



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
COLEGIO DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**“OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES
HÍBRIDOS
BASADOS EN ZEOLITAS (FAU), SÍLICE MCM-41 Y LA
PLANTA *Tournefortia hirsutissima SP.*”**

TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

P. GABRIELA ITZEL HERNÁNDEZ SALGADO

DIRECTOR INTERNO:

Dra. Gabriela Pérez Osorio

DIRECTOR EXTERNO:

Dr. Miguel Ángel Hernández Espinosa



PUEBLA, PUE.

JUNIO 2015

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	4
GENERAL	4
a) ESPECÍFICOS	4
HIPÓTESIS DEL TRABAJO	5
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO	6
1.1. Antecedentes.....	6
1.2. Materiales porosos.....	6
1.3. Materiales híbridos nanoestructurados.	7
1.4. Preparación de fases activas soportadas.....	10
1.5. Fase activa: Compuestos bioactivos de la planta <i>Tournefortia hirsutissima</i> L.....	11
1.6. Caracterización estructural de materiales de soportes y de materiales híbridos.....	12
1.6.1 Cromatografía de gases – Espectrometría de masas (GC-MS).....	12
1.6.2 Difracción de rayos X (DRX).	15
1.6.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	16
1.6.4 Análisis por fisisorción de N ₂	20
1.6.5 Análisis por desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD de NH ₃).....	25
CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	27
2.1 Etapa uno. Preparación del material híbrido.	27
2.1.1 Obtención de los soportes inorgánicos.	27
2.1.2 Preparación del material vegetal y obtención del extracto orgánico de la planta <i>Tournefortia hirsutissima</i> L.....	27
2.1.3 Preparación de materiales híbridos: Estabilización y formación de nanodepósitos orgánicos.	27
2.2 Etapa dos. Caracterización de la fase orgánica.....	29
2.2.1 Identificación por GC-MS de biocompuestos extraídos de <i>Tournefortia hirsutissima</i> L.	29
2.3 Etapa tres. Caracterización estructural de materiales soporte y materiales híbridos.	30
2.3.1 Análisis por difracción de rayos X.	30
2.3.2 Microscopia electrónica de barrido.	30
2.3.3 Análisis por fisisorción de N ₂	30

2.3.4	Análisis por desorción de amoniaco a temperatura programada.	31
CAPÍTULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS		32
3.1	Identificación por GC-MS de biocompuestos extraídos de <i>Tournefortia hirsutissima</i> L...32	
3.2	Caracterización estructural de materiales soportes por difracción de rayos X.....	39
3.3	Propiedades morfológicas y estructurales de materiales soportados y materiales híbridos.	40
3.4	Composición elemental de materiales soporte.	41
3.5	Distribución de sitios ácidos.	52
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES		56
BIBLIOGRAFÍA.....		58

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1. Celda unitaria estructura tipo FAU.....	7
Fig. 2. Estructura de zeolita tipo FAU vista a lo largo de los poros.	8
Fig. 3. Estructura porosa hexagonal característica de la sílice MCM-41.	9
Fig. 4. Micrografía mostrando ordenamiento hexagonal de poros en MCM-41.	10
Fig. 5. Hoja de la planta <i>Tournefortia hirsutissima</i> L.	11
Fig. 6. Arbusto de <i>Tournefortia hirsutissima</i> L.	12
Fig. 7. Separación en columna cromatográfica.	13
Fig. 8. Cromatograma.	13
Fig. 9. Representación esquemática de cromatógrafo de gases de columna abierta/espectrómetro de masas.	14
Fig. 10. Sistema acoplado de cromatógrafo de gases.	15
Fig. 11. Difractómetro de Rayos X.....	16
Fig. 12. Microscopio Electrónico de Barrido.....	17
Fig. 13. Esquema de un microscopio electrónico de barrido. Figura tomada de: D.A. Skoog et al. Principios de Análisis Instrumental. Mc Graw Hill, Madrid (2002).....	18
Fig. 14. Interacción de haz de electrones con la muestra.	20
Fig. 15. Tipos de isotermas de adsorción.	22
Fig. 16. Ciclos de histéresis.	23
Fig. 17. Equipo de caracterización textural de sólidos en forma de polvos Autosorb-1C-MS de Quantachrome.	25
Fig. 18. Superficies interna y externa en zeolitas FAU.	29
Fig. 19. Total Ion Chromatogram (TIC), muestra la abundancia de todos los iones en el rango de masas escaneado, a un tiempo dado (graficado abundancia vs. tiempo).	32

Fig. 20. Phytol (Sinónimos: 2-Hexadecen-1-ol, 3, 7, 11, 15-tetramethyl-, [R-[R*, R*-(E)]]-trans-Phytol; 3, 7, 11,15-Tetramethyl-2-hexadecen-1-ol; (2E)-3, 7, 11,15-Tetramethyl-2-hexadecen-1-ol).....	35
Fig. 21. γ -Sitosterol (Sinónimos: Stigmast-5-en-3-ol, (3 β ,24S)-; Stigmast-5-en-3 β -ol, (24S)-;Clionasterol; Fucosterol, 6-dihydro-; 24 β -Ethyl-5-cholesten-3 β -ol; 6-Dihydrofucosterol;22,23-Dihydroporiferasterol; 24S-Ethylcholest-5-en-3 β -ol; 24 β -Ethylcholeste	35
Fig. 22. 1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl) ester (Sinonimos: Mono(2-ethylhexyl) phthalate; Phthalic acid, mono-(2-ethylhexyl) ester; Mehph; Monoethylhexyl phthalate; Mono-2-ethylhexyl phthalate;2-([(2-Ethylhexyl)oxy]carbonyl)benzoic acid).	36
Fig. 23. 10-Octadecenoic acid, methyl ester (Sinónimos: 1.Methyl (10E)-10-octadecenoate).	36
Fig. 24. Hexadecanoic acid, ethyl ester (Sinónimos: Palmitic acid, ethyl ester; Ethyl hexadecanoate 3.Ethyl palmitate).	37
Fig. 25. 1.Heptatriacotanol (Sinónimos: 1.1-Heptatriacontanol).....	37
Fig. 26. Difracción de Rayos X en a) MCM-41 y b) zeolitas FAU-CVB.	40
Fig. 27. Micrografías obtenidas por técnica MEB: (a) y (b) CVB a 5000 y 10000 aumentos;(c) y (d) micrografías obtenidas por técnica TEM para la sílice MCM-41S.	41
Fig. 28. Espectro de material soporte CVB300S.	42
Fig. 29. Resultados cuantitativos de material soporte CVB300S	42
Fig. 30. Espectro de material soporte MCM-41S.	43
Fig. 31. Resultados cuantitativos de material MCM-41S.	43
Fig. 32. Isoterma de adsorción N ₂ a 77 K correspondiente al soporte CVB100S y al material híbrido CVB100I.....	44
Fig. 33. Isoterma de adsorción N ₂ a 77 K correspondiente al soporte CVB300S y al material híbrido CVB300I.....	44
Fig. 34. Isoterma de adsorción N ₂ a 77 K correspondiente al soporte CVB400S y al material híbrido CVB400I.....	45
Fig. 35. Isoterma de adsorción N ₂ a 77 K correspondiente al soporte CVB500S y al material híbrido CVB500I.....	45
Fig. 36. Isoterma de adsorción de N ₂ a 77 K correspondiente al soporte CVB600S y al material híbrido CVB600I.....	46
Fig. 37. Isoterma de adsorción de N ₂ a 77 K correspondiente al material soporte CVB720S y CVB720I.	46
Fig. 38. Isoterma de adsorción de N ₂ a 77 K correspondiente al material MCM41S y al material híbrido MCM41I.	47
Fig. 39. Isotermas de adsorción de N ₂ a 77 K en: a) soportes (zeolitas FAU y materiales MCM41 sin impregnar) y b) materiales híbridos con zeolitas FAU y materiales MCM41.....	47
Fig. 40. Distribución de tamaño de poros de materiales soporte basados en zeolitas FAU-CVB y materiales MCM-41; calculados con el método BJH.	51
Fig. 41. Distribución de tamaño de poros de materiales híbridos basados en zeolitas FAU-CVB y materiales MCM-41; calculados con el método BJH.	52
Fig. 42. Perfiles TPD de NH ₃ de los materiales soporte (zeolitas FAU-CVB y sílice MCM-41).....	54

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades de Zeolitas FAU-CVB y Sílice MCM-41.	28
Tabla 2. Composición química orgánica del extracto etanólico de <i>Tournefortia hirsutissima</i> L. medido por GC-MS.	33
Tabla 3. Actividad biológica de fitoquímicos identificados en extracto etanólico de hojas de <i>Tournefortia hirsutissima</i> L.	38
Tabla 4. Resultados cuantitativos de análisis EDS para material soporte CVB300S	42
Tabla 5. Resultados cuantitativos de análisis EDS para material soporte MCM-41S.....	43
Tabla 6. Parámetros de adsorción de materiales soporte (zeolitas FAU y materiales MCM-41) y materiales híbridos.	49
Tabla 7. Valores de acidez relativa y relación Si/Al para zeolitas FAU y sílice MCM-41	54

INTRODUCCIÓN

El término “nano” fue utilizado por primera vez por el físico Richard Feynman en la Reunión anual de la Sociedad Americana de Física en el Instituto Tecnológico de California, E.U.A., en 1959 cuando presenta una lectura titulada “There’s plenty of room at the bottom”, es considerada la primera mirada al mundo de los materiales, especies y estructuras a nivel nanoescalar.

Sin embargo no es hasta comienzos de los 80’s cuando otro físico Eric Drexler del Instituto Tecnológico de Massachusetts, insinuó la posibilidad de crear sistemas de ingeniería a nivel molecular, con el libro titulado “Los motores de la creación”.

Así es cómo surge el término “nanotecnología”; la nanotecnología es el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nanoescala, y la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a escalas inferiores a 100 nanómetros ($1 \text{ nanómetro} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$). La importancia de esta disciplina radica en que la manipulación a esta escala tan minúscula de átomos y moléculas de la materia, demuestra fenómenos y propiedades totalmente nuevas. Por lo tanto, científicos utilizan la nanotecnología para crear materiales, aparatos y sistemas novedosos con propiedades únicas. La revolución nanotecnológica, se asocia, por una parte, a la "fabricación molecular" cuya viabilidad tendría un impacto enorme en el estilo de vida actual, así como en las economías, los países y la sociedad en general en un futuro no lejano. Entre sus consecuencias, destacan sus potenciales impactos en la medicina, la biología, el medioambiente, la informática, la construcción, desarrollo de catalizadores, eficiencia energética y agricultura.

En la actualidad los principales avances prácticos ya se dan en algunos campos: nanopartículas, nanotubos, etcétera. Algunos científicos han opinado que este amplio campo de investigación está conduciendo a una segunda revolución industrial.

Actualmente, los materiales creados a esta escala, denominados nanomateriales, suponen una gran novedad respecto a los materiales tradicionales. En la parte tecnológica se busca aplicar los conocimientos de la nanociencia de materiales, ya que a tales escalas las sustancias usualmente exhiben propiedades que son sorprendentemente diferentes a las propiedades de las mismas sustancias en su forma másica; este peculiar comportamiento se debe a cómo se comportan los electrones o de como estén ordenados los átomos en la materia. Además la proporción de átomos en la superficie con respecto al interior es mucho más alta que en materiales de tamaño más elevado. Por lo que, si se

reducen las dimensiones de un material, se modifican sus propiedades y en consecuencia se pueden diseñar materiales con propiedades específicas.

Entre los nanomateriales cobran particular importancia los llamados materiales híbridos. [1]

Un material híbrido puede ser una película, o estructura; compuesta de ambos componentes orgánicos e inorgánicos además de que ofrecen la posibilidad de combinar las ventajas y superar las desventajas de dos materiales diferentes. [2]

En años recientes el campo de la investigación en materiales híbridos ha ido progresando en la búsqueda de más y mejores ventajas de los mismos debido a las novedosas propiedades que los materiales pueden lograr a través del diseño sistemático de los segmentos orgánicos e inorgánicos.

En el caso de los materiales que actúan como adsorbentes, la capacidad de adsorción es determinada por la magnitud de su superficie específica, por lo que su medición experimental como la de otros parámetros de adsorción permite optimizar el aprovechamiento de los adsorbentes en los procesos donde se utilizan. Por ejemplo materiales que son utilizados con propósitos catalíticos o como soportes de fases activas, con una superficie específica muy desarrollada aseguran una alta dispersión de las especies activas y por tanto una alta capacidad para interactuar químicamente con otras especies químicas que se ponen en contacto con la superficie activa de dichos sólidos.

En un esfuerzo para mejorar la especificidad de los medicamentos y minimizar sus efectos secundarios, la ciencia médica está examinando el potencial de la aplicación de partículas de tamaño manométrico, es decir, de la aplicación del conocimiento de la ciencia de nanomateriales.

La motivación principal del presente trabajo radica en proponer una alternativa para el tratamiento del “pie diabético”. El pie diabético es una de las múltiples complicaciones de la diabetes mellitus (DM) conocida enfermedad crónica que afecta a gran parte de la población mexicana [3]. Un tratamiento inadecuado del pie diabético conduce regularmente a la amputación de las extremidades inferiores. Puesto que está documentado el uso en medicina tradicional de compresas o lavados con infusiones de la planta *Tournefortia hirsutissima* L. para tratar las heridas del dicho padecimiento, la propuesta es mediante la aplicación de sólidos porosos con superficies específicas muy desarrolladas como soportes de fases bioactivas a partir de zeolitas del tipo Faujasita, así como de sílice sintética tipo MCM-41, constituidos de nanopartículas de naturaleza orgánica de extractos obtenidos de las hojas de *Tournefortia hirsutissima* L., esto con la finalidad de contar con un vehículo que permita una rápida y eficiente desorción (y dosificación) de los principios bioactivos que constituyen a la fase orgánica soportada desde la superficie de dichos materiales y que a su vez cumplan los criterios que exige la nanotecnología.

El trabajo se estructura por un primer capítulo donde se hace una revisión de los antecedentes, materiales porosos, materiales híbridos nanoestructurados, preparación de fases activas soportadas, información de la fase activa: Compuestos bioactivos de la planta *Tournefortia hirsutissima L.* y para concluir el capítulo, las técnicas de análisis empleadas para su caracterización.

