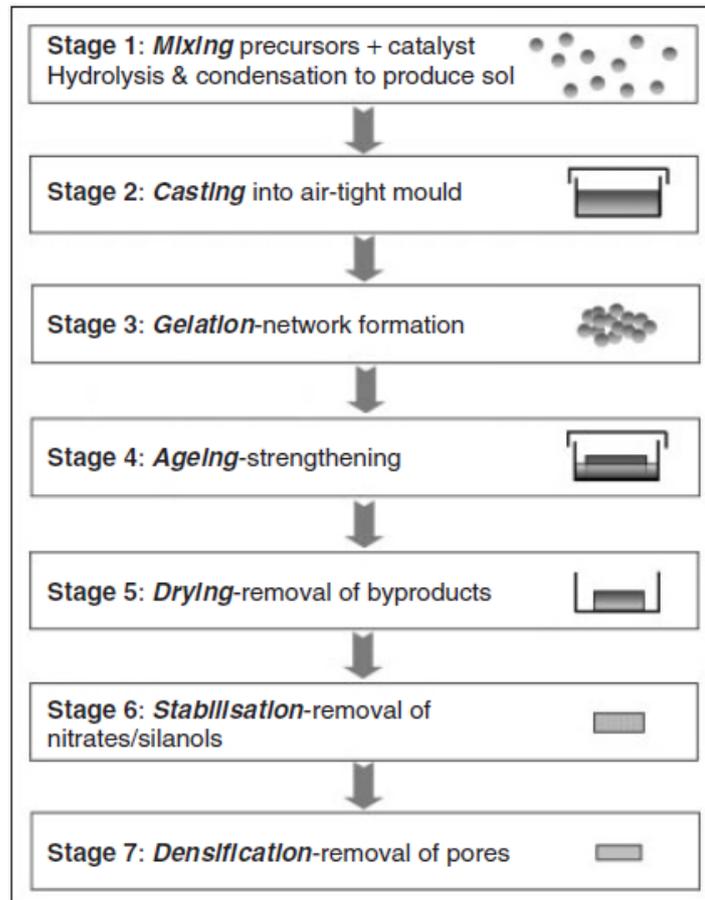


Figura 5 Etapas del método sol-gel [12]

La baja temperatura de proceso permite crear andamios porosos (también conocidos como “*scaffolds*”) y materiales híbridos mediante la incorporación de polímeros. A través del método sol-gel se pueden obtener vidrios con características muy diferentes, tales como mesoporosidad (poros con diámetro entre 2 y 50 nm) o tamaños nanométricos (tamaños menores a 100 nm). La diferencia en el proceso del método sol-gel para obtener diferentes propiedades es el uso de distintos reactivos para la formación del sol.

El método sol-gel es el más usado debido a que se obtienen materiales con mayor pureza y homogeneidad debido a la elevada pureza de los reactivos, además de la baja temperatura de proceso comparada con la temperatura del método tradicional, la mayor facilidad de controlar la

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

composición de trabajo, y la obtención de vidrios con mayor bioactividad debido a la elevada superficie específica causada por la mesoporosidad resultante [18].

Otra gran diferencia entre en el método tradicional y el método sol-gel es el contenido en sílice que puede tener el vidrio sin perder su bioactividad. Para el método tradicional, el límite es un 60 % mientras que para el segundo método es hasta un 90 % [19]. El motivo de esto es la meso y nano porosidad del material, en la cual se introducen los protones (H^+) del medio biológico y actúan como modificadores de red. Esto provoca que la conectividad de red sea menor que la que debería ser.

A pesar de las diferentes ventajas sobre el método tradicional, el método sol-gel presenta un gran inconveniente, y es su tiempo de síntesis, el cual puede variar desde días a semanas, dificultando así el escalado industrial de esta metodología para la síntesis de vidrios bioactivos.

1.3.3.2. COMPOSICIÓN Y PROPIEDADES DE LOS VIDRIOS BIOACTIVOS

El primer vidrio bioactivo estudiado es el 45S5, descubierto por el profesor L.L. Hench y cuya composición se puede observar en la tabla 3. También, en la tabla 4 se muestra sus propiedades físicas y mecánicas.

Tabla 3 Composición molar y másica del vidrio bioactivo 45S5 [12]

Composición	SiO₂	Na₂O	CaO	P₂O₅
<i>% molar</i>	46.16	24.35	26.91	2.60
<i>% másico</i>	45.00	24.50	24.50	6.00

Tabla 4 Propiedades mecánicas del vidrio bioactivo 45S5 [12]

Propiedad	Valor
<i>Densidad (g/cm³)</i>	2.7
<i>Temperatura de transición vítrea (°C)</i>	538.0
<i>Temperatura de cristalización (°C)</i>	677.0
<i>Temperatura de fusión (°C)</i>	1224-1264

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

<i>Coefficiente de expansión térmica (C⁻¹)</i>	15,1 x 10 ⁻⁶
<i>Índice de refracción</i>	1.6
<i>Fuerza de tracción (MPa)</i>	42.0
<i>Módulo de Young (MPa)</i>	35.0
<i>Módulo de cizallamiento (MPa)</i>	30.7
<i>Resistencia a fractura (MPa m^{1/2})</i>	0.6
<i>Dureza Vickers (GPa)</i>	5.8

Para la síntesis del vidrio 45S5, el profesor Hench se basó en el diagrama ternario SiO₂-CaO-Na₂O, mostrado en la figura 6.

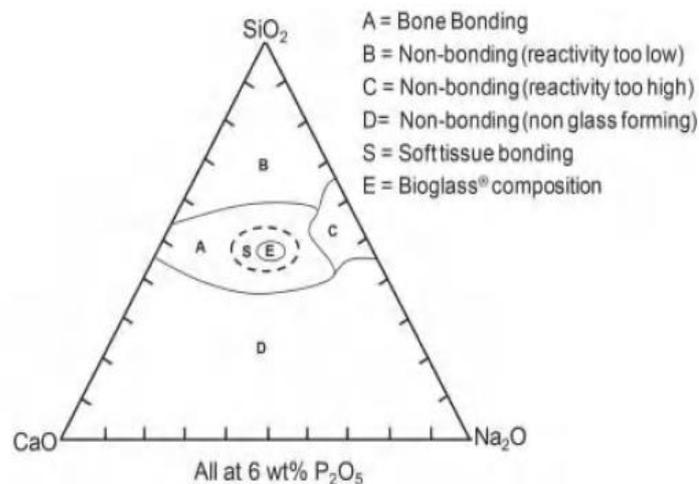


Figura 6 Diagrama ternario según las composiciones del vidrio bioactivo [12]

Este diagrama ternario está dividido en varias regiones en función de la habilidad de las composiciones para reaccionar con el entorno biológico. Composiciones situadas en las regiones D y B no son viables debido a que o bien no se forma vidrio por el bajo contenido en SiO₂ (región D) o el contenido en este óxido es tan elevado que la NC es muy alta y por tanto el vidrio no es capaz de reaccionar con el entorno biológico (región B). La región C presenta el problema de un alto contenido en sodio, lo que da lugar a vidrios muy solubles. Por lo que la región más prometedora es la A, donde se sitúa el vidrio 45S5 (región E).

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

A partir del vidrio 45S5, diferentes investigadores han ido desarrollando nuevas composiciones en base a la aplicación de destino. A modo de ejemplo, en la tabla 5 se resumen una variedad de vidrios bioactivos con composiciones diferentes.

Tabla 5 Composición molar de diferentes vidrios bioactivos [20, 21]

	SiO₂	CaO	P₂O₅	K₂O
<i>70S</i>	70.0	30.0	-	-
<i>55S</i>	55.0	41.0	4.0	-
<i>BioK</i>	46.1	26.9	2.6	24.4

1.3.3.3. USOS Y APLICACIONES DE LOS VIDRIOS BIOACTIVOS

La principal aplicación de los vidrios bioactivos es su uso como injerto de hueso sintético para usos ortopédicos y periodontales. En ambas aplicaciones, el vidrio es usado con el fin de regenerar y curar los defectos del hueso tales como huecos originados principalmente por un traumatismo o extirpación de tumores. Otro uso (más reciente) de los vidrios bioactivos es como compuesto activo en la pasta dental con el fin de reducir la sensibilidad dental.

La unión con el hueso es debida a la formación de una capa de fosfato cálcico carbonatado (hidroxiapatita carbonatada o HCA) sobre la superficie del vidrio bioactivo, la cual tiene una composición similar al hueso. Larry Hench propuso un mecanismo de disolución y unión ósea de vidrios bioactivos mediante un proceso multietapa. Este mecanismo comienza con la inserción del vidrio bioactivo en el cuerpo. Una vez dentro, el vidrio bioactivo reacciona mediante un intercambio iónico de cationes alcalinos como el Na⁺ y el Ca²⁺ con protones H⁺ del fluido biológico, dando lugar a un aumento del pH del medio. Este intercambio iónico provoca la rotura de las estructuras Si-O-Si de la superficie del vidrio con la consecuente formación de grupos silanol (Si-OH) sobre esta superficie. Además, estos grupos silanol tienden a agruparse formando sílice soluble o Si(OH)₄ la cual es liberada al medio biológico. Una vez liberados los cationes y la sílice soluble, condensa y polimeriza un gel de sílice sobre la superficie del vidrio, al cual migran de grupos Ca²⁺ y [PO₄]³⁻ desde el interior del vidrio bioactivo y del fluido corporal nucleando una capa de fosfato cálcico amorfo que posteriormente cristaliza mediante la unión de OH⁻ y [CO₃]²⁻ para formar una capa de HCA [12]. Las fibras de colágeno del hueso tratan de interactuar por medio de procesos celulares con una capa de HCA provocando una fuerte unión.

La bioactividad de un vidrio para sus usos médicos es de extrema importancia, lo que provoca que este parámetro debe ser lo más alto posible para asegurar un correcto funcionamiento del vidrio bioactivo. Sin embargo, una excesiva bioactividad puede ir acompañada de una solubilidad del material excesiva, por lo que se debe encontrar un compromiso entre bioactividad y solubilidad.

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

1.3.4. POSIBLES ALTERNATIVAS AL USO DE HORNOS CONVENCIONALES PARA LA OBTENCIÓN DE VIDRIOS BIOACTIVOS

En los últimos años se ha buscado un método alternativo y sostenible de sintetizar cualquier tipo de material con el fin de acortar los excesivos tiempos de síntesis y la gran cantidad de energía consumida durante el uso de hornos convencionales. Una posible alternativa sería el empleo de tecnología microondas. En la figura 7 se puede observar el aumento de interés en el uso de esta tecnología.

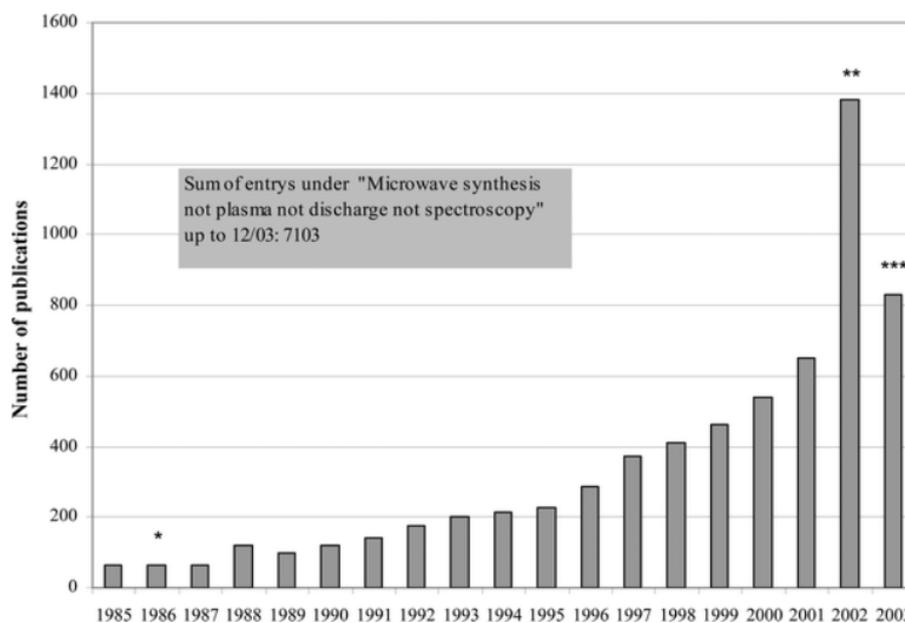


Figura 7 Número de publicaciones de síntesis mediante horno microondas entre 1985 y 2003 [22]

Las microondas son ondas electromagnéticas con un rango de frecuencias entre 300 MHz y 300 GHz con longitudes de onda correspondientes entre 1 mm y 1 m. Entre sus aplicaciones industriales más importantes están las telecomunicaciones y generación de calor. Respecto a esta última aplicación, las dos frecuencias más utilizadas son 915 MHz y 2,45 GHz [23, 24]. En la figura 8 se muestra un ejemplo de posible configuración de un equipo de sinterización por microondas en el que se señala cada una de sus partes.

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

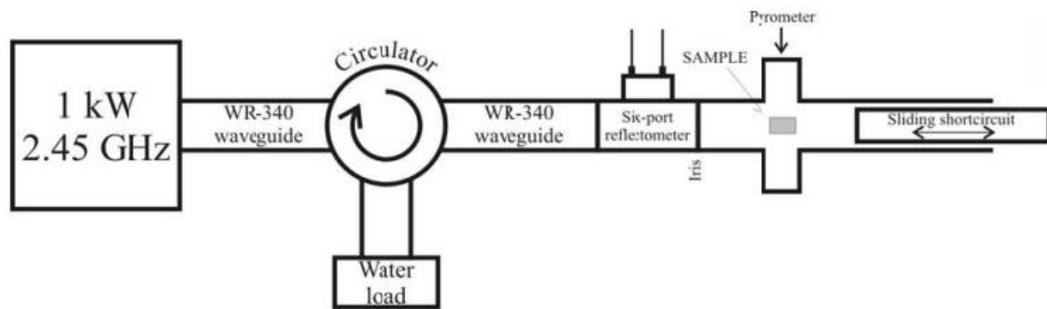


Figura 8 Esquema de un microondas usado para sinterización [24]

El calentamiento mediante microondas es un proceso donde el material estudiado absorbe la energía electromagnética volumétricamente y la transforma en calor mientras que en un horno convencional el calentamiento del material se produce mediante mecanismos de conducción, radiación y convección. En un horno convencional, primero se calienta la atmósfera dentro del horno, y seguidamente la superficie del material mediante convección y radiación, para luego transmitir este calor por conducción hacia el interior provocando un gradiente de temperatura entre la superficie y el interior del material. En el microondas el calentamiento es inicialmente en el interior y luego se expande hacia el exterior calentándose todo el volumen. Esta técnica de calentamiento presenta muchas ventajas tales como una mejora de la difusión, una menor cantidad de energía consumida, una velocidad de calentamiento muy alta, tiempos de proceso muy bajos y genera menos contaminación medioambiental [23].