El segundo capítulo se divide en tres etapas, la primera corresponde al desarrollo experimental del material híbrido mediante la técnica de impregnación, la segunda etapa es la : caracterización de la fase activa mediante la técnica analítica de cromatografía de gases masas (CG-MS), y finalmente la tercera etapa : caracterización de materiales soporte y materiales impregnados mediante el uso de diferentes técnicas analíticas como : Análisis por difracción de rayos (DRX) ,microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis de fisisorción de N₂ y análisis por desorción de amoníaco a temperatura programada(TPD).

En el tercer capítulo se discuten los resultados obtenidos en este trabajo de investigación sobre la composición química del extracto etanólico de las hojas de la planta *Tournefortia hirsutissima L.*, y los resultados del estudio por las diferentes técnicas de caracterización.

Finalmente se presentan las principales conclusiones de los resultados obtenidos y emanadas de la discusión realizada determinando los materiales híbridos con un probable mejor desempeño para su posterior uso.

OBJETIVOS

GENERAL

Obtener materiales híbridos basados en zeolitas (FAU), sílice MCM-en forma de polvo con propiedades físicas y farmacológicas idóneas para el tratamiento de “pie diabético”, a partir de materiales adsorbentes de gran área y de principios bioactivos extraídos de las hojas de la planta *Tournefortia hirsutissima* L.

ESPECÍFICOS

1. Acondicionar zeolitas de tipo Faujasita y materiales MCM-41 para usarse como soportes de fases activas.
2. Obtener extractos de los principios bioactivos contenidos en hojas de *Tournefortia hirsutissima* L.
3. Caracterizar la composición química de los extractos de *Tournefortia hirsutissima* L., así como la estructura química de sus componentes, mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas.
4. Obtener cada uno de los nanomateriales acoplando las fases inorgánica y orgánica por vía húmeda.
5. Caracterizar mediante la técnica de difracción de rayos X las propiedades de estructura de los nanomateriales.
6. Caracterizar la morfología y la microestructura de los nanomateriales por técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB).
7. Caracterizar la composición elemental de los nanomateriales a través de espectroscopia de energía dispersiva (EED).
8. Caracterizar mediante la técnica de adsorción de N₂, las propiedades de textura de los nanomateriales.
9. Caracterizar mediante técnica de desorción a temperatura programada de NH₃ las propiedades reactivas superficiales de los materiales de soporte.

HIPÓTESIS DEL TRABAJO

La nanodispersión de la fase bioactiva (*Tournefortia hirsutissima* L.) sobre la superficie de las fases inorgánicas de soporte seleccionadas (Zeolitas FAU y sílice MCM-41), depende de las propiedades texturales y de la naturaleza química superficial de dichas fases inorgánicas.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

1.1. Antecedentes

Existen referencias de materiales híbridos como el “azul maya”, utilizado como pigmento pictórico por diferentes civilizaciones mesoamericanas en la época precolombina, este es un material nanoestructurado. Se trata de un híbrido orgánico-inorgánico cuya estructura permanece todavía sin elucidar completamente, por lo que constituye un desafío para la investigación actual. El pigmento no es un mineral de cobre, ni tampoco está relacionado con la natural ultramarina, base del Lapis Lazuli o Lazurita, como originalmente se creyó. El azul Maya es un material híbrido orgánico-inorgánico que contiene moléculas del tinte conocido como índigo encapsuladas dentro de los canales de una arcilla mineral conocida como paligorsquita. Es un material hecho por el hombre que combina el color de los pigmentos orgánicos y la resistencia de los huéspedes inorgánicos, un material sinérgico, con propiedades y características que van más allá de una simple mezcla de sus componentes. [4] Este material está constituido de sepiolita o paligorsquita, como parte inorgánica y de los pigmentos orgánicos índigo y dehidroíndigo [5] , en base a esta información, en investigaciones recientes los materiales porosos han sido los pioneros en el desarrollo de nuevos materiales híbridos.

1.2. Materiales porosos.

Los materiales porosos han cobrado gran importancia como fase inorgánica en el desarrollo de nuevos materiales, esto se debe a sus diferentes características de porosidad.

La IUPAC ha clasificado los materiales de acuerdo a la amplitud de sus poros [6]:

- i. Materiales con poros cuyo diámetro exceden de 50 nm se llaman macroporosos; un ejemplo son las rocas volcánicas.
- ii. Materiales con poros cuyo diámetro está comprendido entre 2- 50 nm se llaman mesoporosos; un ejemplo los materiales silíceos MCM-41.
- iii. Materiales con poros cuyo diámetro no excede de 2 nm se llaman microporosos; como las zeolitas tipo ZSM-5.

Dentro de los diferentes tipos de materiales porosos, los más utilizados son los materiales zeolíticos y silíceos nanoestructurados debido a la gran versatilidad que presentan.

1.3. Materiales híbridos nanoestructurados.

Los materiales híbridos nanoestructurados basados en zeolitas o materiales de tipo zeolítico, poseen una estructura controlada con una morfología definida en nanoniveles con funciones específicas, que tienen novedosas aplicaciones en diferentes áreas, incluyendo la farmacéutica. [1]

Las zeolitas son materiales microporosos cristalinos (poseen cavidades o canales con dimensiones inferiores a 2 nm) que han tenido un gran éxito como catalizadores para la refinación de petróleo, petroquímica, y la síntesis orgánica en la producción de productos químicos finos y de especialidad, particularmente cuando se trata de moléculas que tienen diámetros cinéticos inferiores a 1 nm [7]. Entre los diferentes tipos de tamices moleculares, las zeolitas de poro largo y medio como "FAU" y "ZSM-5" son las más empleadas. Sin embargo, la necesidad de procesar moléculas relativamente grandes y voluminosas, ya sea como reactivos o como productos, actualmente demanda tamices moleculares con estructuras de poro más anchas, incluso, que la de la *faujasita* (Figs. 1-2) [8].

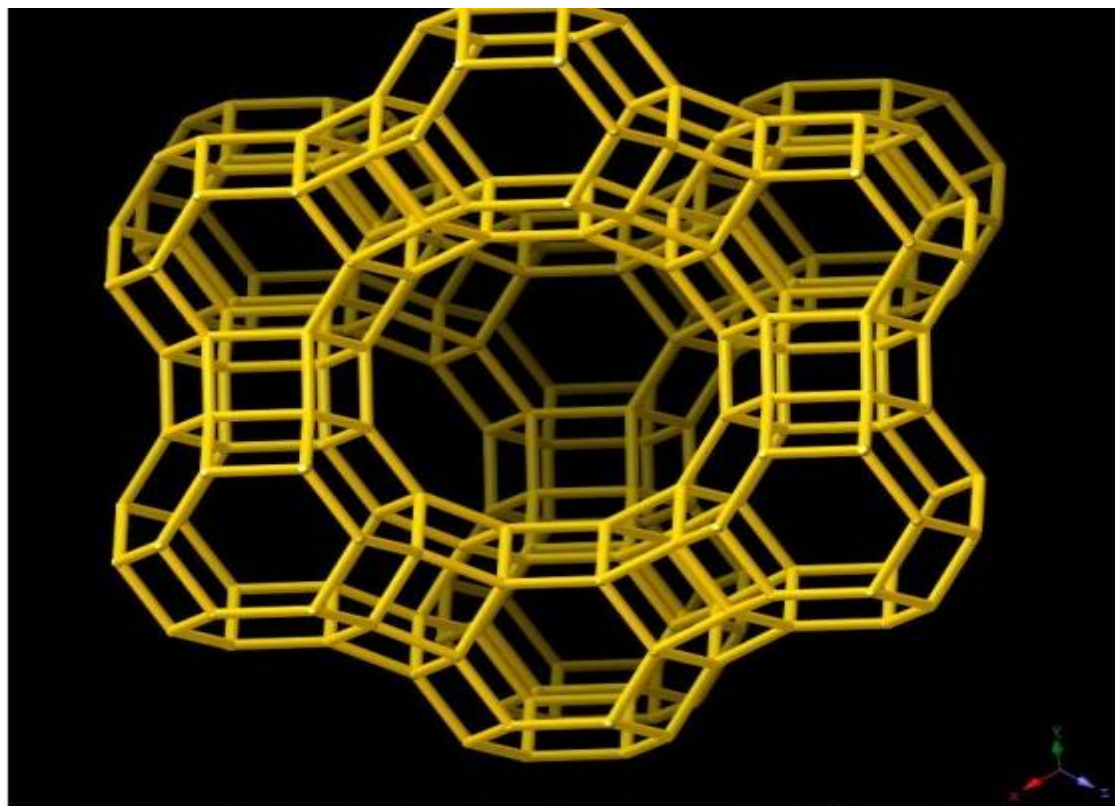


Fig. 1. Celda unitaria estructura tipo FAU.

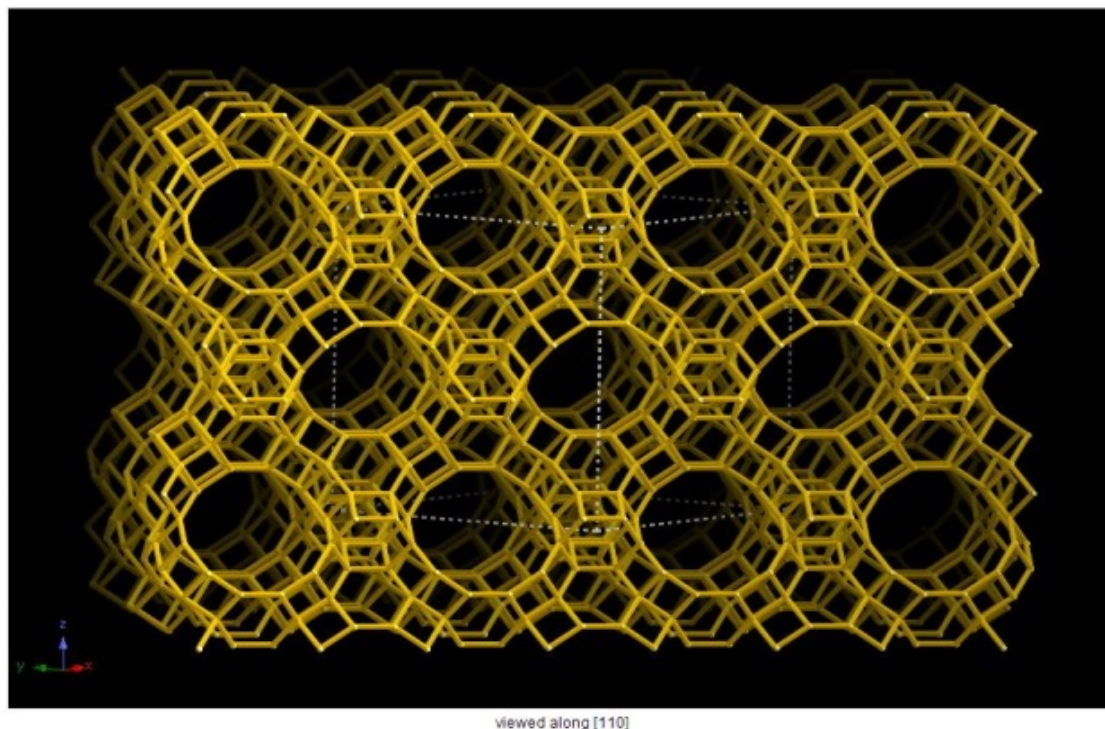


Fig. 2. Estructura de zeolita tipo FAU vista a lo largo de los poros.

La razón de su éxito en diversos campos de aplicación se relaciona con las siguientes características de estos materiales [7]:

- 1) Área superficial y capacidad de adsorción elevadas.
- 2) Propiedades de adsorción controlables, con la posibilidad de variar su naturaleza superficial hidrófoba a hidrofílica.
- 3) La población y la fuerza de sus sitios activos, pueden ser ajustadas para una aplicación particular.
- 4) Los fuertes campos eléctricos dentro de su estructura microporosa y el confinamiento electrónico de las moléculas huéspedes, son responsables de la activación previa de los reactivos.
- 5) Su intrincada estructura de canales hace que las zeolitas presenten selectividad a la forma de reactivo, producto o complejo activado, tal que una reacción catalítica puede ser orientada a la formación de un producto dado evitando reacciones secundarias no deseadas.

Estas propiedades de las zeolitas son de suma importancia para procesos de adsorción y catalíticos, aunque su aplicación en un proceso determinado depende en última instancia de su estabilidad hidrotérmica y térmica; las zeolitas pueden ser activadas o modificadas para producir materiales resistentes no sólo térmica e hidrotérmicamente, sino también químicamente.

Las zeolitas presentan dos tipos de porosidad: primaria y secundaria. La porosidad primaria o microporosidad comprende la estructura de la zeolita con sus paredes, canales, cavidades e intersecciones. La porosidad secundaria se atribuye, en el caso de las zeolitas sintéticas, a fases que no llegaron a cristalizar durante el periodo de síntesis, o, en el caso de zeolitas naturales, a materiales acompañantes que están presentes en la tova o roca zeolítica [9]. En este tipo de porosidad se realizan fenómenos muy importantes como la adsorción de especies moleculares de tamaños relativamente pequeños, involucradas en procesos específicos como la difusión y la catálisis heterogénea [10]. Una de las propiedades más importantes de las zeolitas es su selectividad, la cual es determinada primariamente por las dimensiones de su estructura microporosa. Sin embargo, esta selectividad puede ser significativamente afectada por otros procesos no selectivos que suceden en el área externa (A_e) de la zeolita en cuestión.

Por otro lado, el descubrimiento de los materiales silíceos MCM-41 (por sus siglas en inglés *mobile composition of matter No. 41*), con sistemas de canales mesoporosos ordenados, no sólo abrió nuevas rutas para el desarrollo de tamices moleculares de tipo zeolítico, sino que por su elevada área superficial resultan ser muy atractivos para el desarrollo de nuevos adsorbentes y catalizadores (Fig. 3). Dichos materiales se caracterizan por su alta área superficial, volumen de poro elevado, así como en paralelo e idealmente en forma de estructuras de poros sin las complicaciones de una red. La estructura de poro cilíndrico y alto grado de simetría de poro se encuentra en la sílice mesoporosa ordenada que son ideales para las pruebas de varios modelos de adsorción y difusión existentes [11].