La principal desventaja del uso del microondas es que el material que va a ser calentado debe tener la propiedad de absorber las ondas electromagnéticas porque existen materiales que no absorben las ondas electromagnéticas (materiales transparentes a las microondas) y otros que las reflejan (materiales opacos a las microondas) como por ejemplo los materiales metálicos. Las posibles interacciones de las ondas electromagnéticas con el material se muestran en la figura 9.

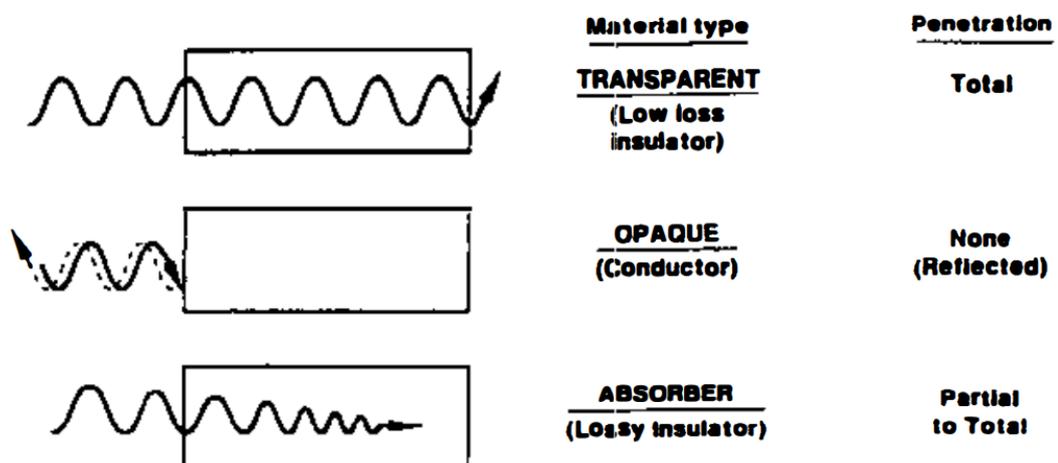


Figura 9 Interacción de los materiales con las ondas electromagnéticas [25]

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

Tras hacer una revisión bibliográfica, se ha comprobado que la tecnología de microondas tiene múltiples aplicaciones tales como control de procesos, secado de productos cerámicos sanitarios, calcinación y descomposición de especies gaseosas, etc. Asimismo, se emplea en la síntesis y sinterización de gran variedad de materiales cerámicos. Sin embargo, no se han encontrado trabajos en los que se emplee esta tecnología para la síntesis de vidrios, en especial vidrios bioactivos. Por ello, tal y como se ha indicado en el objetivo de este trabajo, se pretende comprobar la viabilidad del empleo de esta tecnología en la obtención de vidrios bioactivos reduciendo así el largo tiempo de síntesis de estos materiales por el método sol-gel y generando una alternativa de mejor aplicabilidad industrial.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

2.1. MATERIALES Y REACTIVOS

Para la realización de este trabajo, se escoge la composición del vidrio bioactivo 58S (58% SiO₂, 33% CaO y 9% P₂O₅, todo en % en peso) como composición objeto de estudio. Además, se toma como método de síntesis de partida el método sol-gel (descrito en apartados anteriores), por lo que se requiere el uso de diferentes precursores (alcóxidos y sales).

Los precursores utilizados para la síntesis de la solución inicial son el tetraetilo ortosilicato (TEOS) con la siguiente fórmula química Si(OC₂H₅)₄ (Merck) y utilizado como precursor para la inclusión de SiO₂ en el vidrio bioactivo, el trietilfosfato (TEP) con fórmula química 2PO₄(C₂H₅)₃ (Merck) utilizado para la inclusión de P₂O₅ y el nitrato cálcico hidratado con fórmula química Ca(NO₃)₂·4H₂O (VWR Chemical) utilizado para la inclusión de CaO. A parte de estos reactivos, se utiliza ácido nítrico 10 M (HNO₃, Merck) como catalizador para la hidrólisis del TEOS y TEP, ya que no son miscibles en agua.

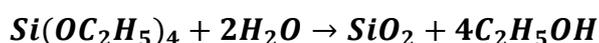
2.2. SÍNTESIS DE LOS VIDRIOS BIOACTIVOS 58S

2.2.1. Preparación de la solución de los precursores

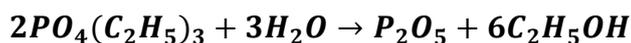
El material de partida de este trabajo es una solución de precursores en base acuosa a partir de los reactivos descritos en el apartado anterior, con una concentración total de precursores 4 M.

Para la síntesis, en primer lugar, se realiza el cálculo de la cantidad necesaria de cada precursor para formar el vidrio bioactivo con la composición deseada. Para ello, es importante conocer cómo se comportan los precursores seleccionados en medio acuoso. En base a la bibliografía [20], cada precursor seleccionado reacciona en medio acuoso según las reacciones mostradas a continuación:

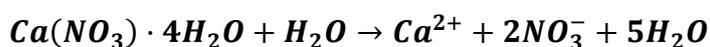
TEOS [Si(OC₂H₅)₄]



TEP [2PO₄(C₂H₅)₃]



Nitrato cálcico hidratado [Ca(NO₃)₂ · 4H₂O]



Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

Asimismo, en la tabla 6 se muestra el peso molecular y la densidad de cada uno de los precursores utilizados, así como de los óxidos deseados.

Tabla 6 Peso molecular y densidad de los precursores y productos involucrados en la síntesis

	<i>PM (g/mol)</i>	<i>Densidad (g/cm³)</i>
<i>TEOS</i>	208.1	0.933
<i>TEP</i>	182.0	1.072
<i>Nitrato Cálcico Hidratado</i>	236.1	1.860
<i>Agua</i>	18.0	1.000
<i>SiO₂</i>	60.1	-
<i>CaO</i>	56.1	-
<i>P₂O₅</i>	142.0	-
<i>HNO₃</i>	63.0	1.380

Tomando como base de cálculo la obtención de 100 g de vidrio, y teniendo en cuenta el porcentaje en peso de cada óxido en el vidrio final (indicado en apartados anteriores), los datos de la tabla 6 y las reacciones de los precursores en medio acuoso, mediante estequiometría es posible obtener los moles necesarios de cada precursor.

En la tabla 7 se muestra la cantidad de precursor necesario para una síntesis de 100 gramos de vidrio bioactivo.

Tabla 7 Porcentaje volumétrico necesario de cada precursor

BG 58S 100 g Vidrio Bioactivo

<i>Óxidos</i>	<i>% en peso (óxidos)</i>	<i>Moles (óxidos)</i>	<i>Moles (precursores)</i>	<i>Masa (g) (precursores)</i>
<i>SiO₂</i>	58	0.97	0.97	200.83
<i>CaO</i>	33	0.59	0.59	138.88
<i>P₂O₅</i>	9	0.06	0.13	23.07
<i>Total</i>			1.68	

Una vez conocidos los moles de cada precursor, se determinó la cantidad necesaria tanto de agua como de catalizador. Partiendo de los moles de TEOS, la cantidad necesaria de agua se obtuvo aplicando una razón R (relación molar agua:TEOS) de 6. Una vez conocida la cantidad necesaria de agua, se determinó la de ácido para obtener una disolución de ácido nítrico en agua con una concentración 0.2 M.

Finalmente, todas las cantidades de precursor, agua y catalizador se recalcularon para obtener un volumen total de 60 ml de solución de precursores, tal y como se muestra en la tabla 8.

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

Destacar que, en todos los cálculos se ha tenido en cuenta la cantidad de agua que aporta tanto el nitrato de calcio como el ácido nítrico, y ésta se ha sustraído de la cantidad de agua calculada.

Tabla 8 Cantidad de cada reactivo para un volumen de disolución de 60 mL

Volumen dis. (mL)	Reactivos (g)				
	Agua	TEOS	TEP	Nitrato calcio	HNO ₃
60	15.04	28.99	3.33	20.05	0.37

Una vez conocida la cantidad de cada reactivo, se llevó a cabo la preparación de la solución de precursores tal y como se detalla a continuación:

1. En un frasco de laboratorio, se preparó la disolución de ácido nítrico en agua a partir de las cantidades indicadas en la tabla 8, mediante agitación magnética.
2. A continuación, se añadió lentamente la cantidad correspondiente de TEOS manteniendo la agitación magnética a 600 rpm. Una vez adicionado todo el precursor, la mezcla se mantuvo en agitación un mínimo de 30 minutos hasta conseguir una solución completamente transparente. Además, durante este tiempo, se cerró el frasco para evitar pérdidas por evaporación, pues la reacción de hidrólisis es fuertemente exotérmica.
3. Seguidamente, se añadió lentamente la cantidad necesaria de TEP manteniendo la agitación magnética a 600 rpm. De igual forma que con el precursor anterior, la solución resultante se mantuvo en agitación durante 30 minutos para asegurar su completa disolución.
4. Finalmente, se adicionó muy poco a poco la cantidad necesaria de nitrato cálcico hidratado, continuando con la agitación magnética a 600 rpm. Sin embargo, tras la total adición de este precursor, la agitación se mantuvo durante 60 minutos para su correcta disolución.

2.2.2. Síntesis de los vidrios bioactivos

Una vez se obtiene la solución de los precursores, el vidrio se ha sintetizado a partir de este material mediante dos rutas diferentes.

La primera vía es mediante el método sol-gel. Tras una revisión bibliográfica acerca de la síntesis de vidrios bioactivos mediante este método, se decidió llevar a cabo las etapas de gelificación, envejecimiento y secado en estufa de secado y esterilización digital DIGITHEAT – TFT de la marca Selecta (Figura 10a), y la etapa final de estabilización del vidrio en horno eléctrico convencional Gero HTF 1800 de Carbolite (Figura 10b). Para las etapas de gelificación y

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

envejecimiento, la solución contenida en el frasco se mantuvo a 37 °C durante 3 días, y posteriormente, para la etapa de secado se mantuvo durante otros 3 días a 70 °C.



Figura 10 a) Estufa usada para las etapas de gelificación, envejecimiento y secado. b) Horno convencional usado para la etapa de estabilización

Una vez terminada la etapa de secado, se obtuvo un gel seco, envejecido y agrietado, el cual se molturó a mano mediante mortero de ágata para obtener un polvo. Finalmente, se procedió con la etapa de estabilización del vidrio, con el fin de introducir el calcio en la red vítrea y eliminar todos los compuestos no deseados resultantes de las etapas anteriores tales como orgánicos, agua y nitratos. Para ello, se introdujo el polvo de gel en el horno eléctrico en el interior de un crisol de porcelana y, mediante una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, se calentó el material desde temperatura ambiente hasta una temperatura determinada, manteniendo a ésta durante 3 horas. Esta temperatura de estabilización se determinó mediante un análisis termogravimétrico (este ensayo se detalla más adelante en este documento) a partir de una pequeña muestra del polvo obtenido tras la molturación.

La segunda vía consistió en utilizar un método alternativo al actual (sol-gel), el cual es objeto de estudio en este documento y se basa en utilizar tecnología microondas. En primer lugar, mediante esta nueva vía se lleva a cabo todas las etapas de gelificación, envejecimiento y secado mediante un equipo digestor por microondas (Figura 11a). Se introduce la solución en un reactor de teflón sellado y se trata a diferentes condiciones como se muestra en la tabla 9. Como se observa en esta tabla, gracias a este equipo es posible calentar la solución usando una potencia muy baja, y las elevadas presiones alcanzadas aceleran todas las reacciones que tienen lugar en el material. De esta forma con un tiempo de permanencia bajo se obtuvo un monolito de gel seco, envejecido y agrietado como en la primera ruta.

Este monolito de gel también se molturó en mortero de ágata y se obtuvo una muestra en forma de polvo. De igual manera que en la ruta anterior, mediante análisis termogravimétrico se determinó la temperatura de estabilización del vidrio. Una vez conocida esta temperatura, se llevó a cabo la última etapa (estabilización) mediante un horno microondas de elaboración propia (Figura 11b). Para tal fin, se introdujo el polvo de gel en el interior de un crisol de alúmina, y el conjunto se calentó hasta la temperatura deseada mediante una velocidad de calentamiento de 60 °C/min. Una vez alcanzada la temperatura objetivo, se mantuvo el material a esta temperatura durante 10 minutos.

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible



Figura 11 a) Horno microondas b) Microondas de elaboración propia usado para la etapa de estabilización

Tabla 9 Parámetros utilizados en el horno microondas

<i>Referencia</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Permanencia (min)</i>	<i>Tiempo subida (min)</i>	<i>Tiempo bajada (min)</i>	<i>Potencia utilizada (W)</i>	<i>Presión máxima alcanzada (bar)</i>
<i>BG58S_MW1</i>	170	40	5' 48" (25 °C/min)	5' 48" (25 °C/min)	100	18
<i>BG58S_MW2</i>	180	40	7' 41" (25 °C/min)	7' 41" (25 °C/min)	100	35

El equipo microondas de elaboración propia visto en la figura 11b es un horno microondas que opera con una frecuencia de 2.45 GHz y posee una cavidad circular mono-modo en la cual se introduce un tubo de cuarzo con una plataforma de alúmina donde son colocadas las muestras a tratar. El uso de estos materiales es debido a su comportamiento transparente frente a las ondas evitando cualquier interferencia sobre la muestra a tratar. Para la lectura de la temperatura, emisividad y transmitancia de la muestra se utiliza un pirómetro, que monitorea en continuo estas propiedades. El diseño del equipo previene fugas de la radiación microondas y evita pérdidas de energía teniendo en cuenta las dimensiones como la posición de cada una de las aperturas del equipo. Los equipos de control de las condiciones de operación del equipo son un ordenador y el pirómetro, a los cuales se les adiciona un sistema de refrigeración de agua con el fin de evitar posibles sobrecalentamientos del equipo. Todo este diseño es realizado por el instituto ITACA-UPV (Instituto de Aplicaciones de las Tecnologías de la Información y de las Comunicaciones Avanzadas) y fabricado para las investigaciones desarrolladas por el departamento de Tecnología de Materiales.

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS VIDRIOS BIOACTIVOS

2.3.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

El análisis termogravimétrico se realiza con el objetivo de conocer elementos, compuestos y mezclas dentro de un material midiendo cambios en sus propiedades fisicoquímicas en función del incremento de la temperatura. Este análisis mide los cambios de peso en función del incremento de la temperatura. Los fenómenos físicos que mide son evaporación, sublimación, adsorción, absorción y desorción mientras que los fenómenos químicos son deshidratación, degradación de óxidos, quimisorción, reacciones de estado sólido con cambio de peso y reacciones solido-gas [26]. Este equipo se compone de una balanza en la cual se recoge la muestra a estudiar y de un horno el cual calienta el gradualmente la muestra midiendo su peso con un intervalo de temperaturas definido.

Para la realización de este ensayo se ha utilizado un analizador termogravimétrico TGA Q50 de la marca TA Instruments como el mostrado en la figura 12. Todos los ensayos se han llevado a cabo en atmosfera de aire, desde 25 °C hasta 700 °C utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min. De esta forma es posible determinar la temperatura de estabilización del vidrio en ambas vías de síntesis descritas en apartados anteriores.

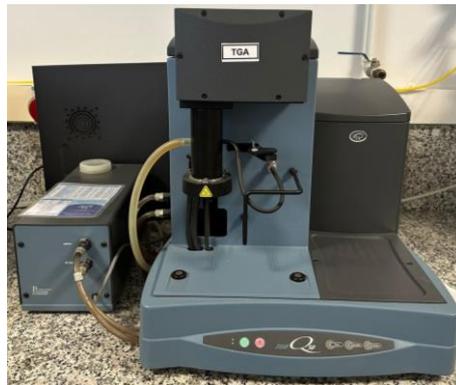


Figura 12 Equipo de análisis termogravimétrico (TGA)

2.3.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es un método de análisis de materiales orgánicos e inorgánicos en una escala desde nanométrica (nm) hasta micrométrica (μm). Los aumentos de este microscopio varían desde los 45x hasta los 300,000x e incluso hasta los 1,000,000x en los modelos más modernos obteniéndose imágenes muy precisas. El equipo consiste en una pistola que emite un haz de electrones en el rango de 100-30,000 electronvoltios, un sistema deflector mediante una bobina y un detector de electrones que permite analizar muestras de hasta 200 mm de diámetro y 80 mm de altura [27].

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

El equipo dispara un haz de electrones el cual interacciona con la muestra y genera señales eléctricas que son detectadas por el equipo y transformadas en imágenes de alta definición. Estas interacciones pueden ser elásticas o inelásticas. La dispersión elástica proviene de la desviación de los electrones incidentes que chocan contra el núcleo atómico. Este tipo de interacción se caracteriza por tener una pérdida energética insignificante. Los electrones dispersados con un ángulo mayor de 90° se llaman electrones retrodispersados los cuales producen una señal útil detectada por el equipo. Las interacciones inelásticas son aquellas en las que el electrón incidente choca con los electrones y átomos de la muestra resultando en un haz de electrones primarios que transfieren una gran cantidad de energía al átomo. La cantidad de energía perdida depende de donde se encuentren excitados los electrones de la muestra (individual o colectivamente) y de la energía de enlace de los electrones al átomo. Como resultado, la excitación de los electrones durante la ionización de los átomos de la muestra produce la generación de electrones secundarios los cuales se definen como aquellos electrones que poseen una energía inferior a 50 eV y son utilizados para mapear o analizar la muestra. Además, a parte de estas señales que son utilizadas para formar la imagen, se producen otras señales cuando se dispara un haz de electrones hacia la muestra tales como emisiones de rayos X, electrones Auger y catodoluminiscencia [28]. En la figura 13 se muestra un ejemplo de las señales que aparecen al impactar un haz de electrones sobre una muestra.

El uso de la microscopía electrónica de barrido (MEB) es con el fin de analizar la morfología que presentan los vidrios bioactivos pudiendo observar los cristales sintetizados, el tamaño que presentan y, principalmente, su morfología.

En este trabajo, se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido Quanta 200FEG de FEI Company mostrado en la figura 14. Las diferentes micrografías de las muestras estudiadas se realizaron bajo una señal de electrones retrodispersados en atmósfera en vacío, utilizando una energía de 20 kV y los aumentos de 100x, 200x y 400x.

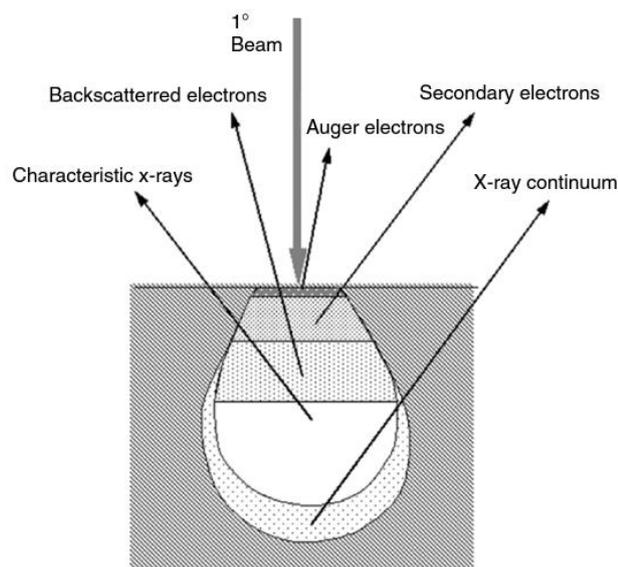


Figura 13 Señales generadas por el impacto de un haz de electrones sobre una muestra [28]

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible



Figura 14 Equipo de MEB/EDX utilizado

2.3.3. MICROANÁLISIS POR DISPERSIÓN DE ENERGÍAS DE RAYOS X (EDX)

El microanálisis por dispersión de energías de rayos X es un equipo que trabaja junto con el MEB para obtener resultados cualitativos y semicuantitativos. Este equipo dispara un haz de electrones que penetra e interactúa bajo la superficie de la muestra. Al llegar los electrones a la muestra se produce una deceleración y una pérdida de energía de estos emitida como fotón. (funcionamiento similar al del MEB). El detector de este equipo mediante la energía recogida puede identificar los elementos presentes en la muestra mediante un espectro de energía. Esto ocurre porque el fotón emitido se convierte en una señal eléctrica que es detectada por el equipo. Con todos estos datos, el equipo crea un mapa de composiciones de la muestra pudiendo conocer los compuestos formados en la misma [27].

En este trabajo, se ha llevado a cabo un microanálisis por dispersión de energías de rayos X para conocer la composición de cada vidrio bioactivo sintetizado. Según la intensidad relativa detectada a una energía determinada se pueden conocer los elementos presentes en el vidrio bioactivo debido a que estos parámetros son característicos de cada elemento.

Para ello se ha utilizado un espectrómetro de rayos X con detector de energía Genesis 7000 SUTW de la marca EDAX acoplado al MEB mostrado en la figura 14. Las muestras estudiadas se realizaron bajo una señal de electrones retrodispersados en atmósfera en vacío, utilizando una energía de 20 kV y 500x aumentos. Se analizó un gran número de partículas y se promedió todos los resultados obtenidos para cada vidrio.

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

2.3.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización no destructiva usada para la caracterización de materiales cristalinos. Esta ofrece información sobre estructuras, fases, orientaciones del cristal y otros parámetros estructurales tales como el tamaño de grano, cristalinidad, saturación y defectos del cristal. Los picos en un espectro de DRX se obtienen mediante una interferencia constructiva de un haz monocromático de rayos X los cuales son generados por un tubo de rayos catódicos que se filtran para producir una radiación monocromática colimada (paralelos entre sí) que inciden directamente sobre la muestra [29]. La interacción de los rayos incidentes con la muestra produce interferencias constructivas cuando se cumple la ley de Bragg,

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (\text{ecuación 3})$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia interplanar y θ es el ángulo de difracción.

Esta ley relaciona la longitud de onda de la radiación electromagnética con el ángulo de difracción y estructura de la celda unidad de una muestra cristalina. La difracción de estos rayos X es detectada y procesada. Mediante el escaneado de la muestra en un rango de ángulos 2θ se obtienen todas las posibles direcciones de difracción de la estructura de la celda unidad de la muestra. La conversión de los puntos de difracción a distancias d permite la identificación de los compuestos debido a que esta es característica de cada compuesto. Esto se realiza mediante la comparación de las distancias d obtenidas de la muestra con las de referencia [29]. En la figura 15 se puede ver el esquema de un difractómetro de rayos X.

El uso de la difracción de rayos X se realiza para verificar la cristalinidad de los vidrios sintetizados. Esto es de gran importancia debido a que los vidrios bioactivos deben ser totalmente amorfos para desarrollar toda su bioactividad.

El equipo utilizado es un difractómetro Theta-theta D8 Advance de Bruker, el cual se muestra en la figura 16. Los diferentes espectros se obtuvieron mediante radiación $\text{Cu K}\alpha$, utilizando una potencia de 30 kV y 40 mA e incidiendo sobre la muestra desde un ángulo de 5° hasta 90° con un paso de 0.02° y una velocidad de 0.5 segundos por paso.

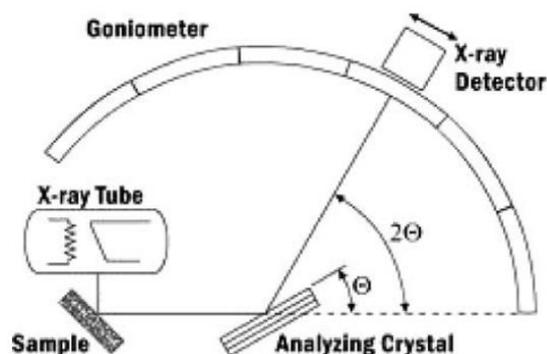


Figura 15 Esquema de un difractómetro de rayos X [29]

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

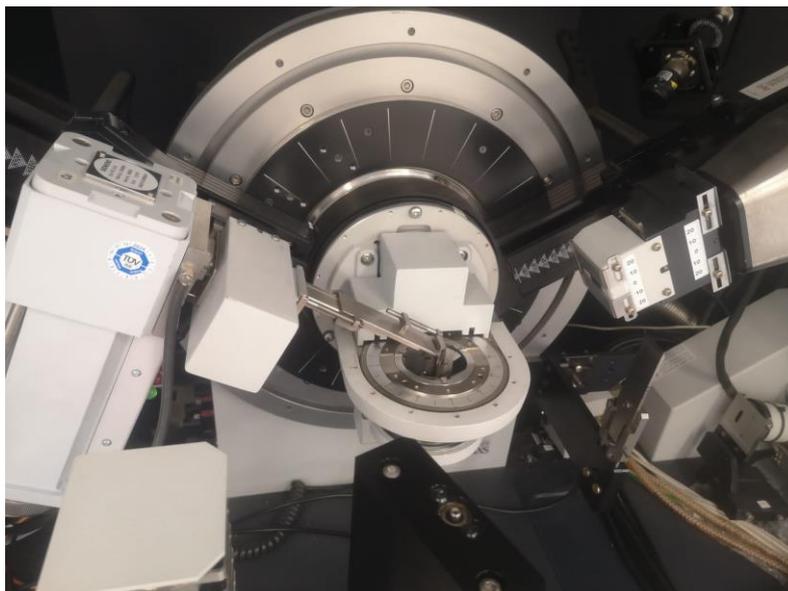


Figura 16 Equipo de DRX utilizado

2.3.5. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA MEDIANTE TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

La espectroscopía infrarroja mediante transformada de Fourier o FTIR analiza compuestos con momentos dipolares mediante la absorción de radiación infrarroja según los grupos funcionales que componen la muestra tales como hidroxilos, nitrilos, aminas, etc. Un espectrograma de radiación infrarroja representa la absorbancia o transmitancia frente a la variación de longitud de onda desde 700 hasta 400000 nm (número de ondas desde 15000 cm^{-1} hasta 25 cm^{-1} respectivamente). Los compuestos al absorber la energía emitida producen la vibración y la inclinación de las moléculas dependiendo de su geometría. El patrón de un espectro de absorción es característico de cada molécula obteniéndose un análisis cuantitativo y cualitativo de la muestra. La frecuencia de absorción de la radiación infrarroja depende las diferentes vibraciones moleculares mientras que la intensidad depende de la efectividad de la energía que es transferida a la molécula, la cual depende del momento dipolar que ocurre durante la vibración molecular, de que cantidad de energía es transmitida y del detector. Todos los compuestos covalentes a excepción de los gases diatómicos como el N_2 , H_2 y el O_2 poseen un espectro de radiación infrarroja característico. En catálisis, el FTIR identifica compuestos en disoluciones complejas, monitoriza la actividad catalítica y establece las fases activas [30].

En este trabajo, el uso de la espectroscopía infrarroja mediante la transformada de Fourier (FTIR) se utiliza para conocer los grupos funcionales presentes en los diferentes vidrios formados. De esta forma es posible conocer no solo los compuestos presentes en el vidrio bioactivo formado sino que también como se relacionan los elementos entre sí.

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

En la figura 17 se muestra un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier FT/IR-6200 (Jasco Inc.) equipado con un ATR Pro ONE con cristal de diamante (Jasco Inc.) utilizado para la obtención de los espectros FTIR. El equipo mide con un rango de número de ondas entre 4,000 y 400 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} , y los espectros se han adquirido en transmitancia.