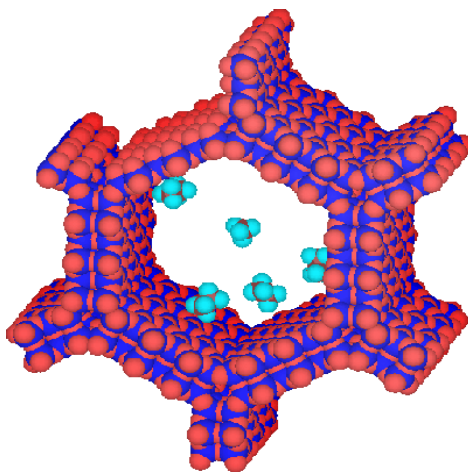


Fig. 3. Estructura porosa hexagonal característica de la sílice MCM-41.

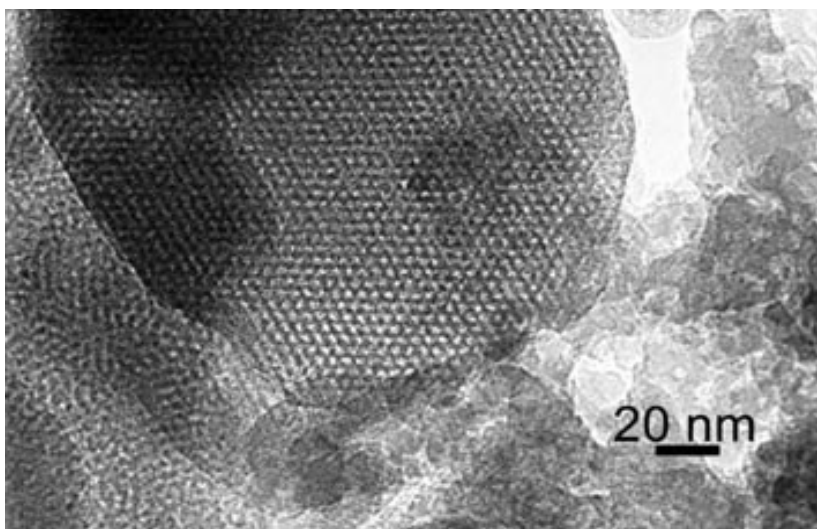


Fig. 4. Micrografía mostrando ordenamiento hexagonal de poros en MCM-41.

Las variedades de MCM son relativamente estables (térmica, hidrotérmica, mecánica y químicamente) y una elección apropiada de agente estructurante y de condiciones de síntesis, puede producir materiales con diámetros de poro en el intervalo de 16 a 100 Å, o más [12,13]. Las propiedades de estos tamices moleculares mesoporosos son tales, que el diseño de la mayoría de los adsorbentes y catalizadores existentes debe ser reconsiderado. Realmente tiene mucho sentido pensar en el uso de estos materiales como soportes o como base de catalizadores, si tomamos en cuenta su gran área superficial, sus estrechas distribuciones de tamaño de poro y la flexibilidad en su composición. Por su estructura con arreglos hexagonales de mesoporos uniformes, estos materiales pueden ser valiosos en sistemas donde es necesario el reconocimiento molecular, como en el caso de la catálisis selectiva a la forma, los procesos de adsorción y separación, los sensores químicos y la nanotecnología (Fig.4).

1.4. Preparación de fases activas soportadas.

Existen diferentes maneras de preparar una fase activa soportada, pero una técnica ampliamente utilizada es la impregnación por vía húmeda. Ésta consiste en un procedimiento por el cual un material activo o potencialmente activo es adsorbido, usualmente desde una solución que lo contiene, sobre un sólido particulado previamente preparado o acondicionado; el solvente usualmente empleado es agua, pero se pueden usar otros medios solventes dependiendo de la naturaleza química del compuesto a depositar.

A pesar de su aparente sencillez, la impregnación es una atractiva posibilidad para la preparación de catalizadores o materiales soportados. Sin embargo, esta simplicidad puede resultar aparente, ya que en la práctica es difícil controlar los factores que

garanticen una distribución homogénea de la fase soportada. Para aprovechar toda la superficie del soporte, la fase soportada debe depositarse con un alto grado de dispersión y el volumen de líquido de impregnación es difícil de establecer para no producir el efecto contrario [14].

1.5. Fase activa: Compuestos bioactivos de la planta *Tournefortia hirsutissima* L.

La fase orgánica que se empleó para la obtención de los materiales híbridos propuestos, está constituida de compuestos bioactivos extraídos de la planta *Tournefortia hirsutissima* L. La planta *Tournefortia hirsutissima* L. cuyo nombre popular es “hierba rasposa”, se utiliza para atender padecimientos del sistema excretor como los riñones y afecciones del aparato digestivo. Es una planta que habita en climas cálidos, semicálidos y secos, entre 700 y 2300 m sobre el nivel del mar. Crece a orillas de arroyos o riachuelos y en laderas calizas, se asocia al bosque tropical y al matorral xerófilo, y su presencia se reconoce desde la península de la Florida hasta Colombia, pasando por México (Fig. 5-6).

En la medicina tradicional mexicana está bien documentado el uso de las hojas quemadas o tostadas y posteriormente molidas *Tournefortia hirsutissima* L., para curar heridas, rozaduras y quemaduras [15]. Sin embargo, aunque se ha hecho la clasificación taxonómica de la familia a la que pertenece esta planta, no parece haber estudios fitoquímicos detallados de las sustancias que pueden ser extraídas de sus hojas, así como de sus reales actividades biológicas. En este sentido, la razón principal de nuestro interés por abordar este tipo de estudios, es el conocimiento popular en los países donde crece *Tournefortia hirsutissima* L. de que puede ser utilizada para en el tratamiento de la diabetes.

De este modo, el objetivo principal que nos planteamos para llevar a cabo el trabajo que aquí se reporta, fue el desarrollo de una presentación farmacéutica que permita dosificar en condiciones apropiadas los compuestos bioactivos extraídos de *Tournefortia hirsutissima* L., a fin de lograr un exitoso tratamiento de la dolorosa secuela de la diabetes que se conoce como “pie diabético”.

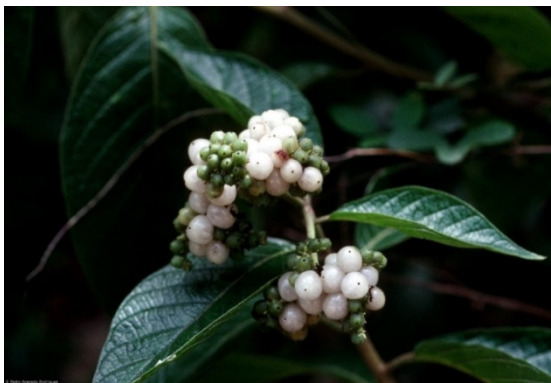


Fig. 5. Hoja de la planta *Tournefortia hirsutissima* L.



Fig. 6. Arbusto de Tournefortia hirsutissima L.

1.6 Caracterización estructural de materiales de soportes y de materiales híbridos.

Materiales como las Faujasitas y la sílice MCM-41 no quedan definidos únicamente en términos de su composición. La mayor fuente de información sobre la estructura de las zeolitas Faujasita y la sílice MCM-41 es la difracción de rayos X, aunque otras técnicas de caracterización como la espectroscopia infrarroja, la microscopia electrónica, la adsorción de gases o la resonancia magnética nuclear, son indispensables para una caracterización amplia y segura [16]. Los fundamentos de las técnicas analíticas que se emplearon para la caracterización física, fisicoquímica y química de las fases inorgánicas de soporte usadas para la fabricación de nuestros materiales híbridos, se describen a continuación.

1.6.1 Cromatografía de gases – Espectrometría de masas (GC-MS).

La cromatografía de gases es una técnica muy importante que permite separar, aislar e identificar componentes estrechamente relacionados en mezclas complejas, lo que en muchas ocasiones resulta imposible por otros medios [17]. En las separaciones cromatográficas, la mezcla es arrastrada por una “fase móvil” que puede ser un gas, un líquido o un fluido supercrítico. Esta fase móvil se hace pasar a través de una fase estacionaria con la que es inmisible, y que se fija a la pared de un tubo capilar de vidrio especial (la columna cromatográfica) o la superficie de un sólido poroso que se utiliza como empaque de una columna cromatográfica. Las dos fases se eligen de tal forma, que los componentes de la mezcla a separar se distribuyen de modo distinto entre la fase móvil y la fase estacionaria. Aquellos componentes que son fuertemente retenidos por la fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo de la fase móvil, mientras que los componentes que se retienen débilmente a la fase estacionaria se mueven con rapidez. Como consecuencia de la distinta movilidad, los componentes de una mezcla se separan en bandas o zonas discretas que son registradas por un dispositivo detector como una serie de picos denominado cromatograma (Fig. 7-8). Las áreas de estos picos son

directamente proporcionales a la concentración de cada soluto y sus señales se registran en función del tiempo (t_r) que transcurre desde la inyección de la mezcla hasta que el máximo del pico de concentración del analito alcanza el detector; la información obtenida puede analizarse cualitativa y/o cuantitativa.

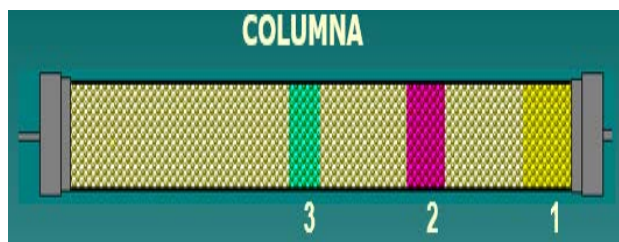


Fig. 7. Separación en columna cromatográfica.

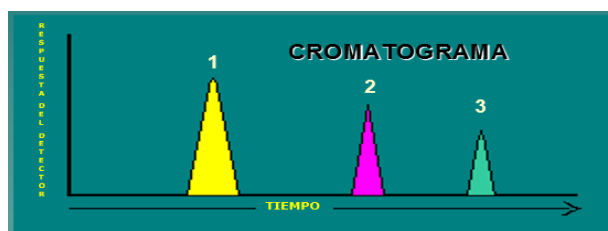


Fig. 8. Cromatograma.

Para realizar una separación mediante cromatografía de gases (GC), la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de la columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de un gas inerte que actúa como fase móvil, también denominado gas portador o gas de arrastre. En este caso y a diferencia de otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito y su única función es la de transportarlo a través de la columna. Existen dos tipos de cromatografía de gases, la cromatografía gas-sólido (GSC) y la cromatografía gas-líquido (GLC), esta última es actualmente la de uso más extendido como técnica analítica y se reconoce simplemente por la denominación de cromatografía de gases (GC por sus siglas en inglés). Los detectores más ampliamente utilizados en cromatografía de gases son los detectores de conductividad térmica (TCD) y de ionización por flama (FID), los cuales son considerados de propósito múltiple. Sin embargo, existen detectores especiales como el espectrómetro de masas o el espectrofotómetro IR, que no sólo pueden cuantificar los componentes separados en la columna, sino también identificarlos por su estructura química. En general, el caudal de las columnas capilares es suficientemente bajo como para que el extremo de salida de la columna pueda introducirse directamente a la cámara de ionización de un espectrómetro de masas, donde la muestra es ionizada o fragmentada (y por tanto destruida) bombardeándola con una corriente de electrones a alta velocidad en la modalidad analítica llamada técnica de impacto electrónico; para asegurar que los componentes eluidos de la columna cromatográfica entren en estado gaseoso a la cámara

de ionización del espectrómetro de masas, se hacen pasar a través de una pequeña columna que se mantiene a alta temperatura ($\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$) y cuyas dimensiones preservan el alto vacío de la cámara de ionización. Durante el impacto electrónico la sustancia pierde algunos electrones o se fragmenta dando iones con diferentes relaciones carga/masa (z/m). Los fragmentos cargados son acelerados por un campo eléctrico hacia el tubo analizador curvado, donde se aplica un campo magnético que hace que los iones cargados sigan diferentes trayectorias hacia el colector/analizador según sus relaciones carga/masa. Cada compuesto químico tiene una estructura única, y por el impacto electrónico se ionizará y fragmentará en un patrón determinado. Este hecho físico constituye el principio en que se basa la espectrometría de masas, para identificar cada componente inyectado a la cámara de ionización.

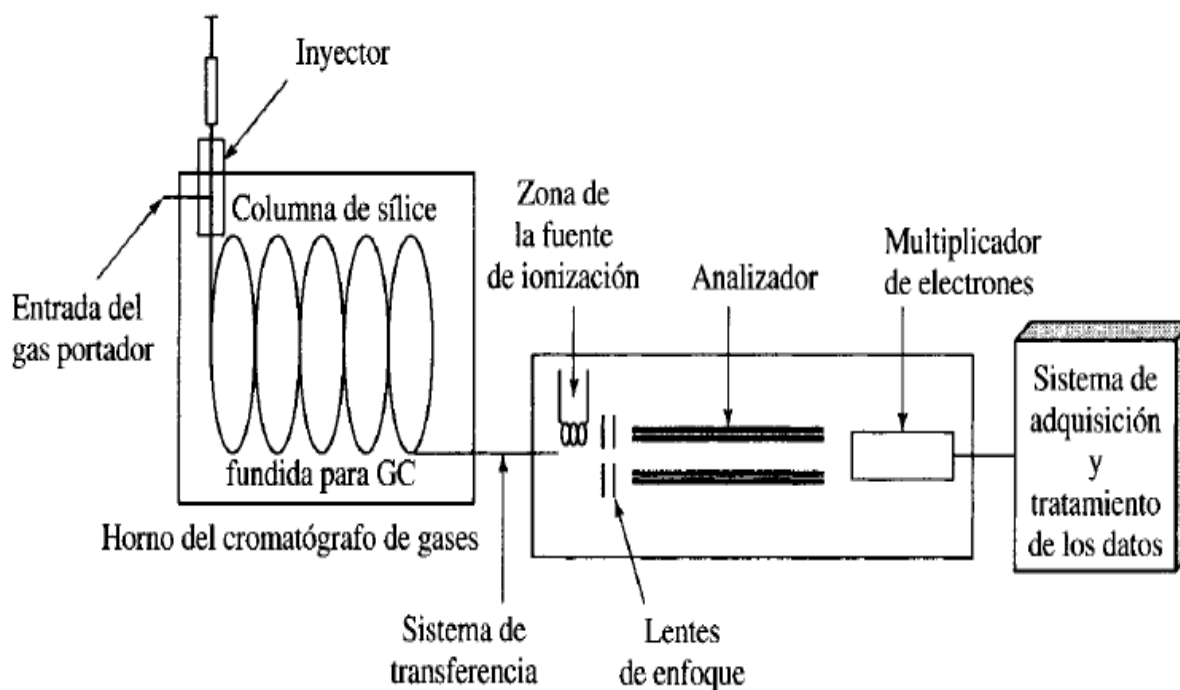


Fig. 9. Representación esquemática de cromatógrafo de gases de columna abierta/espectrómetro de masas.