Figura 17 Equipo FTIR utilizado

2.3.6. ESTUDIO DE LA BIOACTIVIDAD MEDIANTE INMERSIÓN EN FLUIDO BIOLÓGICO SIMULADO (SBF)

El estudio por inmersión en fluido biológico simulado (SBF) es un ensayo in vitro llevado a cabo mediante el uso de una disolución que mimetiza el plasma humano con el objetivo de comprobar la bioactividad del material.

La bioactividad de todos los vidrios sintetizados en este trabajo se ha estudiado mediante el seguimiento del crecimiento de una capa de hidroxiapatita carbonatada o HCA sobre la superficie de las partículas de vidrio tras su inmersión en SBF a diferentes tiempos siguiendo un protocolo estándar [31].

En primer lugar, se ha preparado el SBF conforme describe el profesor Kokubo [32]. Para ello, en un vaso de precipitados de 1 L se ha calentado un volumen aproximado de 700 mL de agua hasta 37 °C. Una vez alcanzada esta temperatura, se han adicionado todos los reactivos mostrados en la tabla 10, siguiendo el orden indicado en esta misma tabla. Los reactivos se han añadido muy poco a poco y uno a uno hasta su completa disolución. Como se observa en la tabla 10, para asegurarse que el SBF se ha preparado adecuadamente, es necesario comprobar el pH del mismo tras adicionar el octavo y noveno reactivo. Una vez alcanzado el pH deseado, se deja enfriar el SBF hasta temperatura ambiente, se añade agua destilada hasta alcanzar un volumen de 1 L y se almacena refrigerado a 5–10 °C hasta su uso.

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

Tabla 10 Reactivos y cantidad para formar 1 litro de SBF

Orden	Reactivo	Cantidad	pH de control
1	NaCl (g)	8.035	-
2	NaHCO ₃ (g)	0.355	-
3	KCl (g)	0.225	-
4	K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O (g)	0.231	-
5	MgCl ₂ ·6H ₂ O (g)	0.311	-
6	HCl 1M (mL)	38.000	-
7	CaCl ₂ ·2H ₂ O (g)	0.386	-
8	Na ₂ SO ₄ (g)	0.072	< 2.00
9	(HOCH ₂) ₃ CNH ₂ (g)	6.118	7.45-7.50

Una vez obtenido el SBF, se procedió a llevar a cabo el ensayo de bioactividad. Por ello, se llevó a cabo la inmersión de 60 mg de polvo de vidrio en 40 mL de SBF en recipientes sellados de polietileno, y estos recipientes se colocaron en estufa a 36.5 ± 0.5 °C. Las cantidades de polvo de vidrio y SBF se determinaron de acuerdo con la proporción de 1.5 mg de vidrio por mL de SBF establecida en el protocolo seguido [31]. Se estudiaron diferentes tiempos de inmersión, es decir, 1, 4 y 7 días, y para cada tiempo de inmersión, se probaron dos alícuotas diferentes de cada polvo de vidrio. Además, en la estufa se incluyó un recipiente que contenía solo SBF como control.

Trascurrido cada tiempo de inmersión, se midió el pH del SBF, se retiró la muestra de polvo, se limpió con abundante agua destilada y se secó en estufa a 80 °C hasta su caracterización utilizando los equipos de MEB y EDX. Mediante el equipo MEB se comprobó si las muestras sufrieron cambios morfológicos o de tamaño mientras que con el equipo EDX se verificó si la composición superficial de la muestra después del análisis había variado. Puesto que en ambos casos se analiza la superficie de las partículas, se trabaja en todo momento con la señal de electrones secundarios, para la toma de micrografías se utiliza atmosfera a vacío y 5 kV, mientras que para los análisis por EDX la energía se incrementa a 20 kV. Asimismo, previamente a la caracterización, las diferentes muestras de polvo se metalizaron con carbono para hacerlas conductoras.

CAPÍTULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para realizar un buen análisis de los resultados obtenidos, se ha optado por dividir este capítulo en tres apartados. Un primer apartado correspondiente a la caracterización del polvo de gel obtenido en cada ruta de síntesis previamente a la etapa de estabilización, es decir, el polvo resultante de la molturación en mortero del material obtenido tras las etapas de gelificación, envejecimiento y secado tanto en estufa como en equipo digestor microondas. Posteriormente, un segundo apartado correspondiente a la caracterización de los diferentes vidrios tras la estabilización tanto en horno convencional como en horno microondas. Por último, se realiza un tercer apartado donde se evalúa la bioactividad de cada vidrio mediante inmersión en fluido biológico simulado (SBF).

3.1. RESULTADOS ANTES DE LA CALCINACIÓN

3.1.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

En la figura 18 se muestra un gráfico de los tres vidrios bioactivos según su derivada en peso (%/°C) frente a la temperatura (°C) mientras que en la tabla 11 se puede observar las distintas pérdidas de peso del material debido a los procesos físicos y químicos que experimenta.

Para comprobar la correcta síntesis se compara los datos obtenidos con la muestra BG58S_ORIGINAL con el TGA de la síntesis del vidrio bioactivo 58S mediante método sol-gel realizado por Sara Cañaverál [33]. Los resultados obtenidos en este trabajo son análogos a los obtenidos para el BG58S_ORIGINAL, pues en ambos casos se obtienen tres regiones muy bien definidas por pérdida de peso. La primera región abarca el rango de temperaturas desde 50 °C hasta 150 °C, donde se produce la eliminación del agua adsorbida físicamente de la humedad ambiente. La segunda región se encuadra entre 150 °C y 350 °C, donde se produce la eliminación de agua y etanol adsorbidos químicamente, residuales de los procesos de gelificación y envejecimiento. Por último, una tercera región, desde 450 °C hasta 600 °C, que se corresponde con la eliminación de nitratos residuales en la muestra.

Una vez corroborado que los resultados obtenidos para el vidrio original concuerdan con lo que se obtiene en bibliografía, este vidrio se utiliza como referencia para comparar con las muestras de los vidrios bioactivos sintetizadas utilizando un horno microondas.

En primer lugar, comparando las curvas de la figura 18 se aprecia que los 3 materiales sintetizados, previamente a la etapa de estabilización, muestran pérdidas de peso en las mismas regiones de temperatura. Comparando la gráfica y los datos obtenidos del BG58S_ORIGINAL en la figura 18 y la tabla 11 con los obtenidos del BG58S_MW1 y BG58S_MW2 se puede observar que tanto en el BG58S_MW1 como en el BG58S_MW2 tienen una temperatura pico de la primera región algo menor que el BG58S_ORIGINAL y una derivada en peso en ese punto muy superior frente al BG58S_ORIGINAL. En el caso del BG58S_MW1 es del 143% y en el caso del BG58S_MW2 es del 114%. En cuanto a la pérdida de peso observada en la primera región en la tabla 11, se puede ver que la pérdida de peso entre el BG58S_ORIGINAL y el BG58S_MW2 es muy parecida mientras que la del

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

BG58S_MW1 es del 5% más. Esto puede ser debido a que este vidrio bioactivo absorbe mayor humedad presente en el ambiente. En la segunda región se observa que el pico de temperatura del BG58S_ORIGINAL es inferior al de los otros dos vidrios y con una derivada en peso del 150% superior al del BG58S_MW1 y BG58S_MW2 en su temperatura pico. También, comparando los datos de la tabla 11, se puede observar un mayor porcentaje de pérdida en peso significando que el BG58S_ORIGINAL tiene un mayor contenido de agua y etanol residuales de la síntesis comparado con los otros dos vidrios. En el rango de los 350°C-450°C se produce la evaporación de orgánicos únicamente en el BG58S_MW2. Esto podría ser debido a que este vidrio al ser sintetizado a mayor presión, provoca la reacción del etanol con nitratos formando orgánicos con base nitrógeno. En la tercera región se observa que el BG58S_ORIGINAL tiene una temperatura pico superior al de los otros dos vidrios y una derivada en peso en esa temperatura similar entre los tres vidrios. Observando la tabla 11 se puede ver que el BG58S_ORIGINAL y el BG58S_MW1 tienen una mayor evaporación de nitratos que el BG58S_MW2. Esto es debido a que al reaccionar etanol con nitratos disminuye la cantidad de éstos en la muestra. Por último, el peso restante de todos los vidrios bioactivos es de alrededor del 45% coincidiendo con los datos de la bibliografía [33].

En cualquiera de los 3 casos se observa que a partir de 600 °C no se produce ninguna pérdida de peso y la curva se mantiene constante, por lo que se ha escogido esta temperatura para llevar a cabo la etapa de estabilización tanto en horno convencional como en horno microondas.

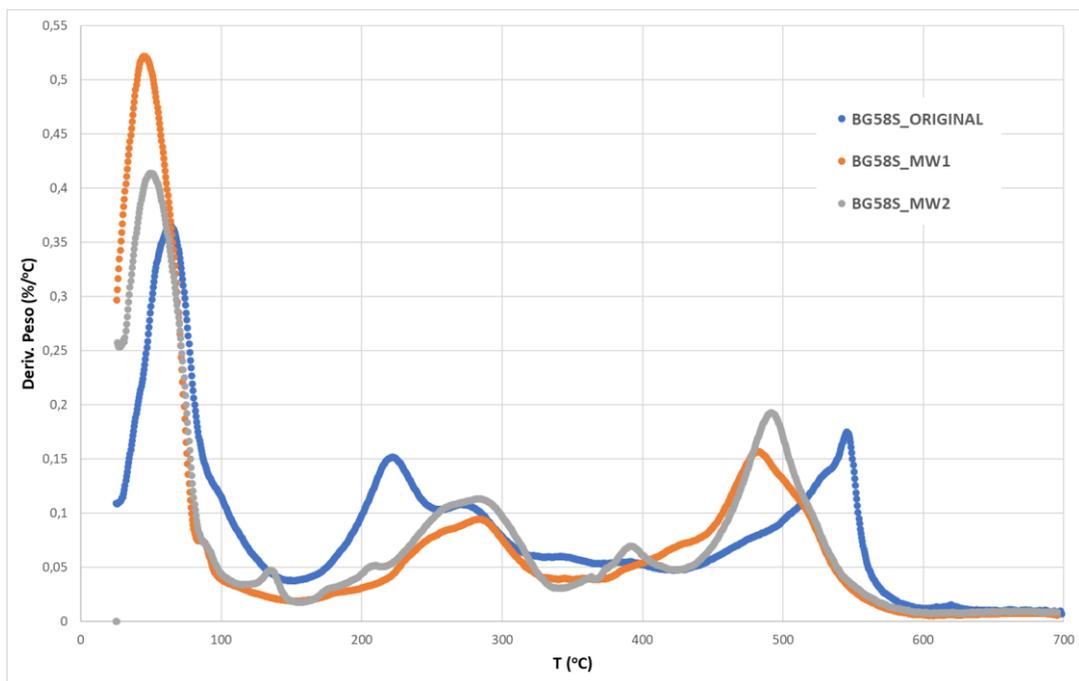


Figura 18 TGA de los tres vidrios bioactivos

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

Tabla 11 Evaporación de compuestos en el TGA

	25 - 150 °C (agua y etanol)	350 - 450 °C (orgánicos)	450 - 600 °C (nitratos)	Resto
<i>Referencia</i>	Perd. Peso (%)	Perd. Peso (%)	Perd. Peso (%)	Perd. Peso (%)
<i>BG58S_ORIGINAL</i>	20.4	-	17.4	44.2
<i>BG58S_MW1</i>	25.4	-	16.8	46.8
<i>BG58S_MW2</i>	20,8	4,2	13,2	48,8

3.1.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

En la figura 19 se observan espectros de rayos X que relacionan la intensidad frente al ángulo de incidencia 2θ ($^{\circ}$) correspondientes a los tres vidrios bioactivos estudiados.

Mediante la comparación del espectro de rayos X del BG58S_ORIGINAL con el espectro de rayos X obtenido por A. Balamurugan [34] se puede verificar si el vidrio bioactivo sintetizado es correcto desde el punto de vista de la difracción de rayos X. En ambos gráficos (el del BG58S_ORIGINAL en la figura 19 y el de A. Balamurugan) se observa un espectro sin ningún pico definido, por lo que se corresponde a una estructura totalmente amorfa.

En la figura 19 se observa que los espectros de los vidrios bioactivos BG58S_MW1 y BG58S_MW2 son casi amorfos debido a la aparición de varios picos a lo largo del espectro, los cuales se corresponden a especies orgánicas con base de nitrógeno. Como se ha comentado en el apartado anterior, la presión alcanzada en el reactor fomenta la reacción entre nitratos y etanol, dando lugar a estas nuevas especies. Entre los compuestos formados, cabe destacar la tetraciclina y la hidrofuramida siendo responsables de la coloración de los polvos obtenidos, tal y como se muestra en la figura 20. Por otro lado se observa que los picos presentes en el espectro del BG58S_MW2 son más intensos que los presentes en el BG58S_MW1. Sabiendo que la principal diferencia de la síntesis de ambos vidrios es la síntesis a una mayor presión, se puede llegar a la conclusión de que a mayor presión se obtiene una mayor cantidad de compuestos orgánicos con base nitrógeno, corroborando así la suposición realizada en el apartado anterior (TGA).

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

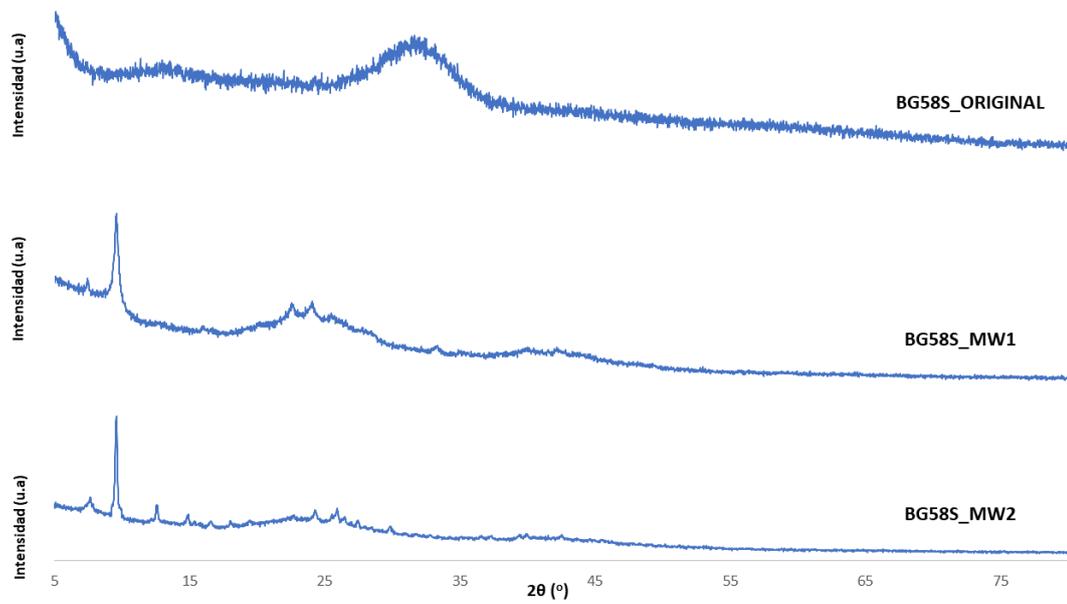


Figura 19 DRX de los tres vidrios bioactivos



Figura 20 Color de los vidrios bioactivos sintetizados

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

3.2. RESULTADOS TRAS LA ESTABILIZACIÓN DEL VIDRIO

3.2.1. MICROANÁLISIS POR DISPERSIÓN DE ENERGÍAS DE RAYOS X (EDX)

En las figuras 21, 22 y 23 se muestra un ejemplo de espectro correspondiente a cada uno de los tres vidrios sintetizados en los que se relaciona la intensidad relativa (respecto del silicio) frente a la energía (keV). En los tres espectros se puede observar la presencia de picos de oxígeno, silicio, fósforo y calcio, correspondientes a los elementos deseados.

En base a esta técnica ha sido posible determinar la composición elemental de los tres polvos de vidrio sintetizados. Los datos obtenidos se muestran en la tabla 12, incluyendo a modo comparativo los valores de la composición nominal.

Se puede observar que los vidrios bioactivos BG58S_MW1 y BG58S_MW2 presentan una desviación mucho menor que el BG58S_ORIGINAL dando a entender una mayor homogeneidad en la composición del vidrio sintetizado, siendo vidrios mucho más cercanos al nominal. Asimismo, en los tres casos se observa una diferencia de más de 1% en el contenido de fósforo, pudiendo ser debido a su alta volatilidad. A pesar de esto, los tres vidrios bioactivos poseen una composición similar a la nominal significando que, desde el punto de vista de la composición, la síntesis ha sido correcta.

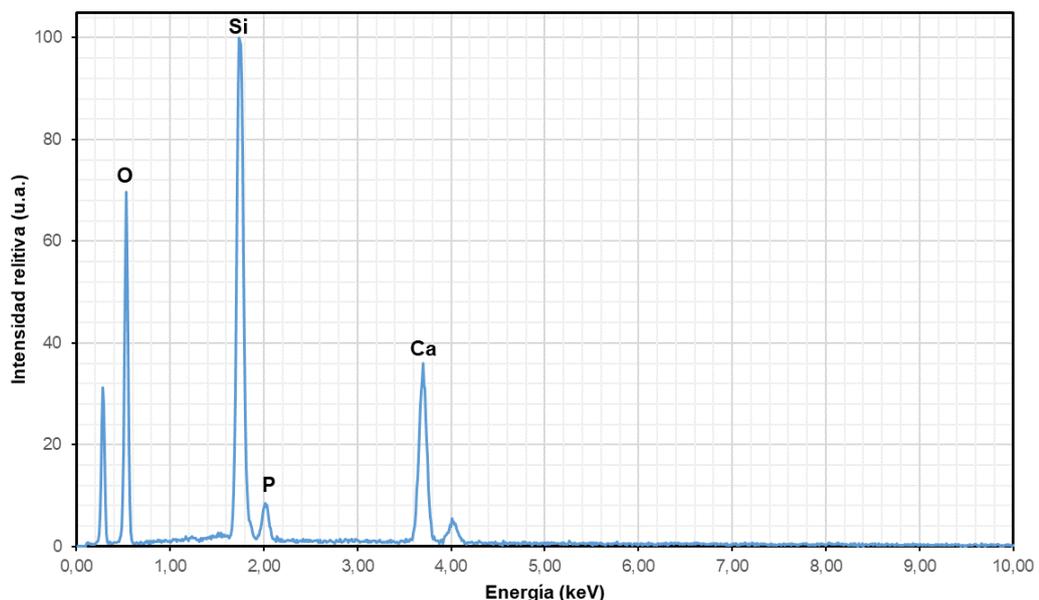


Figura 21 EDX del BG58S_ORIGINAL

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

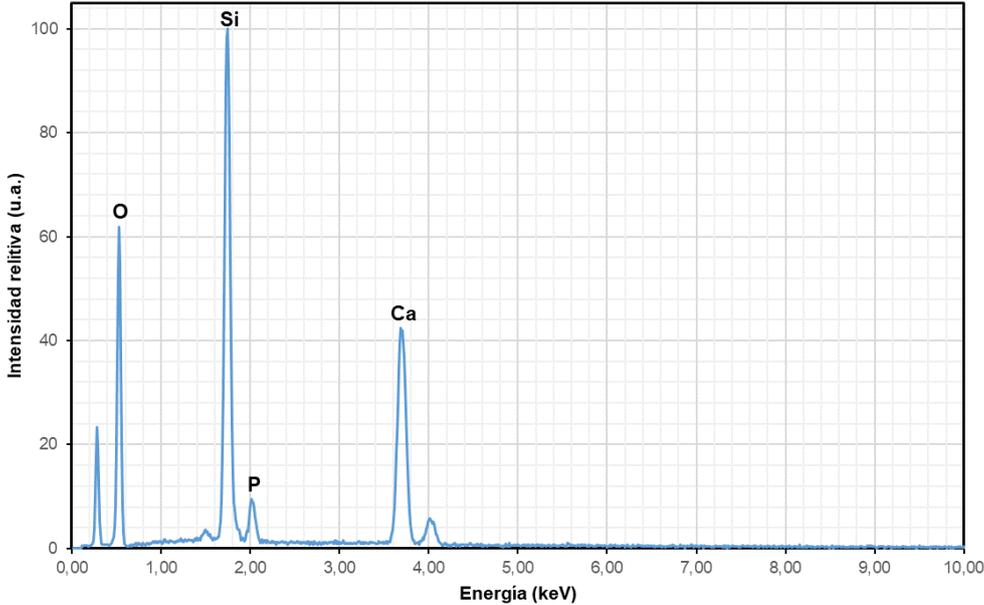


Figura 22 EDX del BG58S_MW1

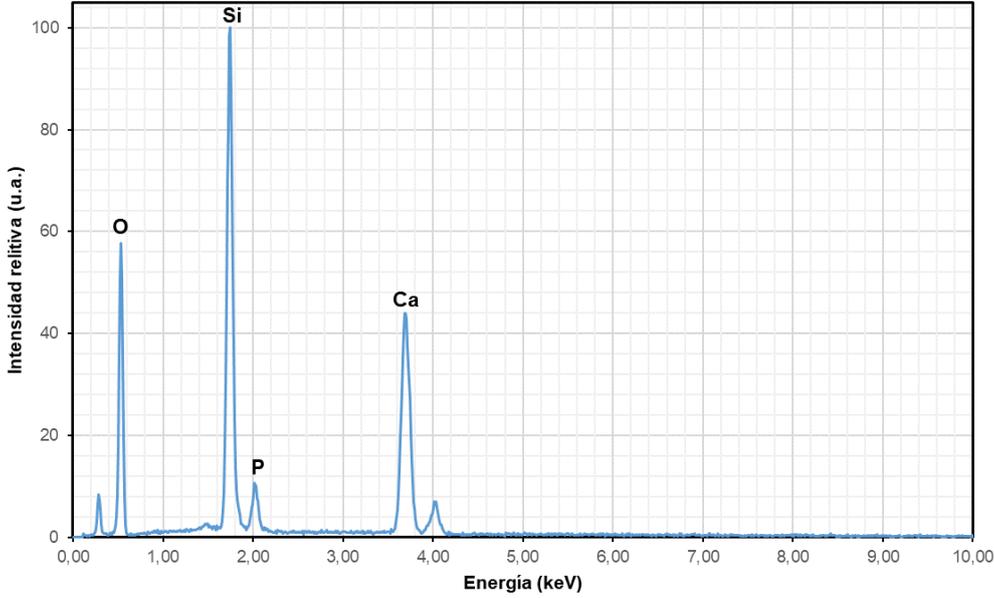


Figura 23 EDX del BG58S_MW2

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

Tabla 12 Composición de cada vidrio bioactivo

	BG58S NOMINAL	BG58S_ORIGINAL	BG58S_MW1	BG58S_MW2
	Peso (%)	Peso (%)	Peso (%)	Peso (%)
<i>Si</i>	27.11	28.52 ± 1.94	27.23 ± 0.45	26.76 ± 0.77
<i>Ca</i>	23.58	22.43 ± 1.97	22.77 ± 0.36	23.32 ± 0.62
<i>P</i>	3.93	2.82 ± 0.19	2.86 ± 0.14	2.72 ± 0.14

3.2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

En la figura 24 se muestran micrografías de los tres vidrios sintetizados con una escala de 300 μm con el fin de que las comparaciones entre distintos vidrios sean equivalentes. Analizando las imágenes se puede observar que todos los vidrios presentan una morfología angulosa característica de un vidrio molturado. El tamaño de grano no se puede comparar entre un vidrio y otro debido a que su molturación ha sido manual mediante el uso de un mortero de ágata. Aun así, se aprecia que los tamaños de partículas no difieren demasiado entre los 3 vidrios. Comparando los tres vidrios bioactivos se puede observar que en el BG58S_ORIGINAL se han obtenido partículas muy bien definidas, lisas y compactas debido a la apariencia maciza observable mientras que en el BG58S_MW1 y en el BG58S_MW2 se pueden observar partículas más rugosas y porosas creando una mayor superficie específica del vidrio bioactivo. Esto puede ser debido tal y como se vio anteriormente en este documento en la tabla 11, el BG58S_MW2 es el vidrio bioactivo que presenta mayor pérdida de peso siendo a su vez el que mayor porosidad presenta. Por lo tanto, el uso de una mayor presión para la síntesis provoca una mayor porosidad del vidrio bioactivo que a su vez muestra una mayor superficie específica. Con relación a la diferencia superficial entre el vidrio sintetizado mediante el uso de un horno convencional y los vidrios bioactivos sintetizados mediante el uso de un horno microondas puede ser debida a la velocidad de síntesis de este último método.

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

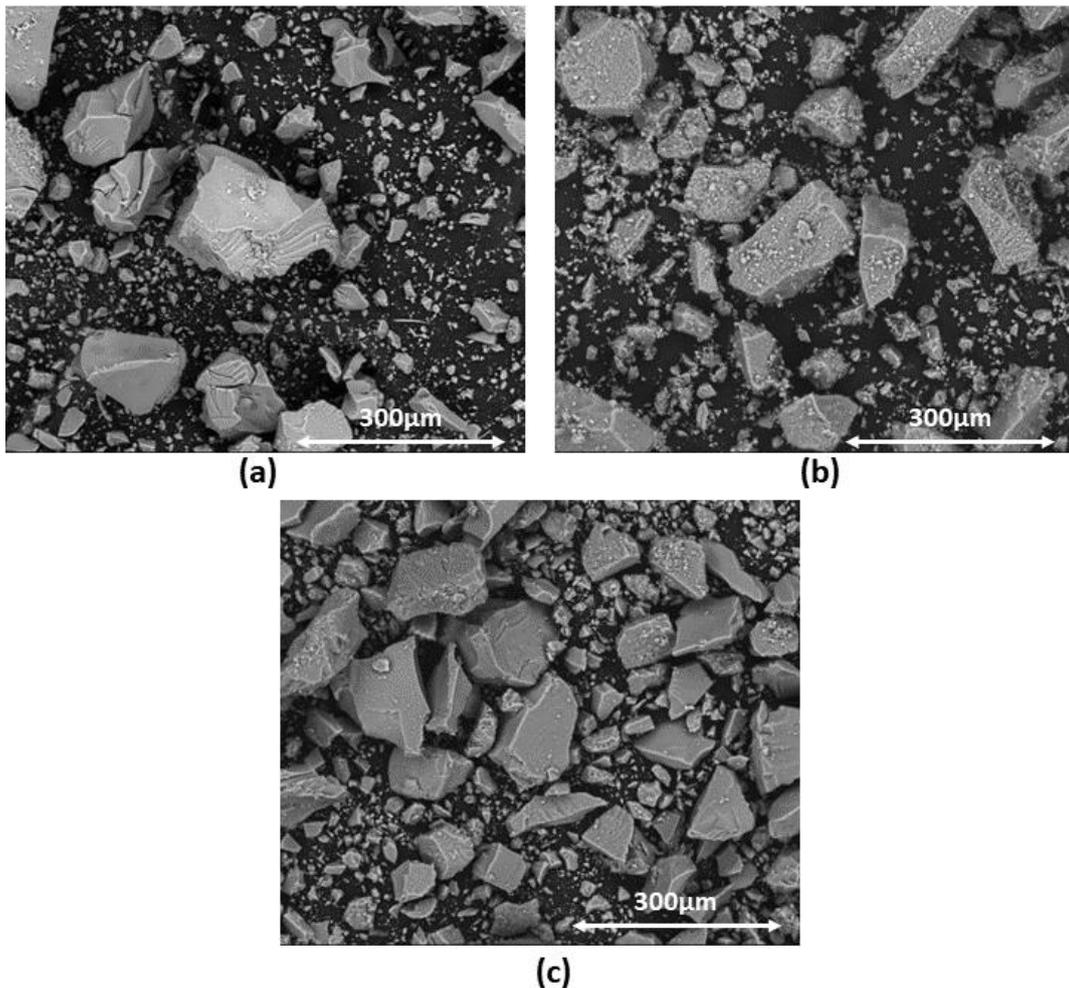


Figura 24 Micrografías de los polvos sintetizados. a) BG58S_ORIGINAL b) BG58S_MW1 c) BG58S_MW2

3.2.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA MEDIANTE TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

En la figura 25 se muestran los gráficos correspondientes a los tres vidrios bioactivos en los que se relaciona el número de ondas (cm^{-1}) frente a la transmitancia (u.a.). El equipo mide la longitud de onda entre 400 y 4000 cm^{-1} , pero en este caso se han eliminado los datos de longitud de onda entre 1400 y 4000 cm^{-1} debido a que en esta parte solo se muestra ruido y no hay ningún enlace dejando solo la parte de la gráfica en la que aparece información relevante.