Mediante el acoplamiento de las técnicas analíticas de cromatografía de gases y espectrometría de masas (Fig. 9 a 10), el análisis de la muestra suministra tres tipos de información: posición, altura y anchura de los picos en el cromatograma. La posición se expresa cuantitativamente mediante un parámetro llamado tiempo de retención, que permite identificar cuántas especies químicas son separadas de la mezcla analizada. Complementariamente, la altura de los picos y su respectiva área proporcionan la información cuantitativa que se relaciona con la cantidad de cada analito separado de la

mezcla analizada. Estos factores en combinación con la espectrometría de masas permiten una identificación química altamente probable de los componentes separados, a través de la comparación de sus espectros de masas (patrones de fragmentación) con los espectros conocidos para sustancias puras que se almacenan en una base de datos; de este modo se puede obtener para cada componente resuelto de una mezcla analizada nombre, masa molecular, estructura molecular y la probabilidad de asertividad sobre su identificación.



Fig. 10. Sistema acoplado de cromatógrafo de gases.

1.6.2 Difracción de rayos X (DRX).

La técnica de difracción de rayos X se utiliza para caracterizar por su estructura física las fases cristalina o amorfas presentes en adsorbentes o catalizadores sólidos. El fundamento de la técnica de difracción de rayos X radica en que un cristal es una distribución regular, repetitiva y ordenada en el espacio de átomos, iones o moléculas constituyentes. Ya que la distancia entre estas especies es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X, al pasar estos por el cristal se producen fenómenos característicos de difracción de la radiación de acuerdo con las leyes de la óptica (Fig. 11).

La difracción de rayos X ocurre cuando un haz de rayos X incide sobre una muestra sólida con un determinado ángulo θ . La intensidad de la radiación difractada, resultante de la interacción del haz con el sólido, es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo de difracción θ . En la difracción los rayos dispersados que no están en fase dan lugar a una interferencia destructiva, mientras que los que están en fase dan lugar a una interferencia constructiva. Para la interferencia constructiva se cumple la Ley de Bragg dada por la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta ,$$

Donde θ es el ángulo de difracción (grados), d_{hkl} es la distancia entre los planos cristalinos (Å), λ es la longitud de onda de la radiación X utilizada (Å) y n es un número entero que representa el orden de reflexión.

Los átomos localizados exactamente sobre los planos de un cristal contribuyen a la intensidad del haz difractado, mientras que los átomos dispuestos exactamente en la parte media entre los planos ejercen una interferencia destructiva máxima; los átomos localizados en posiciones intermedias pueden interferir constructiva o destructivamente.

La potencia dispersora de un átomo para la radiación X depende del número de electrones que posee. Así también, la posición de los haces difractados por un cristal depende únicamente de la forma de la unidad repetitiva del cristal y de la longitud de onda del haz. La intensidad de los haces difractados por un cristal depende del tipo de átomo contenido en el cristal y de su localización en la celda reticular unitaria. Por estas razones, no existen dos sustancias que tengan patrones de difracción idénticos, cuando se considera tanto la dirección como la intensidad de todos los haces difractados [18].

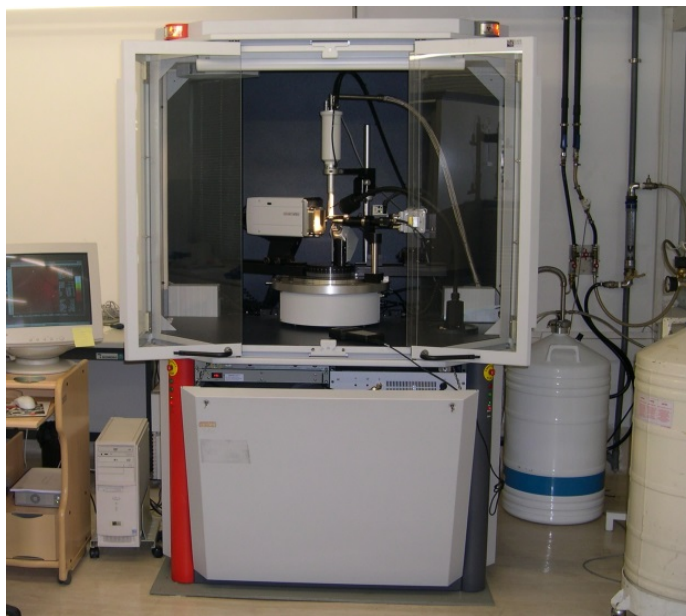


Fig. 11. Difractómetro de Rayos X.

1.6.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB).

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una de las técnicas más versátiles para la visualización y análisis de las características microestructurales de muestras sólidas, debido a su elevada resolución ($\sim 2 \text{ nm}$) (Fig. 12). Esta técnica permite la observación y caracterización superficial de los sólidos inorgánicos y orgánicos, ya que su gran profundidad de campo permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra y obtener información sobre la morfología de los materiales, determinar posibles cambios de composición, estudiar superficies, capas finas e interfaces, identificar partículas minerales de pequeño tamaño, determinar estratos en restauración y muchas aplicaciones más [19].

La microscopia electrónica de barrido toma ventaja al utilizar señales que provienen de la interacción de los electrones con los sólidos, lo cual permite obtener mayor información sobre la orientación cristalina y la composición química del material en observación [20].

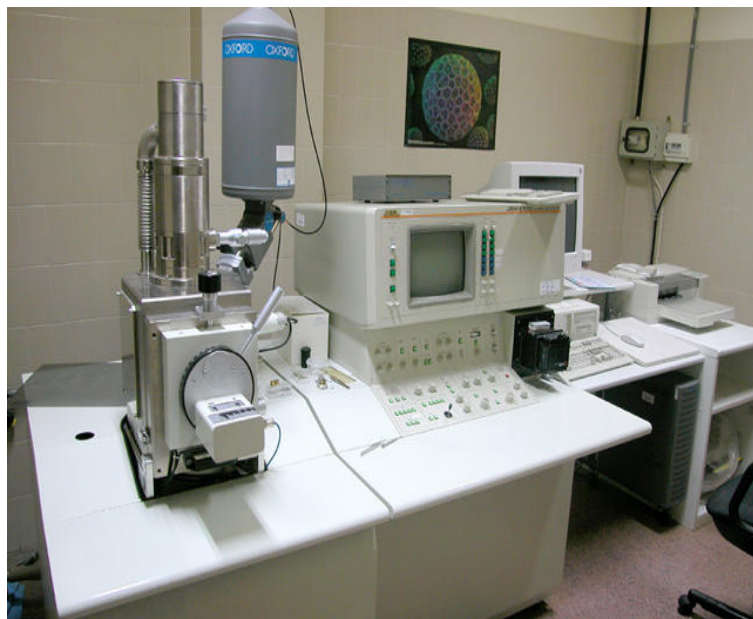


Fig. 12. Microscopio Electrónico de Barrido.

La Fig. 13 muestra el esquema de un instrumento combinado que es a la vez un microscopio de electrones y una microsonda de barrido de electrones. Obsérvese que se utiliza una fuente de electrones y un sistema de focalización de electrones pero mientras que el microscopio utiliza un detector de electrones, la microsonda utiliza un detector de rayos X como el que se describirá más adelante.

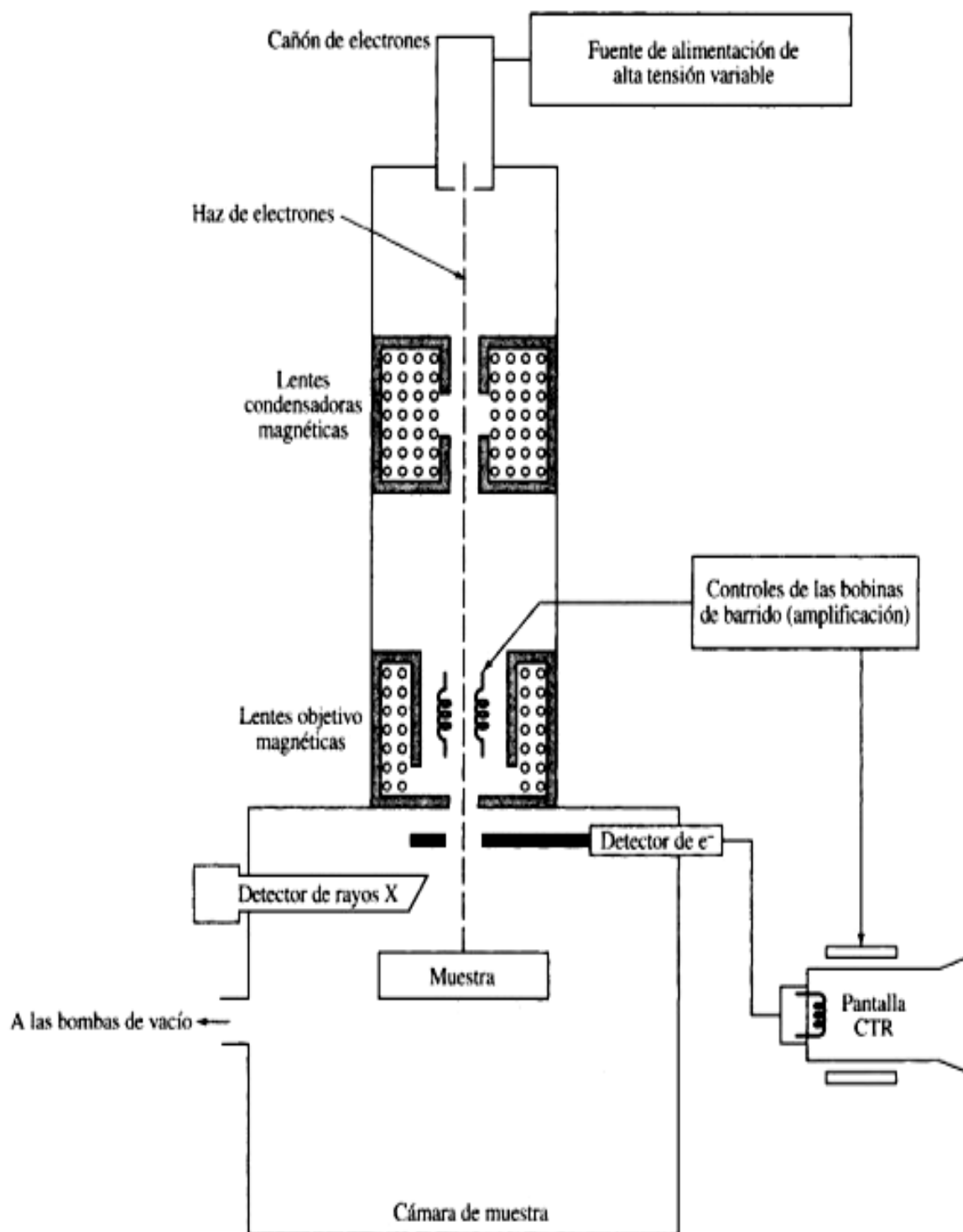


Fig. 13. Esquema de un microscopio electrónico de barrido. Figura tomada de: D.A. Skoog et al. *Principios de Análisis Instrumental*. Mc Graw Hill, Madrid (2002)

El principio de funcionamiento del MEB se basa en el bombardeo de un haz de electrones acelerados a gran velocidad (de 30 a 40 keV) sobre una superficie, el haz de electrones se genera mediante un filamento de tungsteno donde se produce un campo eléctrico y como consecuencia los electrones emitidos convergen sobre un punto minúsculo llamado la zona de paso que tiene un diámetro d_0 , además el filamento es sometido a un alto voltaje y aumenta su temperatura.

El haz de electrones producido se colima utilizando diferentes lentes y bobinas magnéticas hasta hacerlo incidir sobre la muestra, la cual se encuentra bajo vacío. El vacío se realiza para dar más estabilidad a los electrones debido a que éstos son absorbidos por la atmósfera y además evitar ionizaciones de gases.

El principio de la técnica MEB se basa en el bombardeo de una superficie sólida con un haz de electrones acelerados a gran velocidad (30 a 40 keV). El haz de electrones se genera mediante un filamento de tungsteno donde se produce un campo eléctrico y como consecuencia los electrones emitidos convergen sobre un punto minúsculo llamado la zona de paso. El haz de electrones producido se colima utilizando diferentes lentes y bobinas magnéticas hasta hacerlo incidir sobre la muestra, la cual se encuentra bajo vacío. El vacío se realiza fundamentalmente para conservar la energía de los electrones y para evitar que estos sean absorbidos por cualquier traza de gases.

Las señales que se utilizan para mover el haz de electrones en las direcciones X e Y se utilizan también para llevar a cabo los barridos horizontal y vertical de un tubo de rayos catódicos (CRT). La imagen de la muestra se obtiene utilizando la salida de un detector que permite controlar la intensidad en un punto determinado con el CRT. De este modo, este método de barrido produce un mapa de la muestra en el que hay una relación única entre la señal producida en una posición particular en la superficie de la muestra y el punto correspondiente de la pantalla de CRT.

Los electrones que interactúan con la muestra se recogen con diferentes sensores, generando una gran cantidad de señales que son procesadas para obtener diferente tipo de información acerca del material analizado (Fig. 14).

La obtención de rayos X característicos, como resultado de la interacción de los electrones con la materia, permite una de las aplicaciones más importantes en los microscopios electrónicos: analizar la composición de la muestra “in situ”, a la vez que observamos su imagen real. La idea fundamental aplicada para obtener la composición elemental a partir de los rayos X emitidos por una muestra que es bombardeada con electrones [21], consiste en coleccionar durante un determinado tiempo, normalmente del orden de minutos, los fotones de RX que proceden de la muestra, clasificándolos según su energía. La dispersión del haz electrónico dentro de la muestra, se debe principalmente a la colisión múltiple que sufren los electrones con los átomos de la misma mientras pierden su energía. La colisión puede resultar en algunos casos en la expulsión de un electrón desde los átomos de la muestra. Cuando el electrón de una capa interna del átomo es

sacado por un electrón incidente de alta energía, el átomo puede regresar a su estado basal o algún otro de baja energía, como consecuencia, un electrón de las capas superiores pasa a ocupar el hueco en la capa interna emitiendo un fotón.