Comparando el gráfico obtenido del BG58S_ORIGINAL de la figura 25 con el gráfico FTIR de la síntesis del vidrio bioactivo 58S obtenido por Amirhossein Moghanian [35] se puede verificar que el vidrio sintetizado desde el punto de vista del FTIR es correcto.

En ambas figuras se muestra un pico a 470 cm^{-1} haciendo referencia a la vibración de flexión (bending vibration) del enlace Si-O-Si. A 560 y 600 cm^{-1} se muestran unos picos correspondientes a la vibración asimétrica de flexión del P-O. Los picos a 790 y 850 cm^{-1} corresponden a la unión

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

simétrica del Si-O mientras que los picos a 1000 y 1150 cm^{-1} corresponden a la unión simétrica y asimétrica del Si-O-Si respectivamente.

Por último, a 1200 cm^{-1} hay un pico correspondiente al Si-O-Ca simétrico y antisimétrico. Este último pico no aparece en el FTIR obtenido por A. Moghanian, pero debido a la obtención del resto de picos al mismo número de ondas y con la misma transmitancia, se puede asegurar que el vidrio BG58S_ORIGINAL ha sido correctamente sintetizado desde el punto de vista del FTIR.

Comparando el vidrio bioactivo BG58S_ORIGINAL frente a los vidrios bioactivos sintetizados mediante un horno microondas se observa que ambos vidrios muestran espectros completamente análogos, donde todos presentan los mismos picos de intensidad, significando que los tres vidrios bioactivos se han sintetizado de forma correcta respecto al FTIR.

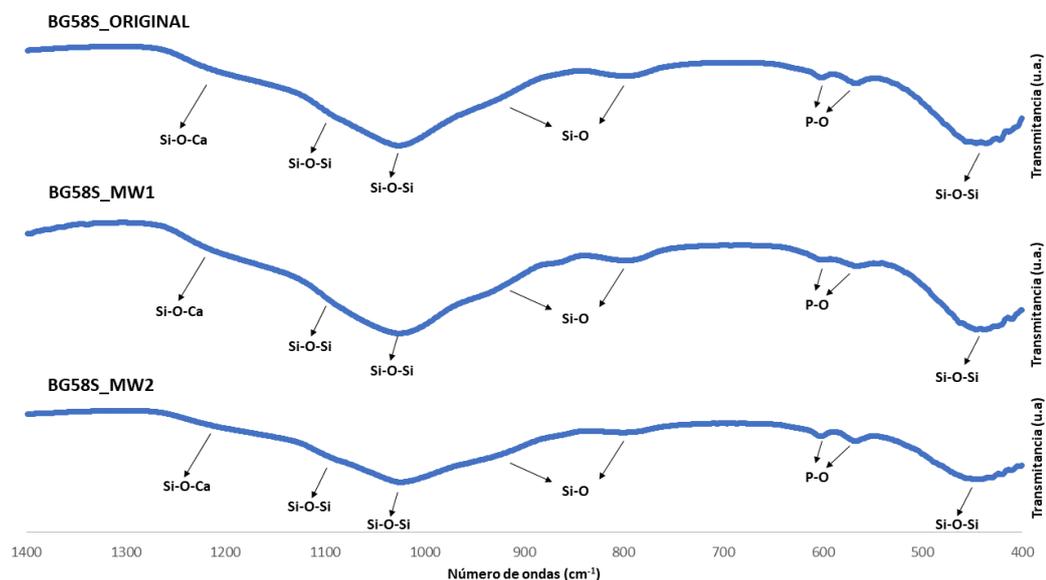


Figura 25 FTIR de los tres vidrios bioactivos

3.2.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

En la figura 26 se muestran las gráficas en las que se representa la intensidad frente al ángulo de incidencia (2θ) de cada uno de los vidrios sintetizados.

Tras observar los diferentes espectros de rayos X y compararlos con los de la figura 19 (apartado 3.1.2.) se comprueba que, mediante el tratamiento de estabilización realizado en el horno convencional, el vidrio obtenido desarrolla una cristalización mínima. La fase desarrollada se corresponde a renanita "XRD pattern indicates the presence of the crystalline phase of dicalcium silicate (Ca_2SiO_4 , CS1) at a remarkable percentage" (O.M.Goudori, 2008, p. 2) [36] y su formación puede estar debida a un tiempo excesivo de permanencia a máxima temperatura (3 horas a 600 $^\circ\text{C}$). Por el contrario, tras la estabilización mediante microondas, los vidrios resultantes son completamente amorfos. Por lo que puede corroborarse que todas las fases orgánicas resultantes de la elevada presión de la primera etapa del proceso de síntesis han sido eliminadas totalmente.

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

De hecho, mediante observación visual el polvo resultante tiene una tonalidad totalmente blanca (Figura 27).

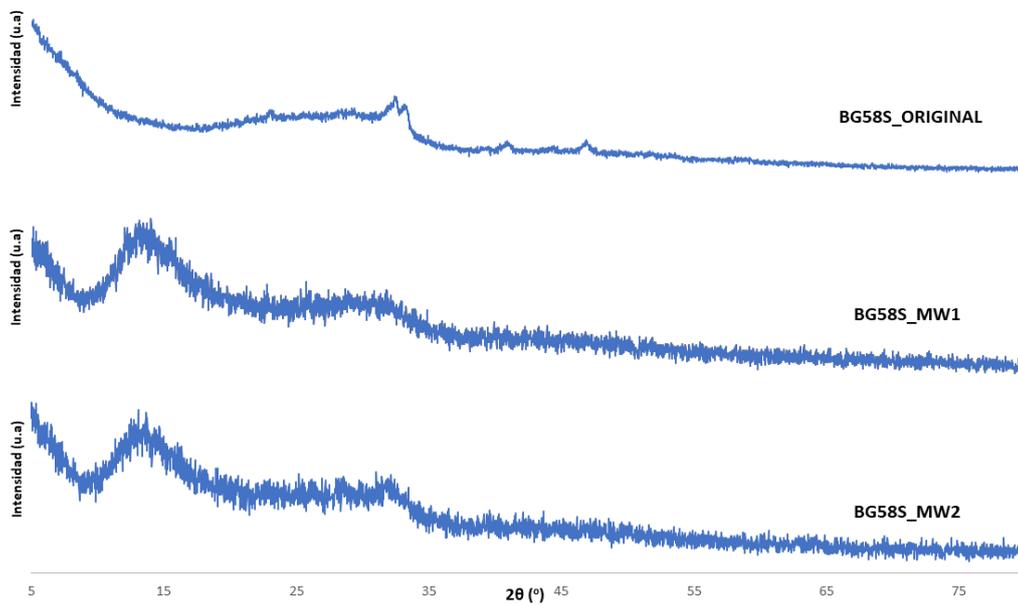


Figura 26 DRX de los tres vidrios bioactivos después de la calcinación



Figura 27 Color de los tres vidrios bioactivos antes y después de la calcinación

3.3. ESTUDIO DE LA BIOACTIVIDAD DE LOS VIDRIOS OBTENIDOS

En la figura 28 se muestra la evolución del pH del SBF con cada vidrio para 0, 1, 4 y 7 días.

A priori, los 3 vidrios estudiados muestran un incremento del pH del medio conforme aumenta el tiempo de incubación, lo que corrobora el intercambio de iones entre el medio y el vidrio. Sin embargo, los vidrios sintetizados por microondas presentan un aumento de pH mayor que el vidrio sintetizado por el método convencional. Esto es debido a que estos vidrios (microondas) tienen una mayor superficie específica y mayor habilidad de reacción tal y como se ha comentado anteriormente en la caracterización MEB. Por otro lado, el menor aumento de pH del vidrio BG58S_ORIGINAL también puede estar debida a la presencia de fases cristalinas (renanita), tal y como se ha visto anteriormente en la caracterización DRX, lo que afecta de manera negativa sobre esta propiedad.

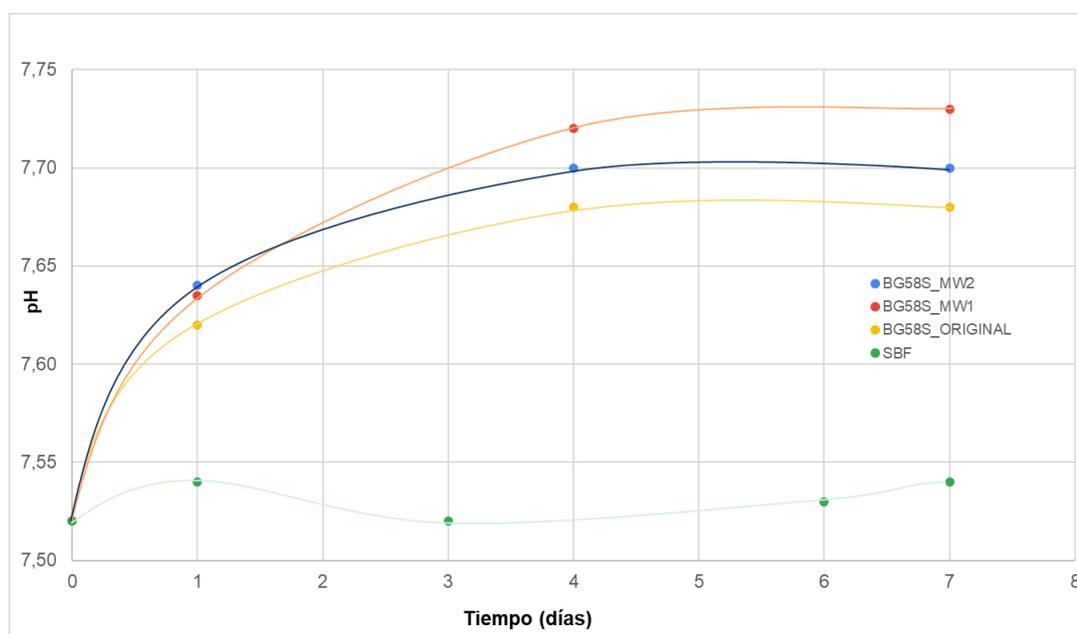


Figura 28 Evolución del pH en contacto con cada uno de los vidrios bioactivos sintetizados

En la figura 29 y 30 se representan las micrografías correspondientes a los días 0, 1, 4 y 7 para los tres vidrios bioactivos. En todos ellos se puede observar un crecimiento de las aglomeraciones de cristales alrededor del vidrio bioactivo según avanzan los días en los que se encuentra el vidrio bioactivo en contacto con la disolución de SBF. Estas aglomeraciones son cristales de hidroxiapatita carbonatada (HCA) que se forma en el exterior del vidrio bioactivo resultado de la interacción de estos con el SBF. Estos resultados concuerdan con lo visto anteriormente respecto al pH del medio para cada tiempo de incubación. Por lo que se corrobora la bioactividad de estos vidrios.

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

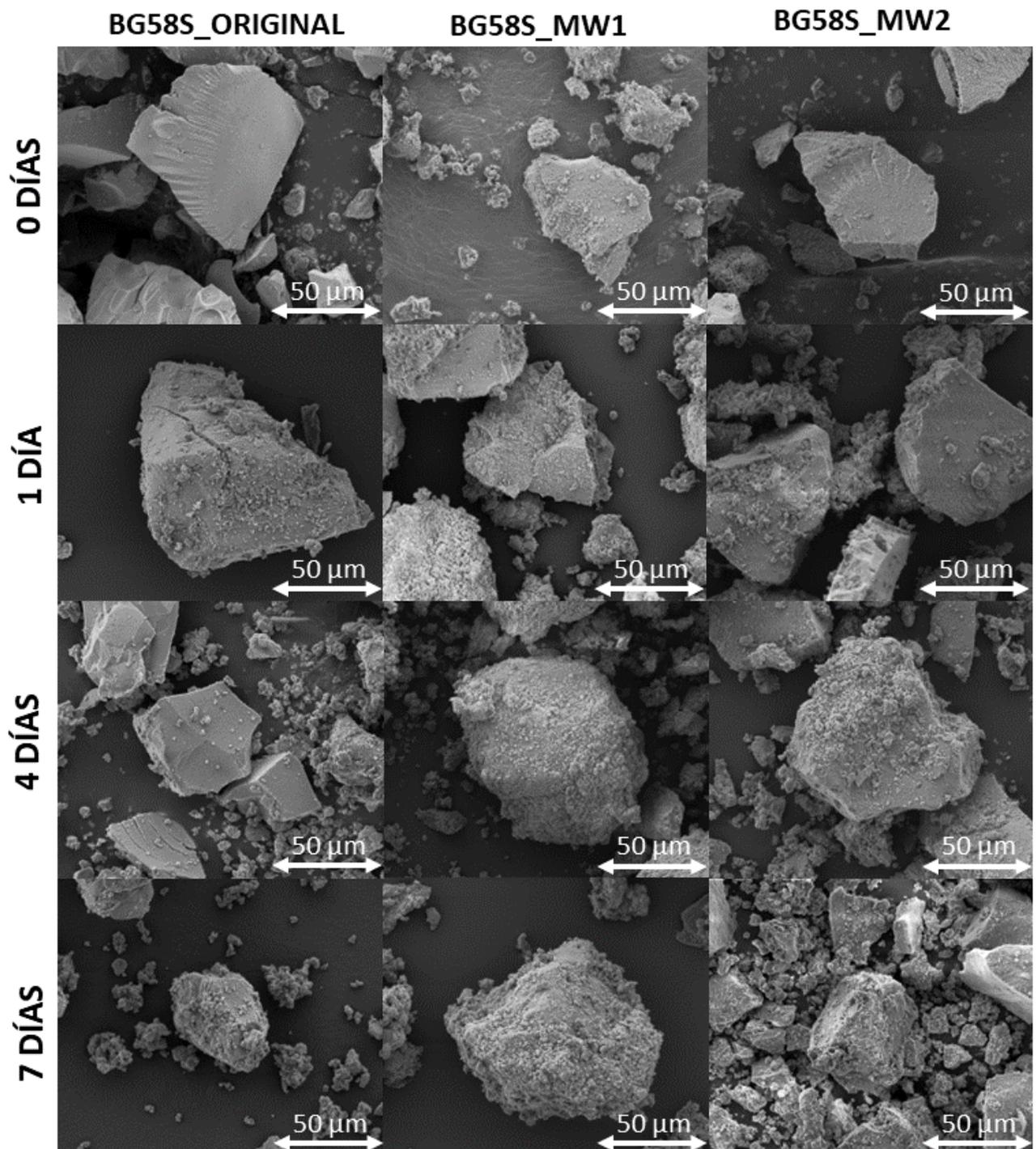


Figura 29 MEB de los tres vidrios bioactivos después de haber estado sumergidos en el SBF durante 0, 1, 4 y 7 días

Finalmente, en las figuras 31 y 32 se muestran los EDX correspondientes a los tres vidrios bioactivos después de ser sumergidos en el fluido biológico simulado (SBF) durante 0, 1, 4 y 7 días. Los EDX están normalizados, en cuanto a intensidad, respecto al silicio.