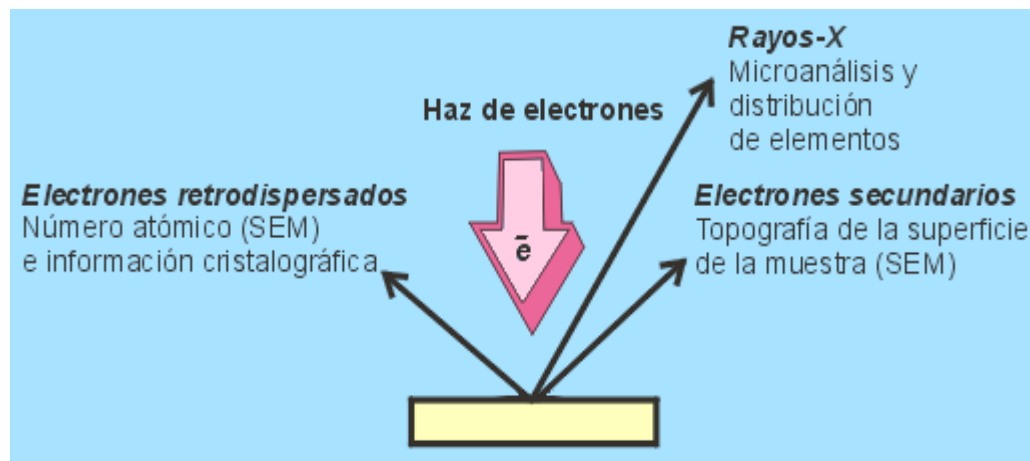


Fig. 14. Interacción de haz de electrones con la muestra.

La emisión de fotones produce un espectro característico de rayos X, mientras que los electrones emitidos son conocidos como electrones Auger. Ambos efectos son muy importantes en el análisis microestructural, debido a que sus energías son características de los elementos que las emitieron. La medida de estas energías permite el análisis químico de la muestra y la medida de la intensidad de la emisión nos da un análisis químico cuantitativo.

En el caso de muestras no conductoras (la mayoría de los óxidos metálicos, así como el caso de los materiales del presente trabajo) necesitan un recubrimiento conductor antes de analizarlas, con el propósito de disipar la acumulación de carga que se presenta cuando se hace incidir el haz de electrones de alta energía. Los recubrimientos más comúnmente empleados son: la pintura de plata, carbono (grafito), pero también se pueden utilizar recubrimientos en forma de películas delgadas de oro, plata o hasta cobre, que al tener mayor uniformidad suprimen más eficientemente los efectos de acumulación de carga que los recubrimientos de grafito. Para formar las películas o deposición de películas delgadas se utiliza el método de Erosión Catódica o "sputtering" (en inglés).

1.6.4 Análisis por fisisorción de N_2

La adsorción es un fenómeno superficial por el que un líquido o un gas (adsorbato) se acumula en la superficie de un sólido adsorbente. Dependiendo de la naturaleza de la interacción adsorbato-adsorbente, la adsorción puede ser clasificada como fisisorción o quimisorción. La fisisorción se produce siempre, el calor de adsorción es pequeño (del

orden del calor de vaporización del adsorbato), las especies adsorbidas mantienen su estructura electrónica y es un proceso que no necesita de energía de activación. Las fuerzas de cohesión de los átomos del interior de un sólido se encuentran compensadas, sin embargo, en la superficie existe una resultante de fuerzas no nula y dirigida hacia el interior que se denomina fuerza de cohesión superficial. Estas fuerzas de cohesión son la característica más importante de la superficie de los sólidos, las cuales generan un potencial de atracción que es en definitiva el responsable de la fisi y quimisorción sobre los sólidos [22].

La fisisorción de gases es la base de una técnica muy utilizada en la caracterización de sólidos, ya que produce información acerca de sus características texturales como son el área superficial exhibida por el sólido, su capacidad adsorptiva y las características de la estructura de poro del sólido analizado; el estudio de la textura de muestras sólidas (superficie específica, volumen de poros, distribución de poros y diámetro de poro) usualmente se evalúan empleando modelos de adsorción estándar como son los de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Es usual caracterizar la estructura porosa de los sólidos, con independencia de su composición química, por los siguientes parámetros [23]:

- a) Superficie específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$): extensión geométrica de la superficie de las paredes de los poros por gramo de sólido adsorbente.
- b) Volumen acumulado de poros, V_p (mL g^{-1}): volumen total de poros por gramo de adsorbente.
- c) Diámetro medio de poro, d_p ($\text{\AA}$).
- d) Distribución del tamaño de poros: función de distribución $dV_p/dD_p = f(d_p)$
- e) Volumen de microporos, V_p (mL g^{-1})

Los valores para estos parámetros se obtienen, principalmente, de las medidas de adsorción y desorción de gases. El adsorbato principalmente empleado es el nitrógeno, pero para cierto tipo de mediciones se emplean argón, kriptón o hidrocarburos. El resultado de la medición es una isoterma de adsorción-desorción, que muestra a la cantidad de gas adsorbido (moles por gramo de adsorbente) como una función de la presión relativa en el intervalo $0 < P/P_0 < 1$ (P es la presión de vapor de equilibrio del adsorbato, P_0 es la presión de vapor saturado del adsorbato líquido puro), a una temperatura dada.

La IUPAC reconoce seis tipos de isotermas de adsorción (fig. 15) [24] sin embargo, en muchos casos la isoterma de adsorción para un recubrimiento bajo ($\theta < 1$) se expresa mediante una simple relación lineal dada por la ley de Henry.

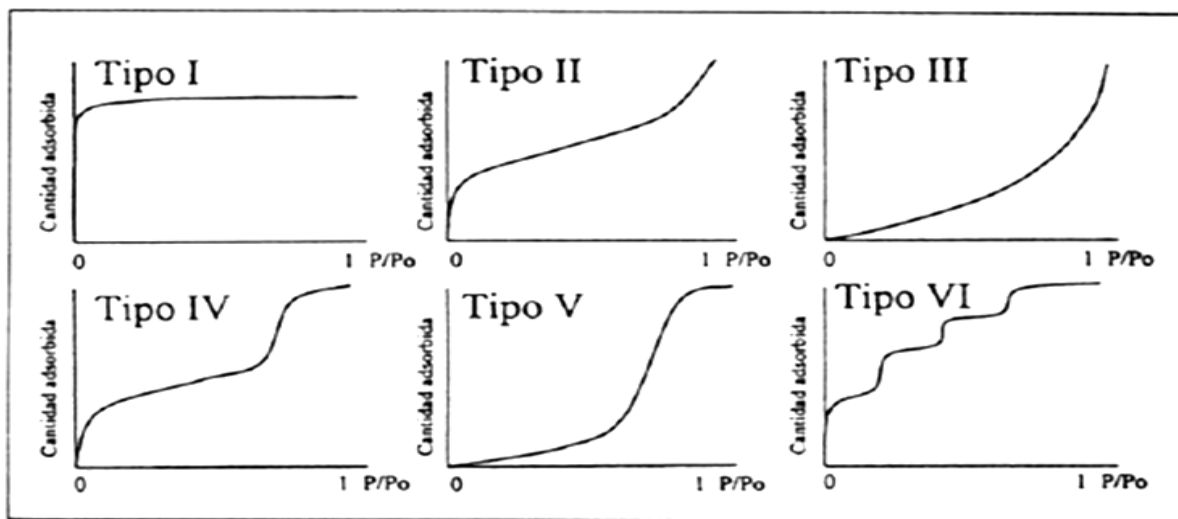


Fig. 15. Tipos de isothermas de adsorción.

La isoterma reversible de tipo **I** es característica de la adsorción sobre sólidos microporosos con superficies externas relativamente pequeñas (e. g., carbones activado, tamices moleculares zeolíticos y ciertos óxidos porosos), donde la adsorción límite está determinada por el volumen accesible de microporos más que por el área superficial interna. La isoterma reversible de tipo **II** es característica de la adsorción en sólidos macroporosos o no porosos, y representa una adsorción de monocapa-multicapa sin restricciones.

La isoterma reversible de tipo **III** no es común, pero para los casos conocidos se asocia a interacciones adsorbato-adsorbente débiles. La isoterma de tipo **IV** es característica de la adsorción sobre sólidos mesoporosos; como distintivo exhibe un incremento importante de la cantidad adsorbida a presiones relativas intermedias, que se asocia al llenado de poros por un mecanismo de condensación capilar del adsorbato.

La isoterma de tipo **V** es poco frecuente y al igual que la isoterma de tipo **III** se asocia a interacciones débiles adsorbente-adsorbato. La isoterma de tipo **VI** es aún más rara, la adsorción en escalones ocurre sólo sobre sólidos con una superficie no porosa muy uniforme, donde la mejor o peor definición de los escalones depende del sistema adsorbato-adsorbente y de la temperatura de adsorción. La altura de cada escalón representa ahora la capacidad de la monocapa para cada capa adsorbida y, en el caso más simple, permanece casi constante en dos o tres capas.

Adicionalmente, durante el proceso de desorción se puede presentar el fenómeno de histéresis, cuando la desorción del mismo volumen de gas adsorbido se produce a presiones más bajas. La histéresis que aparece en la zona de multicapa de las isothermas de fisisorción, se asocia generalmente con condensación capilar en estructuras mesoporosas.

Los llamados ciclos de histéresis pueden presentar una amplia variedad de formas, aunque la IUPAC [24] ha establecido una clasificación de cuatro tipos límite asociados a ciertas formas geométricas de poro (Fig. 16) [25].

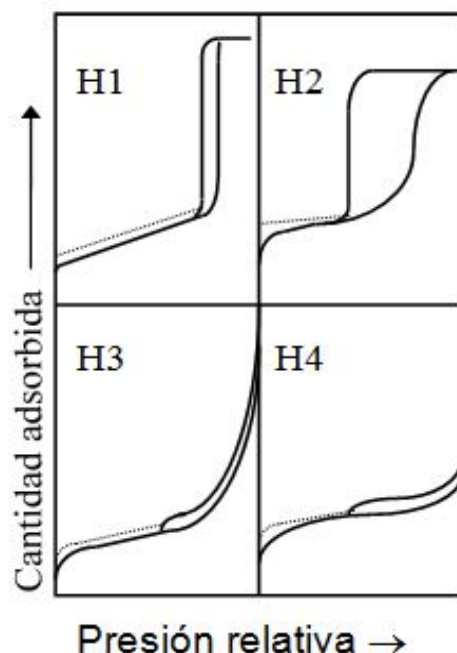


Fig. 16. Ciclos de histéresis.

Aunque el efecto de varios factores sobre la histéresis de adsorción no está completamente entendido, las formas de los ciclos de histéresis se han identificado frecuentemente con estructuras específicas de poro. Así, el tipo **H1** se asocia habitualmente con materiales porosos que consisten en aglomerados o empaquetamientos compactos de partículas esféricas uniformes y con distribuciones estrechas de tamaños de poro [26]. Los ciclos de tipo **H2** se asocian a distribuciones de tamaños y formas de poro no bien definidas; tal comportamiento se observa en óxidos inorgánicos porosos y se atribuye a diferencias en los mecanismos de evaporación y condensación en poros con cuellos estrechos y cuerpos anchos (tipo “tintero”), aunque ahora se reconoce que han de tenerse en cuenta efectos de interconexión en la red de poros que producen fenómenos de percolación. El ciclo de tipo **H3** lo exhiben agregados de partículas en forma de placas que dan lugar a poros en forma de rendijas. De modo similar, el ciclo de tipo **H4** se asocia frecuentemente con poros estrechos en forma de rendijas y con la presencia de microporosidad.

En muchos sistemas, especialmente en los que contienen microporos, puede observarse histéresis a baja presión (indicada por líneas de trazos en la Fig. 16), que se extiende hasta las más bajas presiones alcanzables. La eliminación del material residual adsorbido, sólo es posible, entonces, si el adsorbente se desgasifica a temperaturas más

altas. Este fenómeno puede asociarse con el hinchamiento de la estructura porosa no rígida o con la retención irreversible de moléculas en poros (o a través de entradas de poros) de aproximadamente la misma anchura de la molécula del adsorbato o, en algunos casos, con una interacción química irreversible del adsorbato con el adsorbente.

Luego entonces, la forma de las isothermas nos puede dar información sobre el tipo de porosidad del sólido. Se han desarrollado numerosos métodos con el objeto de estimar algunas de las propiedades relacionadas con la porosidad de los sólidos, tales como superficie específica, volumen de poros, distribución de tamaño de poros, etc. Entre ellos el método BET [27] para el cálculo de la superficie específica y el método BJH [28] para el cálculo de la distribución de tamaño de poro, son los que se usan más ampliamente.

El método BET, propuesto por Brunauer-Emmett-Teller, sigue siendo el más utilizado para la determinación de superficies específicas y volúmenes de monocapa. La idea central consiste en que conocida la cantidad de gas absorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa cada una de las moléculas adsorbidas, es posible estimar el área del sólido. Para calcular la cantidad de gas adsorbido necesario para la formación de una monocapa, n_a se utiliza la siguiente ecuación:

$$\frac{p}{n(p_0 - p)} = \frac{1}{n_a C} + \frac{C-1}{n_a C} \frac{p}{p_0}, \quad \text{Ec. 1.1}$$

Donde C (constante BET) es una constante que está relacionada con el calor de adsorción de la monocapa. De la representación de $p/n(p_0 - p)$ frente a p/p_0 obtenemos una línea recta con $1/Cn_a$ como ordenada al origen y con pendiente $(C-1)/Cn_a$. A partir de estos valores se pueden calcular C y n_a .

El método BJH, desarrollado por Barrer, Joyce y Halenda, es el más utilizado para el cálculo de volumen y distribución de tamaño de poro. Dicho método se desarrolla basándose en la ecuación de Kelvin (Ec. 1.2) y teniendo en cuenta los fenómenos de condensación capilar:

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\left(\frac{2\gamma w_m \cos \theta}{RT r_c}\right), \quad \text{Ec. 1.2}$$

Donde r_c es el radio para poros de forma cilíndrica o la distancia entre láminas para los de tipo rendija, γ es la tensión superficial, m es el volumen molar y θ el ángulo de contacto. El método da valores de volumen de poro frente a tamaño de poro. La condensación capilar en mesoporos comienza a presiones relativas superiores a 0.4. Un aumento de la presión relativa provoca un aumento en el grosor de la capa de gas adsorbida.