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

De acuerdo con los resultados vistos a lo largo de este apartado, se puede apreciar una disminución en la señal del pico de calcio tras 1 día de inmersión. Esto es apreciable en los tres vidrios y es debido al intercambio iónico entre el material y el SBF. A partir de este tiempo de inmersión, se aprecia como la intensidad de los picos tanto de fósforo como de calcio aumentan conforme se incrementa el tiempo de exposición del vidrio al SBF, debido a la formación de la capa de hidroxiapatita.

Comparando entre los vidrios, se observa como la intensidad de los picos de calcio y fósforo, tras 7 días de exposición, es un poco menor en el caso del vidrio original, pues como se ha comentado anteriormente y se recoge en la bibliografía, la presencia de fases cristalinas reduce la bioactividad de este tipo de vidrios.

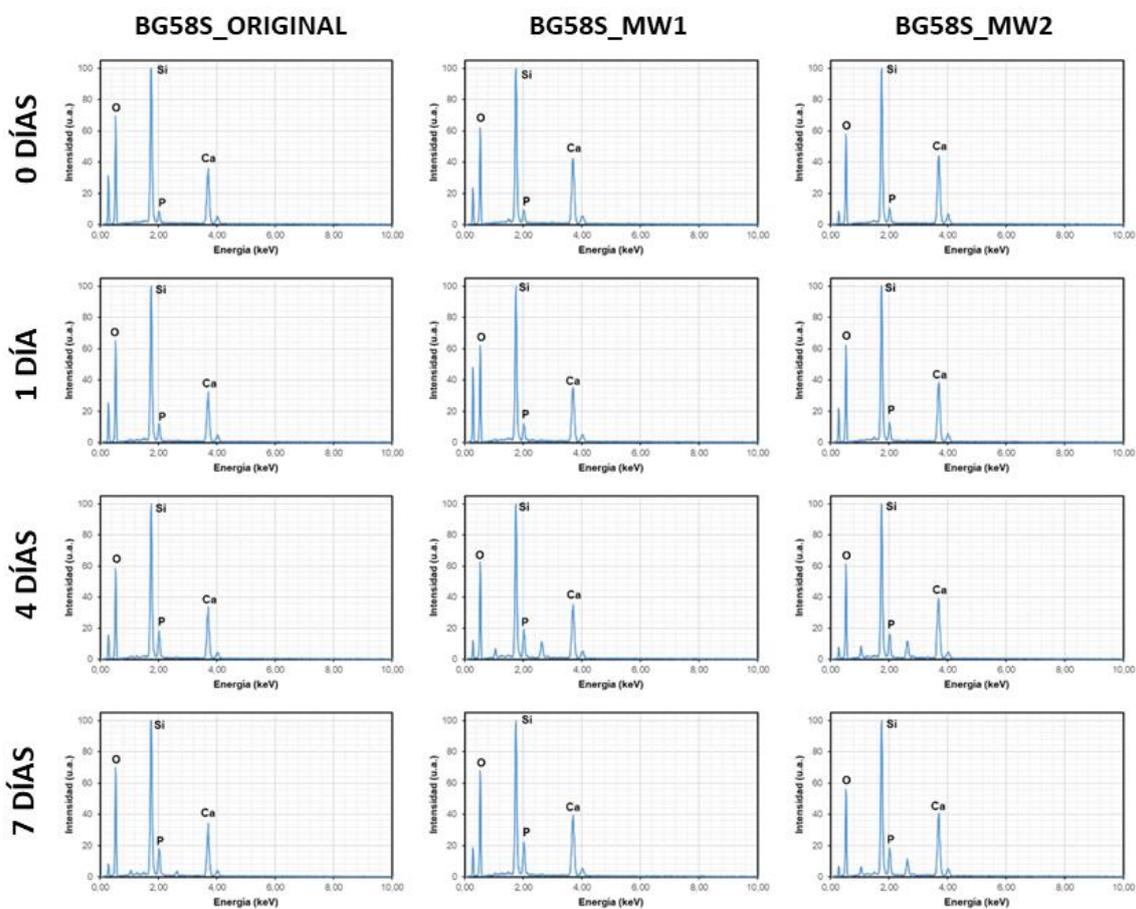


Figura 30 EDX de los tres vidrios bioactivos después de haber sido sumergidos durante 0, 1, 4 y 7 días

En resumen, todos los vidrios sintetizados muestran una buena bioactividad tras su inmersión en SBF. Sin embargo, con los resultados obtenidos es difícil determinar si el método de síntesis basado en tecnología microondas proporciona vidrios más bioactivos que el método original, pues el vidrio original obtenido en este trabajo no es completamente amorfo. Por el contrario, si se puede afirmar que este nuevo método propuesto resulta en vidrios con gran bioactividad.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

Tras el estudio realizado en este Trabajo de Fin de Máster se puede confirmar que la síntesis de vidrios bioactivos 58S mediante el uso de microondas muestra:

- Mediante la caracterización EDX una composición prácticamente similar a la real.
- Mediante la caracterización SEM una partícula con una superficie específica mayor debido a su aspecto rugoso.
- Mediante la caracterización FTIR una correcta formación de los enlaces presentes en el vidrio bioactivo.
- Mediante la caracterización DRX una estructura amorfa sin ninguna fase cristalina.
- Mediante el análisis del SBF una buena bioactividad del vidrio sintetizado.

Además de todas estas mejoras en la síntesis del vidrio, se reduce el tiempo de síntesis de 6 días a unas pocas horas utilizando un método más sostenible el cual consume menos energía.

Según lo argumentado anteriormente, se concluye con la mejora del método de síntesis sol-gel para la síntesis de vidrios bioactivos reduciendo significativamente tanto el tiempo de síntesis como la energía utilizada

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

CAPÍTULO 5. TRABAJO FUTURO

Tras estudiar la posibilidad de obtener vidrio bioactivo 58S a partir de soluciones de precursores mediante una nueva ruta que se basa en el empleo de tecnología microondas, y una vez corroborado que es posible utilizar este método de síntesis, está previsto abordar dos líneas de investigación a partir del trabajo desarrollado en esta memoria.

Una primera línea donde, durante la etapa de estabilización del vidrio, se estudiará el efecto de modificar el tiempo de permanencia del material en el horno microondas sobre las propiedades del vidrio resultante.

Una segunda línea donde se utilizarán nuevos reactivos (acetatos y soles coloidales), nuevas composiciones de vidrio bioactivo y la inclusión de elementos metálicos dopantes en las diferentes composiciones.

CAPÍTULO 6. PRESUPUESTO

El presupuesto se divide en dos bloques: el presupuesto parcial y el total. El presupuesto parcial se divide en varios presupuestos según el ámbito a presupuestar, mientras que el presupuesto total es la suma de cada uno de los ámbitos del presupuesto parcial mostrando el presupuesto final del proyecto.

6.1. PRESUPUESTO PARCIAL

El presupuesto parcial de este Trabajo de Fin de Máster de investigación sobre la síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible se ha realizado teniendo en cuenta las siguientes objeciones.

El presupuesto parcial se divide según distintos ámbitos: reactivos, equipos, materiales de laboratorio, consumos e ingeniería. Dentro de cada ámbito se han tenido en cuenta tanto recursos de uso específico para el proyecto como recursos de uso prolongado. Cada ámbito está compuesto por un identificador del recurso, descripción, precio unitario, unidad utilizada, cantidad necesaria e importe final.

Para presupuestar el uso de los equipos de síntesis y caracterización se toma el precio del equipo nuevo (p_E), el tiempo de amortización de un equipo (t_{al}) el cual por norma general es de 10 años y el tiempo de uso del equipo para la realización del trabajo (t_U). Es por ello que, para realizar una estimación del coste de uso de cada uno de los equipos, se emplea la siguiente ecuación:

$$Coste (\text{€}) = \frac{p_E}{t_A} \cdot t_U \text{ (ecuación 4)}$$

Para calcular el consumo energético de los distintos equipos utilizados, se utilizará el Precio Voluntario por el Pequeño Consumidor (PVPC) aplicado por el Gobierno de España. La empresa ESIOS publica los precios de cada hora de la red eléctrica en €/kWh proporcionados por el gobierno. El coste medio de la red eléctrica del año 2023 es de 0.15015 €/kWh.

En el ámbito de la ingeniería se tiene en cuenta la mano de obra de cada una de las personas involucradas en el proyecto. Para el tutor y cotutor del proyecto se estima un salario de un ingeniero químico director de proyectos, de 50€/h, mientras que para el estudiante se ha estimado un presupuesto concorde a un ingeniero químico en prácticas resultando en 15€/h. Se ha de recalcar que el tutor y cotutor del proyecto supervisan en todo momento el proyecto y realizan un seguimiento exhaustivo, tomando las directrices del mismo como en la corrección de la redacción del documento final, mostrándose con gran disponibilidad y atención durante la duración del mismo.

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

6.1.1. REACTIVOS

En este apartado se explican todos los gastos asociados a los reactivos utilizados. Para ello se realiza una tabla en la cual cada reactivo tiene su referencia, una descripción o nombre del producto, cantidad utilizada para la realización de este trabajo, cantidad mínima necesaria que se puede comprar del proveedor y coste de esta cantidad mínima requerida comprada.

Para el cálculo del coste de los reactivos, todos los precios fueron adquiridos de la página web de Merck y Sigma-Aldrich.

Tabla 13 Presupuesto de los reactivos

<i>Ref.</i>	Descripción	Cantidad	Unidad	Cantidad mínima	Coste (€)
<i>R-1</i>	Agua destilada	0.05	L	5	5.00
<i>R-2</i>	TEOS	0.10	L	0.25	20.20
<i>R-3</i>	TEP	0.01	L	0.1	20.60
<i>R-4</i>	Nitrato calcio	65	g	500	65.70
<i>R-5</i>	HNO ₃	0.002	L	1	62.75
<i>R-6</i>	NaCl	8.1	g	500	29.90
<i>R-7</i>	NaHCO ₃	0.4	g	500	37.90
<i>R-8</i>	KCl	0.3	g	250	33.90
<i>R-9</i>	K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	0.25	g	100	45.80
<i>R-10</i>	MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.35	g	250	33.80
<i>R-11</i>	HCl 1M	0.04	L	2.5	66.00
<i>R-12</i>	CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.40	g	250	36.70
<i>R-13</i>	Na ₂ SO ₄	0.10	g	500	39.70
<i>R-14</i>	(HOCH ₂) ₃ CNH ₂	6.15	g	100	37.90
				TOTAL	535.85

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

6.1.2. MATERIAL DE LABORATORIO

Para realizar un presupuesto del material de laboratorio se ha creado una tabla en la cual se ha incluido la referencia de cada producto, una descripción o nombre del mismo, cantidad utilizada y en que unidad, el precio unitario y el coste final.

Los productos que se incluyen en este apartado son productos de uso general de laboratorio sin incluir ningún equipo.

Tabla 14 Presupuesto del material de laboratorio

Ref.	Descripción	Cantidad	Unidad	Precio Unitario (€/ud)	Coste (€)
M-1	Vaso de precipitado de 250 mL	1	ud	4.50	4.50
M-2	Vaso de precipitado de 1L	1	ud	20.00	20.00
M-3	Vidrio de reloj	1	ud	1.49	1.49
M-4	Pipeta Pasteur	10	ud	0.29	2.90
M-5	Espátula cuchara plana	1	ud	2.43	2.43
M-6	Tubo de ensayo de PP 50 mL	20	ud	4.83	96.60
M-7	Frasco de laboratorio, GL45, 250 mL	1	ud	51.56	51.56
M-8	Agitador magnético (barra)	1	ud	7.43	7.43
M-9	Bolsa para muestras de PE	20	ud	0.02	0.40
M-10	Caja de guantes de látex	1	ud	4.50	4.50
M-11	Mortero de ágata de 50 mL	1	ud	326.28	326.28
				TOTAL	518.09

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

6.1.3. EQUIPOS

En este apartado se incluyen equipos avanzados, los cuales se muestran en una tabla con exactamente las mismas columnas que la tabla anterior. En el inicio del apartado 6.1 se explica cómo se procede a realizar los cálculos de amortización de los equipos excepto para los equipos MEB/EDX y el DRX los cuales tendrán un coste de 3€ por hora. Este es un precio simbólico cobrado por la Universidad Politécnica de Valencia (UPV) para el uso de estos equipos.