1.6.5 Análisis por desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD de NH_3)

La técnica de desorción de NH_3 a temperatura programada (TPD por sus siglas en inglés) será utilizada para caracterizar centros ácidos sobre la superficie de los materiales estudiados. Se llevará a cabo mediante quimisorción de NH_3 inicialmente adsorbido a temperatura ambiente. Con este tipo de análisis se obtendrá información sobre acidez superficial total y la distribución de la fuerza de los centros superficiales de carácter ácido. Para estas mediciones también se utilizará equipo automatizado Autosorb-1C-MS de Quantachrome (Fig. 17).



Fig. 17. Equipo de caracterización textural de sólidos en forma de polvos Autosorb-1C-MS de Quantachrome.

En el campo de la catálisis heterogénea, el análisis térmico es frecuentemente usado como una herramienta para investigar los cambios de reactividad másica y/o superficial de muestras sólidas en contacto con cierta atmósfera circundante, como resultado de variaciones en la composición, el método de preparación o el tratamiento preliminar del sólido.

Dos importantes técnicas termo-analíticas de uso extendido en la caracterización de adsorbentes y catalizadores, son la Desorción a Temperatura Programada (TPD, por sus siglas en inglés) y la Reducción a Temperatura Programada (TPR, por sus siglas en inglés). La idea básica en la que se fundamentan estas dos técnicas es el estudio de las reacciones másicas y/o superficiales de sólidos (adsorbentes o catalizadores) con una atmosfera gaseosa específica, realizando el análisis continuo de la composición de la fase gaseosa [29].

En un análisis TPD, un sólido cuya superficie fue previamente saturada por adsorción con un gas bajo condiciones bien definidas, se somete a una elevación programada de temperatura y se mide continuamente la cantidad de gas desorbido [30, 31]. En un análisis TPR, la forma oxidada precursora de un adsorbente o catalizador se somete a una elevación programada de temperatura, mientras está en contacto con una corriente de una fase gaseosa reductora; la velocidad de reducción se mide continuamente analizando la composición del gas reductor a la salida del reactor [32].

La superficie de un catalizador (o de un adsorbente) puede contener sitios activos de naturaleza ácida y/o básica, que según la clase de la reacción catalítica (reformación, condensación aldólica, deshidratación, deshidrogenación, etc.) pueden involucrarse individualmente o conjuntamente. Para la caracterización de un sólido con estas propiedades químicas, es necesario determinar el tipo de acidez o basicidad (Lewis o Brönsted) de los sitios activos, así como su densidad y fuerza. Aunque las sondas moleculares usualmente utilizadas por la técnica TPD para la caracterización de sólidos ácidos y/o básicos –amoníaco para detectar sitios ácidos y CO_2 para detectar sitios básicos- no discriminan entre sitios Brönsted o Lewis, permiten obtener importante información sobre las poblaciones totales de sitios ácidos o básicos, así como sobre la fuerza (energía) de tales sitios; el reconocimiento de la naturaleza Brönsted o Lewis de sitios ácidos o básicos en la superficie de un sólido, se realiza mediante técnicas de titulación basadas en espectroscopia IR.

CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La metodología de esta investigación se divide en tres etapas; preparación del material híbrido, caracterización de la fase orgánica y caracterización estructural de materiales soporte y materiales impregnados.

2.1 Etapa uno. Preparación del material híbrido.

2.1.1 Obtención de los soportes inorgánicos.

Las zeolitas FAU utilizadas como soportes tienen una composición química dada por la fórmula mínima $[(Ca, MgNa_2)_{29} (H_2O)_{240}] [Al_{58}Si_{134}O_{384}]$. Estas zeolitas fueron suministradas por la Cia. ZEOLYST, que las comercializa con el código CVB. La sílice mesoestructurada MCM-41 fue sintetizada por método hidrotérmico auxiliado con agente estructurante [33], utilizando sílice fumada como fuente de silicio (99.9%, Aldrich®), bromuro de cetiltrimetilamonio como agente estructurante (CTABr, Aldrich®), hidróxido de tetraetilamonio como agente regulador de pH (solución al 20%, Aldrich®) y agua desionizada como medio de reacción.

2.1.2 Preparación del material vegetal y obtención del extracto orgánico de la planta *Tournefortia hirsutissima* L.

La hierba *Tournefortia hirsutissima* L. fue recolectada directamente en su hábitat natural, en un bosque seco caducifolio del estado de Puebla, México. El material vegetal fue secado y deshidratado al aire libre durante 5 días, para posteriormente convertirlo en polvo. El extracto fue preparado por maceración sucesiva del polvo (50 g) con un solvente polar (etanol), durante 24 horas y bajo agitación. Subsecuentemente el solvente fue removido por evaporación en atmósfera de O_2 y a temperatura de 90 °C, para obtener 15 ml de extracto. Finalmente, el extracto fue filtrado para eliminar sólidos y concentrado en vacío a 40 °C.

2.1.3 Preparación de materiales híbridos: Estabilización y formación de nanodepósitos orgánicos.

Los soportes (500g) fueron secados a una temperatura de 300 °C por 8 horas; posteriormente se dejaron enfriar a 30 °C. Los nanodepósitos orgánicos fueron formados y estabilizados en zeolitas FAU y materiales tipo MCM-41 por medio del método de impregnación. En un primer paso los soportes o sustratos seleccionados, fueron mojados y suspendidos en un volumen calculado del extracto orgánico de la planta *Tournefortia hirsutissima* L. (25 ml), en condiciones de agitación durante 24 h. En el siguiente paso, el

solvente fue removido por evaporación a la temperatura de 90°C en atmosfera de O₂. Finalmente, los nanodepósitos de la fase orgánica fueron crecidos y estabilizados a la temperatura de 150°C en atmosfera de O₂, durante 6 h.

Los materiales híbridos resultantes fueron etiquetados como zeolitas CVB700, CVB600, CVB500, CVB400, CVB300, CVB100 y MCM-41. En la Tabla 1 se indican algunas características de las zeolitas empleadas como fase inorgánica de los materiales híbridos finales, según datos suministrados por el proveedor. Las diferencias entre cada uno de los materiales soportes, radica en su relación Si/Al, catión nominal predominante y la concentración de Na₂O g %.

Cabe señalar que para fines prácticos, las muestras se clasificaron posteriormente agregando una S para materiales soporte, y una I para materiales híbridos.

Tabla 1. Propiedades de Zeolitas FAU-CVB y Sílice MCM-41.

Materiales Soporte	SiO₂/Al₂O₃	Catión nominal predominante	Na₂O g %	Tamaño de la celda unidad, Å
CBV 100*	5.1	Na ⁺	13.0	24.65
CBV 300*	5.1	NH ₄ ⁺	2.8	24.68
CBV 400*	5.1	H ⁺	2.8	24.50
CBV 500*	5.2	NH ₄ ⁺	0.2	24.53
CBV 600*	5.2	H ⁺	0.2	24.35
CBV 720*	30	H ⁺	0.03	24.28
MCM-41	NA	NA	NA	NA

*Zeolitas FAU

Por su parte, la dimensión de la celda unidad es similar para todas las zeolitas FAU-CVB, como se muestra en la Fig. 18.

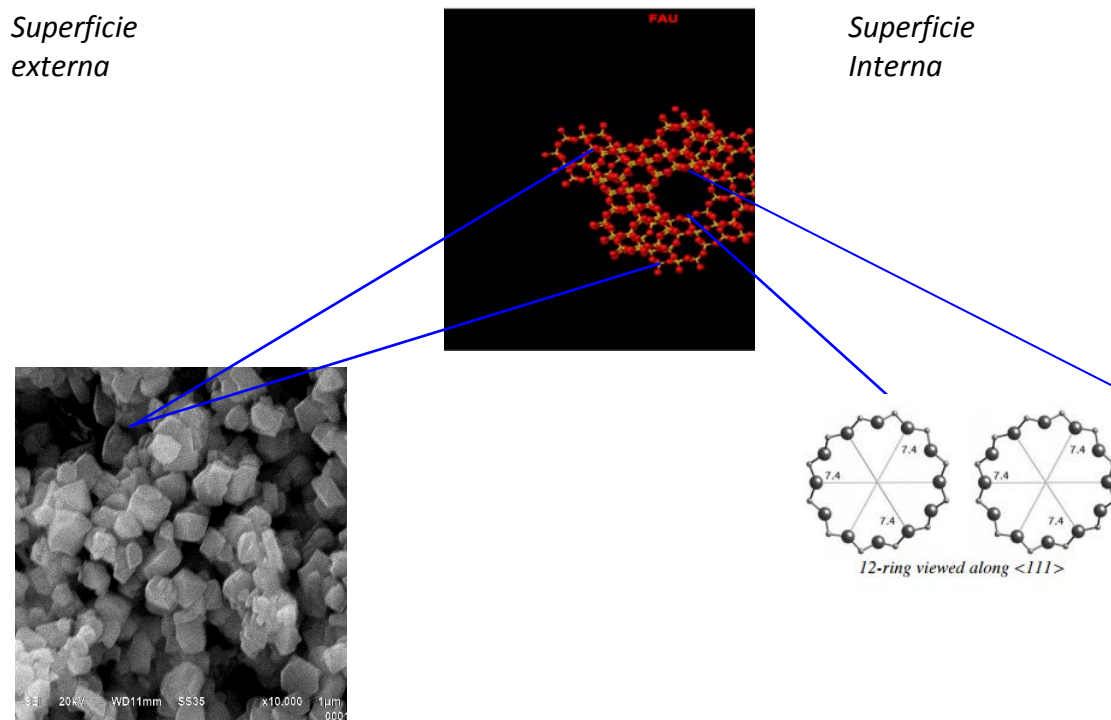


Fig. 1. Superficies interna y externa en zeolitas FAU.

2.2 Etapa dos. Caracterización de la fase orgánica.

2.2.1 Identificación por GC-MS de biocompuestos extraídos de *Tournefortia hirsutissima* L.

El análisis GC-MS del extracto se realizó usando un sistema acoplado de cromatógrafo de gases Agilent Modelo 7890A y espectrómetro de masas Agilent Modelo 5975 MSD. Se empleó una columna capilar de propósito general HP-5MS (30 m, 0.25 mm DI, $d_f = 0.5 \mu\text{m}$). La técnica de detección en el espectrómetro de masa fue por impacto electrónico, empleando una energía de ionización de 70 eV. Se usó Helio Grado 5.5 (99.9999 %) como gas portador, con una velocidad de flujo constante de 1.2 mL/min y un volumen de muestra de 1.0 μL inyectado en la modalidad "Split" (razón de Split 70:1). Las temperaturas del inyector, del cuadrupolo y de la cámara de ionización se fijaron en 250, 150 y 230 ° C, respectivamente. El análisis cromatográfico fue realizado operando el horno de la columna con el siguiente programa de temperatura: 120 °C por 2 min, 120 a 250 ° C

@ 10 °/min, 250 ° C por 50 min. El patrón de fragmentación para cada pico (espectro de masas) fue analizado en el rango de 10 a 550 Daltons, escaneando a intervalos de 0.05 s. La corrida cromatográfica total fue de 65 min y las cantidades relativas de cada componente fueron calculadas comparando su área promedio de pico contra el área total de todos los picos, empleando un software GC/MSD ChemStation de Agilent Technologies.

2.3 Etapa tres. Caracterización estructural de materiales soporte y materiales híbridos.

2.3.1 Análisis por difracción de rayos X.

Los análisis de difracción de las muestras problema se realizaron con un difractómetro SIEMENS D500 utilizando radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$), operando a 40 kV y 30 mA. Las muestras fueron molidas previamente y las fases cristalinas presentes se identificaron con ayuda de tarjetas del Comité Conjunto de Estándares de Difracción (JCPDS) [34]. La sílice MCM-41 fue analizada a ángulo bajo ($2\theta < 5^\circ$), mientras que las Faujasitas se analizaron a ángulo alto con 2θ en el intervalo de 5 a 65° , con un tamaño de paso de 0.03° y un lapso de tiempo de 6 s.

2.3.2 Microscopia electrónica de barrido.

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-5300 con filamento de tungsteno, operado a 10 kV y a la temperatura de 298 K, para obtener las micrografías de la morfología superficial tanto de los materiales de soporte como de los materiales híbridos obtenidos. Los análisis químicos fueron realizados por espectroscopia de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés), para el que las muestras sólidas fueron previamente tratadas mediante la técnica de “sputtering” con nanopartículas de grafito, debido a que la sílice y los silicoaluminatos no son materiales conductores.

2.3.3 Análisis por fisisorción de N_2 .

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se midieron a la temperatura de ebullición del nitrógeno ($\sim 77 \text{ K}$, temperatura de ebullición a las condiciones de altitud de la Ciudad de Puebla, México) y en todo el intervalo de presiones relativas p/p_0 ; la presión de saturación p^0 fue registrada continuamente durante el curso de las medidas de adsorción en un equipo Autosorb-1C-MS de Quantachrome, para análisis de sólidos en forma de polvos (Fig. 17). Para ello, simultáneamente se introdujo gas nitrógeno dentro de dos celdas, una de referencia y otra de medición que contiene la muestra de sólido, a una presión predeterminada; en una corrida típica se utilizaron 30-40 mg de cada sólido, contenidos en una celda de fisisorción. Los transductores de presión de equipo determinan la diferencia de presiones entre las celdas cuando se alcanza el equilibrio de adsorción en la celda de medición y calcula el volumen de nitrógeno adsorbido por gramo de material en condiciones estándar de presión y temperatura (STP). La isoterma de

adsorción se construye punto a punto, variando sucesivamente la presión del adsorbato en el intervalo $0 < P/P_0 < 1$, dando tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio para cada punto. Previo al ensayo de adsorción, las muestras sólidas no impregnadas con el extracto orgánico son sometidas a un proceso de limpieza bajo condiciones de vacío a 200 °C durante 24 h, para eliminar gases adsorbidos. Para muestras impregnadas con el extracto orgánico, la etapa de desgasificación se realizó bajo condiciones de vacío a 80 °C durante 24 h, a fin de proteger la integridad de los componentes orgánicos impregnados. Después de la desgasificación, se determina la masa exacta de muestra sólida a analizar, por diferencia de pesadas.