Tabla 15 Presupuesto de los equipos

<i>Ref.</i>	Descripción	Cantidad	Unidad	Precio Unitario (€/ud)	Coste (€)
<i>E-1</i>	Balanza analítica de alta precisión de 0.0001g	5	h	1,130.88	0.27
<i>E-2</i>	Agitador calefactor	10	h	259.00	0.15
<i>E-3</i>	Agitador magnético	10	h	209.88	0.12
<i>E-4</i>	Medidor de pH	5	h	250.00	0.07
<i>E-5</i>	Estufa de secado y esterilización digital Conterm, 80 L de capacidad	500	h	1,719.41	41.33
<i>E-6</i>	TGA Q50, TA Instruments	6	h	12,000.00	3.46
<i>E-7</i>	Horno de laboratorio de alta temperatura, Carbolite Gero HTF 1800	20	h	8,625.80	8.30
<i>E-8</i>	Equipo digestor por microondas, Milestone Ethos One	10	h	5,800.00	2.79
<i>E-9</i>	Horno microondas diseñado por el ITM	3	h	50,000.00	7.22
<i>E-10</i>	MEB/EDX	10	h	3.00	30
<i>E-11</i>	Difracción de Rayos X (DRX)	10	h	3.00	30
<i>E-12</i>	FT/IR-6200 (Jasco Inc.)	10	h	140,000.00	67.31
				TOTAL	191.02

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

6.1.4. CONSUMOS

Para el cálculo de los consumos se describe la potencia de cada equipo y las horas utilizadas de cada uno. Mediante el uso del coste del kWh (0.15€/kWh) se puede calcular el presupuesto de los consumos de este trabajo.

Tabla 16 Presupuesto de los consumos

Ref.	Descripción	Cantidad	Unidad	Potencia (W)	Precio Unitario (€/kWh)	Coste (€)
C-1	Consumo equipo E-5	500	h	1,150	0.15	86.25
C-2	Consumo equipo E-7	20	h	1,500	0.15	4.5
C-3	Consumo equipo E-8	10	h	100	0.15	0.15
C-4	Consumo equipo E-9	3	h	700	0.15	0.32
						TOTAL
						91,22

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

6.1.5. INGENIERÍA

Para obtener el presupuesto de ingeniería, se toman los precios unitarios del apartado 6.1 y con ello y las horas de trabajo de cada persona, se calcula el presupuesto de ingeniería.

Tabla 17 Presupuesto de la ingeniería

Ref.	Descripción	Cantidad	Unidad	Precio Unitario (€/ud)	Coste (€)
<i>I-1</i>	Tutora del proyecto	30	h	50	1,500.00
<i>I-2</i>	Cotutor del proyecto	30	h	50	1,500.00
<i>I-3</i>	Alumno	250	h	15	3,750.00
				TOTAL	6,750.00

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

6.2. PRESUPUESTO TOTAL

Para el cálculo del presupuesto total, se suman los gastos de cada una de las categorías del apartado 6.1, a la que se le suma unos gastos indirectos, los cuales son el 15% de los gastos directos, atribuidos a gastos de mantenimiento, agua, etc y el IVA del presupuesto, el cual es el 21% de los gastos directos e indirectos. De esta forma el presupuesto total es de *once mil doscientos cincuenta y uno con noventa y tres euros*.

Tabla 18 Presupuesto total del trabajo

<i>Descripción</i>	Coste (€)
<i>Reactivos</i>	535.85
<i>Material de laboratorio</i>	518.09
<i>Equipos</i>	191.02
<i>Consumos</i>	91.22
<i>Ingeniería</i>	6,750.00
<i>Total de gastos directos</i>	8,086.18
<i>Total de gastos indirectos (15%)</i>	1,212.93
<i>IVA (21%)</i>	1,952.82
Total	11,251.93

CAPÍTULO 7. Bibliografía

- [1] "Classic and Advanced Ceramics: From Fundamentals to Applications - Robert B. Heimann - Google Libros." https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=JiJsfP_DiL4C&oi=fnd&pg=PR7&dq=advanced+ceramics&ots=kcfWs5Xtie&sig=kimCudlEcrkzty43uxOXNXL2U0k#v=onepage&q&f=false.
- [2] D. Salamon, *Advanced Ceramics*. Elsevier Inc., 2014.
- [3] C. B. Carter and M. G. Norton, "Ceramic materials: Science and engineering," *Ceram. Mater. Sci. Eng.*, pp. 1–766, Jan. 2013, doi: 10.1007/978-1-4614-3523-5/COVER.
- [4] R. Ralf and C. I-Wei, Eds., *Ceramics Science and Technology*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.
- [5] S. Todros, M. Todesco, and A. Bagno, "Biomaterials and Their Biomedical Applications: From Replacement to Regeneration," *Process. 2021, Vol. 9, Page 1949*, vol. 9, no. 11, p. 1949, Oct. 2021, doi: 10.3390/PR9111949.
- [6] S. Somiya, "Handbook of Advanced Ceramics," *Handb. Adv. Ceram. (Second Ed.)*, pp. 733–751, 2013, Accessed: Jul. 17, 2023. [Online]. Available: https://books.google.com/books/about/Handbook_of_Advanced_Ceramics.html?hl=es&id=tdx7IS4fO9wC.
- [7] A. Sáenz, E. Rivera-muñoz, W. Brostow, and V. M. Castaño, "Ceramic Biomaterials : an Introductory Overview," *J. Mater. Educ.*, vol. 21, no. 5–6, pp. 297–306, 1999.
- [8] A. K. Nayak, "Hydroxyapatite synthesis methodologies: An overview," *Int. J. ChemTech Res.*, vol. 2, no. 2, pp. 903–907, 2010.
- [9] G. Goller, H. Demirkiran, F. N. Oktar, and E. Demirkesen, "Processing and characterization of bioglass reinforced hydroxyapatite composites," *Ceram. Int.*, vol. 29, no. 6, pp. 721–724, 2003, doi: 10.1016/S0272-8842(02)00223-7.
- [10] L. Lefebvre *et al.*, "Structural transformations of bioactive glass 45S5 with thermal treatments," *Acta Mater.*, vol. 55, no. 10, pp. 3305–3313, Jun. 2007, doi: 10.1016/J.ACTAMAT.2007.01.029.
- [11] J. A. Juhasz and S. M. Best, "Bioactive ceramics: Processing, structures and properties," *J. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 2, pp. 610–624, 2012, doi: 10.1007/s10853-011-6063-x.
- [12] J. J. R. and C. A. G., *Bio-Glasses*, First Edit. John Wiley and Sons, Ltd., 2012.
- [13] N. P. Bansal and R. H. Doremus, "Handbook of Glass Properties - Narottam P. Bansal, Robert H. Doremus - Google Libros." https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=yacgBQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=different+types+of+glass+&ots=DaLh5F_Gnk&sig=QnB8nu2k8vGQTDIaFKugzU2BFpA#v=onepage&q=different+types+of+glass&f=false.
- [14] M. M. Smedskjaer, J. C. Mauro, R. E. Youngman, C. L. Hogue, M. Potuzak, and Y. Yue, "Topological principles of borosilicate glass chemistry," *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, no. 44, pp. 12930–12946, Nov. 2011, doi: 10.1021/JP208796B.
- [15] J. E. SHELBY, "Formation and Properties of Calcium Aluminosilicate Glasses," *J. Am. Ceram.*

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

- Soc.*, vol. 68, no. 3, pp. 155–158, 1985, doi: 10.1111/J.1151-2916.1985.TB09656.X.
- [16] P. A. Bingham and F. T. Wallenberger, *Fiberglass and Glass Technology*. 2010.
- [17] C. Gonzalvo Lucas and M. Irún Molina, “LA FABRICACIÓN DE FRITAS, ESMALTES Y COLORES CERÁMICOS. RETOS SOCIALES, ECONÓMICOS Y MEDIOAMBIENTALES EN EL CONTEXTO INTERNACIONAL,” pp. 1–22, 2006.
- [18] P. Sepulveda, J. R. Jones, and L. L. Hench, “Characterization of melt-derived 45S5 and sol-gel-derived 58S bioactive glasses,” *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 58, no. 6, pp. 734–740, 2001, doi: 10.1002/JBM.10026.
- [19] M. M. Pereira, A. E. Clark, and L. L. Hench, “Effect of Texture on the Rate of Hydroxyapatite Formation on Gel-Silica Surface,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, no. 9, pp. 2463–2468, 1995, doi: 10.1111/J.1151-2916.1995.TB08686.X.
- [20] J. Román, S. Padilla, and M. Vallet-Regí, “Sol-gel glasses as precursors of bioactive glass ceramics,” *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 3, pp. 798–806, 2003, doi: 10.1021/cm021325c.
- [21] D. Bellucci, V. Cannillo, and A. Sola, “A new potassium-based bioactive glass: Sintering behaviour and possible applications for bioceramic scaffolds,” *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 1, pp. 145–157, Jan. 2011, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2010.08.020.
- [22] M. Nüchter, B. Ondruschka, W. Bonrath, and A. Gum, “Microwave assisted synthesis – a critical technology overview,” *Green Chem.*, vol. 6, no. 3, pp. 128–141, Mar. 2004, doi: 10.1039/B310502D.
- [23] M. Oghbaei and O. Mirzaee, “Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications,” *J. Alloys Compd.*, vol. 494, no. 1–2, pp. 175–189, Apr. 2010, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2010.01.068.
- [24] A. Borrell, M. D. Salvador, M. Miranda, F. L. Penaranda-Foix, and J. M. Catala-Civera, “Microwave Technique: A Powerful Tool for Sintering Ceramic Materials.”
- [25] J. D. Katz, “Microwave Sintering of Ceramics,” <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.22.080192.001101>, vol. 22, no. 1, pp. 153–170, Nov. 2003, doi: 10.1146/ANNUREV.MS.22.080192.001101.
- [26] R. Bottom, “Thermogravimetric Analysis,” *Princ. Appl. Therm. Anal.*, vol. 1, no. 906, pp. 87–118, 2008, doi: 10.1002/9780470697702.ch3.
- [27] A. Abdullah and A. Mohammed, “Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review,” *Proc. 2018 Int. Conf. Hydraul. Pneum. - HERVEX*, pp. 77–85, 2019.
- [28] W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang, and D. Joy, “Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM),” *Scanning Microsc. Nanotechnol. Tech. Appl.*, pp. 1–40, 2007, doi: 10.1007/978-0-387-39620-0_1.
- [29] A. A. Bunaciu, E. gabriela Udriștioiu, and H. Y. Aboul-Enein, “X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications,” <http://dx.doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>, vol. 45, no. 4, pp. 289–299, Oct. 2015, doi: 10.1080/10408347.2014.949616.
- [30] M. O. Guerrero-Pérez, | Gregory, S. Patience, and M. O. Guerrero-Pérez, “Experimental methods in chemical engineering: Fourier transform infrared spectroscopy—FTIR,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 98, no. 1, pp. 25–33, Jan. 2020, doi: 10.1002/CJCE.23664.
- [31] A. L. B. Maçon *et al.*, “A unified in vitro evaluation for apatite-forming ability of bioactive glasses and their variants,” *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 26, no. 2, pp. 1–10, Feb. 2015,

Síntesis de vidrios bioactivos mediante el empleo de microondas como método alternativo y sostenible

doi: 10.1007/S10856-015-5403-9.

- [32] T. Kokubo and H. Takadama, "How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?," *Biomaterials*, vol. 27, no. 15, pp. 2907–2915, May 2006, doi: 10.1016/J.BIOMATERIALS.2006.01.017.
- [33] Taghian Dehaghani, M., Ahmadian, M. and Fathi, M. (2015), Synthesis, Characterization, and Bioactivity Evaluation of Amorphous and Crystallized 58S Bioglass Nanopowders. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 12: 867-874.
- [34] A. Balamurugan *et al.*, "Synthesis and characterisation of sol gel derived bioactive glass for biomedical applications," *Mater. Lett.*, vol. 60, no. 29–30, pp. 3752–3757, Dec. 2006, doi: 10.1016/J.MATLET.2006.03.102.
- [35] A. Moghanian, S. Firoozi, and M. Tahriri, "Synthesis and in vitro studies of sol-gel derived lithium substituted 58S bioactive glass," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 15, pp. 12835–12843, Oct. 2017, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2017.06.174.
- [36] O. M. Goudouri *et al.*, "Study of the Bioactive Behavior of Thermally Treated Modified 58S Bioactive Glass," *Key Eng. Mater.*, vol. 396–398, pp. 131–134, 2009, doi: 10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/KEM.396-398.131.

CAPÍTULO 8. ANEXOS

8.1. OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE PRESENTES

El planteamiento de este trabajo fue enfocado sobre la idea de optimización del tiempo de síntesis de un producto dedicado para la salud humana y a su vez, el uso de una técnica más sostenible.

El producto o elemento seleccionado fueron los vidrios bioactivos. Este producto actualmente está siendo el sustituto de la hidroxiapatita, la cual se utiliza en operaciones de cirugía médica donde interviene el hueso humano o con el fin de fortalecerlo debido a su alta biocompatibilidad y su similar composición.

Los vidrios bioactivos, por lo explicado anteriormente, siguen el objetivo de desarrollo sostenible de salud y bienestar (ODS 3).

El uso de equipos novedosos e innovadores tales como un horno microondas reducen el tiempo de síntesis, a la vez que tienen un bajo consumo. Un ejemplo de ello es analizando el apartado 6.1.3 y 6.1.4 de este documento, donde se puede observar que la estufa y el horno convencional debido a su alto tiempo de síntesis y su elevada potencia, producen un mayor consumo de electricidad que el horno microondas para sintetizar el mismo vidrio bioactivo. De esta forma, el uso de un horno microondas para la síntesis sigue los objetivos de desarrollo sostenible de la energía asequible y no contaminante (ODS 7), la industria, innovación e infraestructura (ODS 9) y producción y consumo responsables (ODS 12).

Para la obtención de energía, empresas externas utilizan técnicas que contaminan a la atmósfera mediante compuestos tóxicos como CO₂ o NO_x, por lo tanto la disminución de consumo energético, produce una disminución de estos contaminantes emitidos a la atmósfera siguiendo el objetivo de desarrollo sostenible de acción por el clima (ODS 13).



Figura 31 ODS del trabajo