2.3.4 Análisis por desorción de amoníaco a temperatura programada.

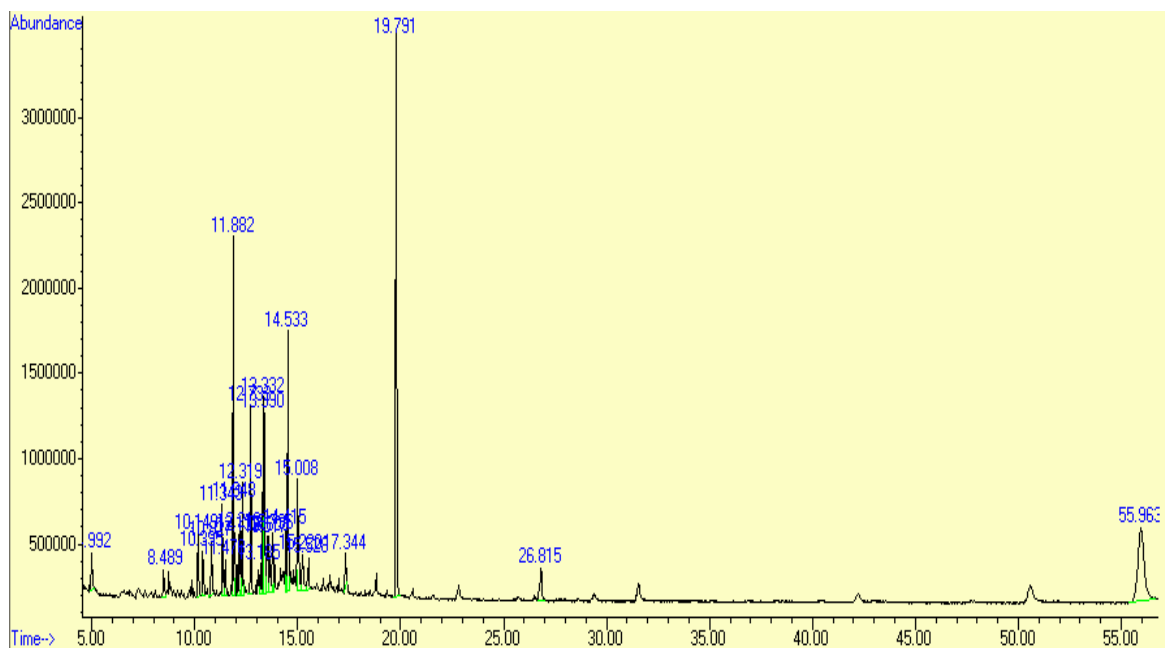
Las muestras de zeolitas Faujasita y MCM-41 utilizadas como soporte para el extracto orgánico de la planta *Tournefortia hirsutissima* L., así como los propios materiales impregnados, fueron analizadas por la técnica de desorción a temperatura programada de NH_3 , a fin de caracterizar sus propiedades ácidas. Debido a su estructura y composición química, las zeolitas como la Faujasita son materiales con propiedades ácidas que se deben fundamentalmente a la presencia de los aluminios que originan una deficiencia de carga eléctrica local que se traduce en centros ácidos. En la práctica, este tipo de caracterización se realizó en un equipo automatizado para mediciones de fisisorción y quimisorción Autosorb-1C-MS de Quantachrome, equipado con un horno de temperatura programable (Fig. 17) y un detector MS (espectrómetro de masas) modular con cuadrupolo de la marca Pfeiffer GSD300.

En una corrida típica de desorción a temperatura programada con NH_3 (TPDs de NH_3) se cargan aproximadamente 100 mg de muestra sólida (Zeolitas tipo Faujasita o MCM-41) en una celda especial para quimisorción, contenida entre tapones de lana de cuarzo. Para efectos de limpieza, la muestra se pre trató en flujo de He grado Ultra Alta Pureza (UAP) hasta 500 °C, aplicando un programa de temperatura con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Después de enfriar la celda de quimisorción, se realiza la adsorción de NH_3 a temperatura ambiente. Para eliminar el amoníaco fisisorbido y en exceso, la muestra sólida dentro de la celda de quimisorción se somete primero a un periodo de evacuación a alto vacío y luego a una purga con flujo de helio. Finalmente, la desorción de amoníaco quimisorbido se realiza calentando en flujo de He desde temperatura ambiente hasta 900 °C, a una velocidad de 15 °C/min. La masa del amoníaco desorbido se detectó mediante el espectrómetro de masas como una función de la temperatura. Mediante un software especial de reconocimiento, se monitorearon las masas 16 y 17 de los iones producidos por impacto electrónico sobre el NH_3 .

Finalmente los resultados son reprocesados mediante el programa para gráficos Origin para su presentación.

La interpretación del espectro de masas fue realizada usando la base de datos NIST08.L (de National Institute of Standard and Technology) conteniendo más de 360,000 patrones de fragmentación reportados. El espectro de cada componente detectado en el extracto etanólico de *Tournefortia hirsutissima* L., fue comparado con los espectros de componentes conocidos almacenados en la librería NIST08.L. El nombre, masa molecular y estructura de los componentes del extracto fueron comprobados y asumidos según la probabilidad de asertividad con los patrones de la base de datos.

Los componentes presentes en el extracto etanólico de hojas de *Tournefortia hirsutissima* L. fueron identificados por espectroscopia de masas, según fueron eluidos desde la columna cromatográfica. El cromatograma total de picos (TIC) resultante, se presenta en la Fig. 19.



La composición química y la concentración relativa de cada uno de los componentes presentes en el extracto etanólico de *Tournefortia hirsutissima* L., fueron estimados mediante la integración de las áreas bajo los picos cromatográficos y el análisis de los patrones de fragmentación registrados por el escaneo en el máximo de los mismos,

aplicando las funciones del software especializado GC/MSD ChemStation de Agilent Technologies. En la Tabla 2 se resume la información obtenida del análisis cromatográfico y del análisis de masas, para cada uno de los compuestos separados en las condiciones del análisis cromatográfico aplicado.

Tabla 1. Composición química orgánica del extracto etanólico de *Tournefortia hirsutissima* L. medido por GC-MS.

Pico	R _T (min)	Componentes	Fórmula	M g mol ⁻¹	C _R %
1	4.991	2-Cyclohexylpiperidine	C ₁₁ H ₂₁ N	167	1.05
2	8.495	1-Oxaspiro[2.5]octane, 5,5-dimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)-	C ₁₄ H ₂₂ O	206	1.10
3	10.148	[1,1'-Biphenyl]-2,2'-diol	C ₁₂ H ₁₀ O ₂	186	2.51
4	10.389	3-Buten-2-one, 4-(4-hydroxy-2,2,6-trimethyl-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-yl)-	C ₁₃ H ₂₀ O ₃	224	1.66
5	10.827	s-Indacene-1,7-dione, 2,3,5,6-tetrahydro-3,3,5,5-tetramethyl-	C ₁₆ H ₁₈ O ₂	242	1.82
6	11.341	Acetic acid, 2-(2,2,6-trimethyl-7-oxa-bicyclo[4.1.0]hept-1-yl)-propenyl ester	C ₁₄ H ₂₂ O ₃	238	2.55
7	11.473	Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis[2-methyl-	C ₁₇ H ₂₀ O ₂	256	1.35
8	11.878	3,7,11,15-Tetramethyl-2-hexadecen-1-ol (Phytol)	C ₂₀ H ₄₀ O	296	14.91
9	11.943	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-	C ₁₈ H ₃₆ O	268	1.76
10	12.217	[1,1'-Biphenyl]-2,2'-diol	C ₁₂ H ₁₀ O ₂	186	1.92
11	12.732	Hexadecanoic acid, methyl ester	C ₂₅ H ₄₂ O ₂	374	4.08
12	13.181	Phthalic acid, butyl nonyl ester	C ₂₁ H ₃₂ O ₄	348	0.84
13	13.334	Phenol, 2,2'-methylene bis-	C ₁₃ H ₁₂ O ₂	200	4.53
14	13.389	Hexadecanoic acid, ethyl ester	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	4.77
15	13.520	1-Heptatriacotanol	C ₃₇ H ₇₆ O	536	3.67
16	13.608	Phenol, 2-[(4-	C ₁₃ H ₁₂ O ₂	200	2.51

		hydroxyphenyl)methyl]-			
17	13.794	Perhydroanthracene-2,3,4a,6,7,8a,9a,10a-octaol, 2,8-bis(trifluoroacetate)	C ₁₈ H ₂₂ F ₆ O ₁₀	512	1.63
18	14.429	10-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-	C ₂₃ H ₃₈ O ₂	346	1.98
19	14.998	(E)-9-Octadecenoic acid ethyl ester	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310	4.11
20	15.217	Methyl 17-methyl-octadecanoate	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312	1.54
21	19.804	1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl) ester	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	21.04
22	26.812	2,6,10,14,18,22-Tetracosahexaene	C ₂₀ H ₃₄ O	410	2.24
23	55.946	γ-Sitosterol	C ₂₉ H ₅₀ O	414	16.42

Siendo R_T el tiempo de retención, M la masa molecular y C_R la concentración relativa (%) de cada analito en el extracto etanólico de *Tournefortia hirsutissima* L.

De acuerdo con nuestros análisis se detectaron e identificaron 23 compuestos, encontrándose que los más importantes en términos de sus concentraciones relativas son 3,7,11,15-tetrametil-2-hexadecen-1-ol (14.91 %), ácido 1,2-benzendicarboxílico, mono(2-etilhexil) éster (21.04 %) y γ-sitosterol (16.42 %). Los siguientes componentes en importancia según el mismo criterio fueron, 2,2'-metilenbis-fenol (4.53 %), ácido hexadecanóico, éster etílico (4.77 %), etiléster del ácido (E)-9-octadecenóico (4.11 %), ácido hexadecanóico, ester metílico (4.08 %) y 1-heptatriacotanol (3.67 %). Las concentraciones relativas de cada componente fueron evaluados excluyendo el área del pico correspondiente al solvente (etanol). La identidad de cada especie química detectada fue confirmada comparando su espectro de masas obtenido a su tiempo de retención característico, con los espectros de estándares de estos mismos compuestos almacenados en una base de datos. Un resultado interesante de los análisis realizados, es que los biocompuestos contenidos en la planta llamada *Tournefortia hirsutissima* L. difieren de los contenidos en la planta conocida como *Tournefortia hartwegiana*, y que sólo el compuesto llamado γ-sitosterol es común a ambas plantas. Para las posibles aplicaciones de los materiales híbridos sintetizados, este hecho resulta muy importante, ya que ha sido reportado que este compuesto induce la producción de insulina y produce el efecto llamado angiogénesis [35]. La angiogénesis es el proceso fisiológico que consiste en la formación de vasos sanguíneos nuevos a partir de los vasos preexistentes, es un fenómeno normal durante el desarrollo embrionario, el crecimiento del organismo y en la cicatrización de las heridas. Luego entonces, cabe esperar que al aplicar nuestros materiales híbridos en forma de polvo a una herida de pie diabético, ocurra una dosificación gradual del agente angiogénico γ-sitosterol que induzca la formación de

nuevos vasos sanguíneos, favoreciendo una mejor irrigación del tejido afectado y una más rápida cicatrización del mismo. Sin embargo, cabe señalar que el mismo fenómeno de angiogénesis es también un proceso fundamental para el crecimiento de los tumores malignos.

En las Figs. 20 a 25, se muestran los espectros de masas por medio de los cuales se confirmó la identidad de fitoquímicos específicos en el extracto etanólico de *Tournefortia hirsutissima* L.



Fig. 2. Phytol (Sinónimos: 2-Hexadecen-1-ol, 3, 7, 11, 15-tetramethyl-, [R-[R*, R*-(E)]]-trans-Phytol; 3, 7, 11,15-Tetramethyl-2-hexadecen-1-ol; (2E)-3, 7, 11,15-Tetramethyl-2-hexadecen-1-ol).

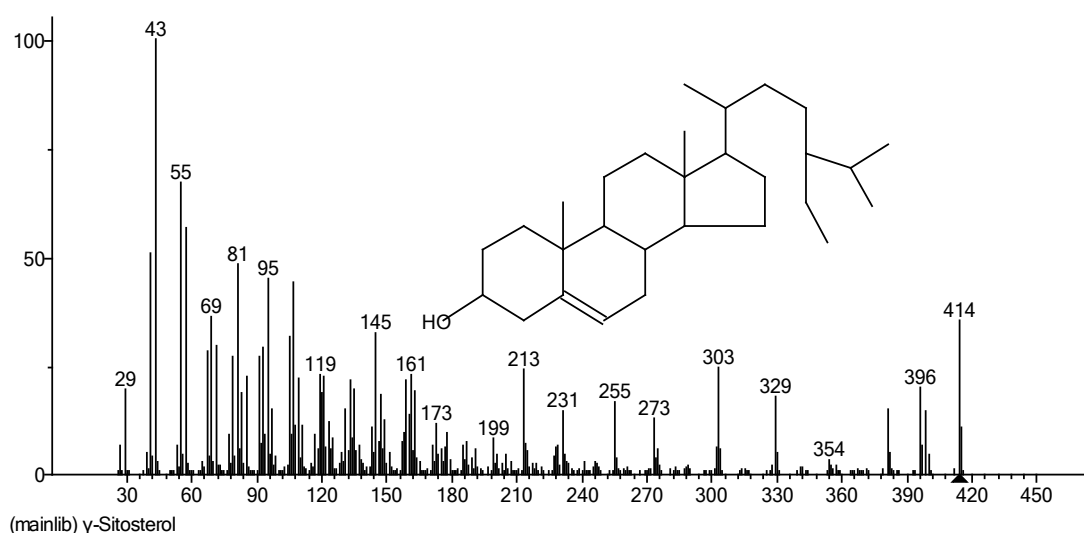


Fig. 3. γ-Sitosterol (Sinónimos: Stigmast-5-en-3-ol, (3β,24S)-; Stigmast-5-en-3β-ol, (24S)-; Clionasterol; Fucosterol, 8-dihydro-; 24β-Ethyl-5-cholesten-3β-ol; 6-Dihydrofucosterol; 22,23-Dihydroporiferasterol; 24S-Ethylcholest-5-en-3β-ol; 24β-Ethylcholeste

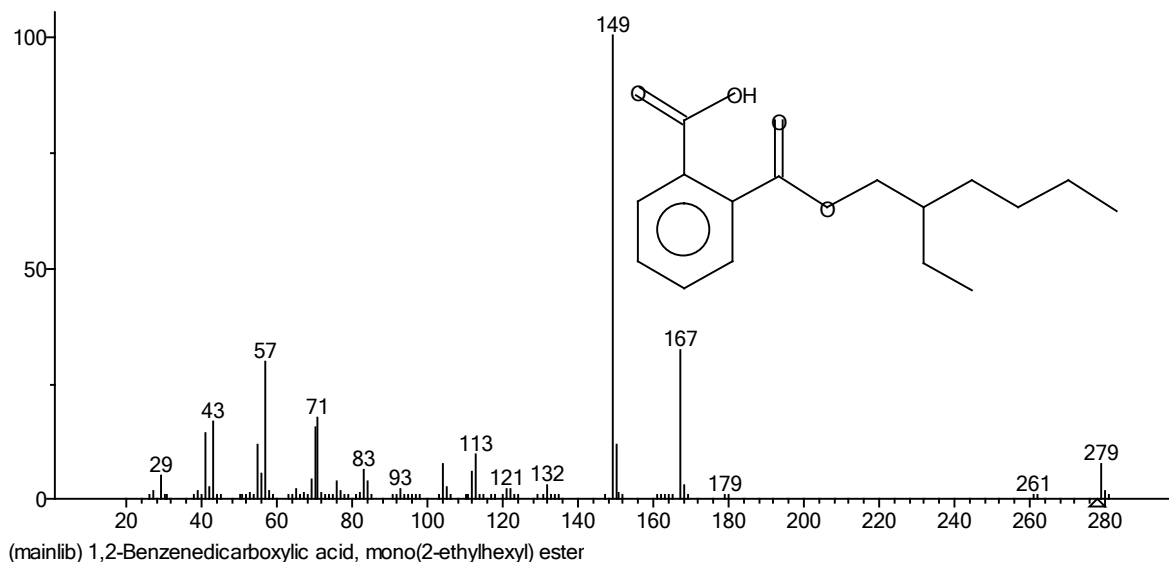


Fig. 4. 1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl) ester (Sinónimos: Mono(2-ethylhexyl) phthalate; Phthalic acid, mono-(2-ethylhexyl) ester; Mehp; Monoethylhexyl phthalate; Mono-2-ethylhexyl phthalate; 2-(((2-Ethylhexyl)oxy)carbonyl)benzoic acid).

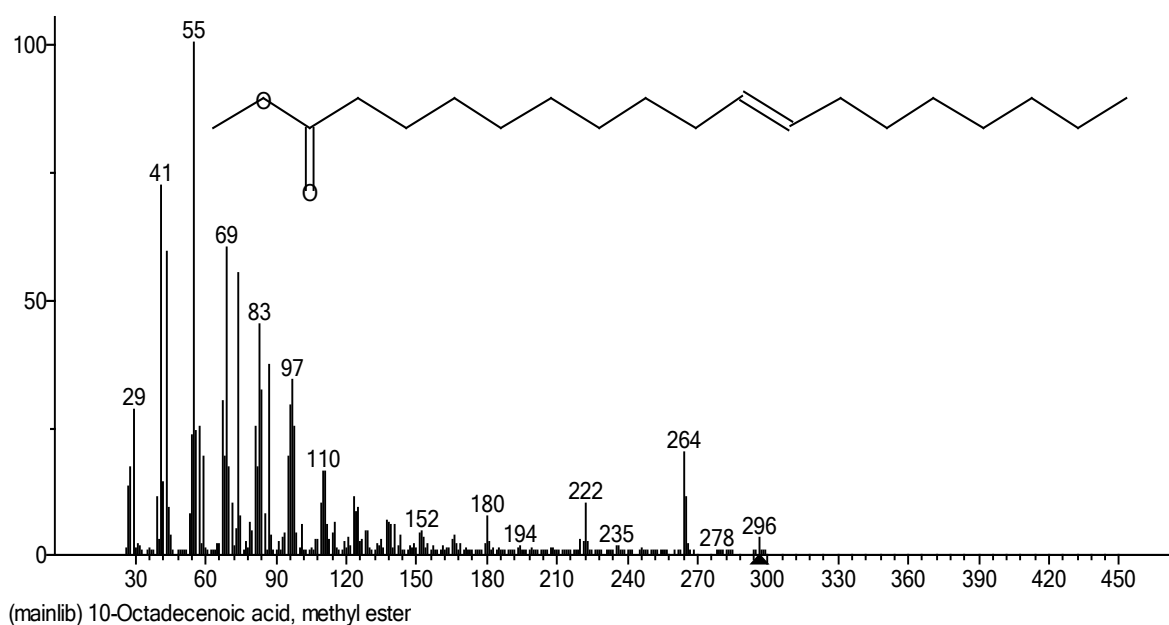


Fig. 5. 10-Octadecenoic acid, methyl ester (Sinónimos: 1.Methyl (10E)-10-octadecenoate).

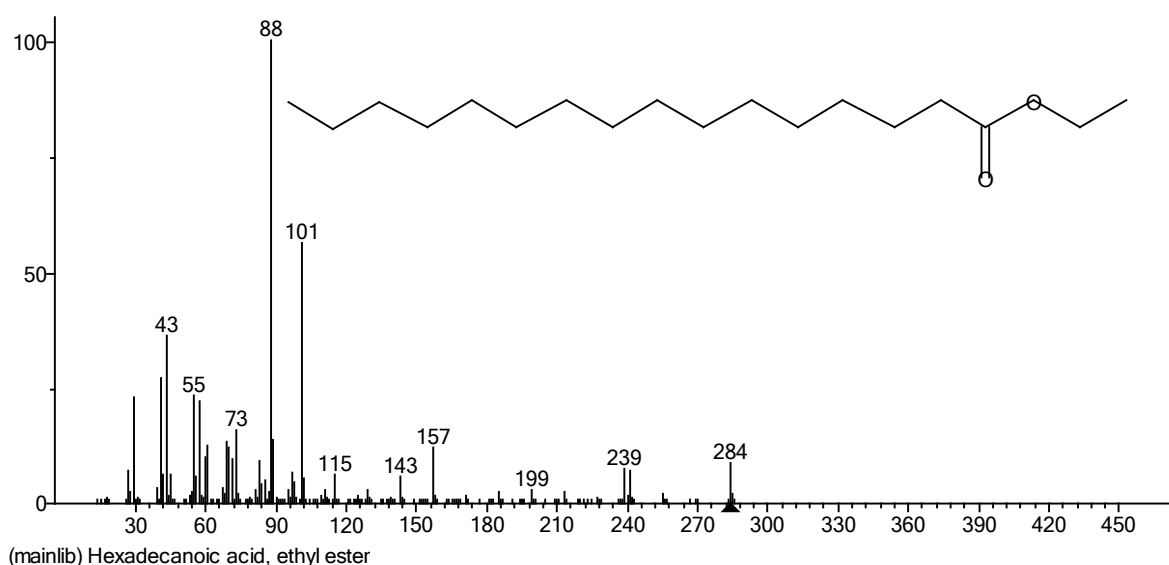


Fig. 6. Hexadecanoic acid, ethyl ester (Sinónimos: Palmitic acid, ethyl ester; Ethyl hexadecanoate 3.Ethyl palmitate).

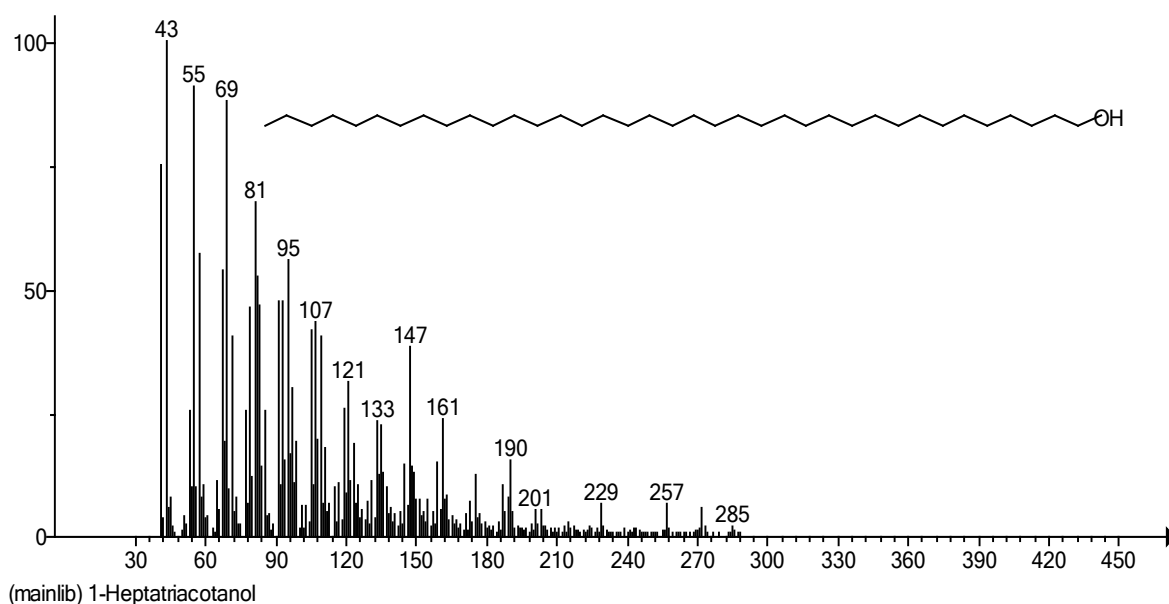


Fig. 7. 1-Heptatriacotanol (Sinónimos: 1.1-Heptatriacontanol)

La Tabla 3 lista algunos fitocomponentes importantes identificados en nuestros análisis, así como sus actividades biológicas conocidas y reportadas [36-39]. Entre ellos sobresalen Fitol, ácido 1,2-benzendicarboxílico, mono (2-etilhexil) éster y γ -Sitosterol, cuya presencia no es común en otras plantas medicinales. La presencia de estos fitoquímicos en las hojas de *Tournefortia hirsutissima* L., permiten prever la potencial aplicación de nuestros materiales híbridos en el tratamiento de infecciones de diversos tipos de tejidos, así como de otros padecimientos, debido a sus efectos terapéuticos

reconocidos. De acuerdo con la literatura especializada, sustancias promotoras de especies anti radicales libres como aquéllas similares o precursoras de vitamina E, constituyen una clase novedosa y prometedora de fármacos para el tratamiento de artritis reumática y posiblemente otras enfermedades inflamatorias e infecciosas, como las lesiones que padecen pacientes diabéticos.

Tabla 2. Actividad biológica de fitoquímicos identificados en extracto etanólico de hojas de *Tournefortia hirsutissima* L.

Pico	Nombre de Componente	Naturaleza del Componente	Actividad
1	Ácido hexadecanóico	Compuesto plastificante	Antimicrobiana Anti-incrustante
2	Etil éster del ácido hexadecanóico	Éster de ácido palmítico	Antioxidante, hipocolesterolémico, nematicida, pesticida, lubricante, antiandrogénico, saborizante, hemolítico, inhibidor de 5a-reductasa
3	3, 7, 11, 5-Tetrametil-2-hexadecen-1-ol (Fitol)	Diterpeno	Antimicrobiana, anti-inflamatoria, anticancerígena, diurética
4	Di-iso-octil éster del ácido 1,2-Benzendicarboxílico	Compuesto plastificante	Antimicrobiana, anti-incrustante
5	Vitamina E	Compuesto vitamínico	Anti-envejecedor, analgésico, antidiabético, anti-inflamatorio, antioxidante, antidermatítico, antileucémico, antitumoral, anticancerígeno, hepatoprotectivo, hipocolesterolémico, anti-ulcerogénico, vasodilatador, anti-espasmódico, antibronquiotico, anticoronario
6	γ -Sisosterol	Fitosterol (esterol)	Hipolipidémico (anti hiperlipidosis) Anticancerígeno
7	1-Pentatriacotanol	Triterpeno	Antimicrobiano

Si bien es conocido en medicina tradicional que los lavados y las compresas de infusiones acuosas de las hojas de la planta *Tournefortia hirsutissima* L., coadyuvan a la cicatrización de heridas de “pie diabético”, podemos suponer que nuestros materiales híbridos representan una forma farmacéutica que deberá potenciar los efectos de agentes químicos como γ -Sitosterol, ya que su dosificación en el área del tejido afectado ocurrirá por un tiempo más prolongado que aplicando lavados o compresas. Adicionalmente, la fase orgánica de nuestros materiales híbridos proviene de soluciones alcohólicas más concentradas en los fitoquímicos extraídos de la planta *Tournefortia hirsutissima* L., en comparación con las infusiones acuosas de la misma planta donde la integridad de sus estructuras puede estar comprometida debido al tratamiento a alta temperatura.

3.2 Caracterización estructural de materiales soportes por difracción de rayos X.

En la Fig. 26 se muestran los patrones de difracción a bajo ángulo para la sílice MCM-41 y a ángulo alto para las zeolitas FAU. En el patrón de difracción para el material MCM-41 se observa una señal predominante en aproximadamente $2\theta = 2^\circ$ que corresponde a la reflexión en el plano 100, característica de sílices meso-ordenados con arreglos de poros de simetría hexagonal (Fig. 26 a).

Sin embargo, el ensanchamiento de la señal es a su vez indicativo de un material con estructura bastante desordenada, tal pérdida de ordenamiento es confirmada por la superposición de las reflexiones d_{110} , d_{200} y d_{210} en una sola banda ancha y de muy baja intensidad entre 3.3° y 5° ; el corrimiento de 2θ a valores más altos que los usuales para una MCM-41 meso-ordenada es indicativo de una contracción de las distancias interplanares, es decir, del diámetro de poro en las porciones ordenadas de nuestro material.

Por su parte, los patrones de difracción de las zeolitas FAU-CVB (tarjeta JCPDS 33-1270) exhiben las señales típicas conocidas para este tipo de materiales. Las estrechas y características señales de difracción en 6.19° , 15.61° , 18.64° , 20.3° , 23.6° , 26.97° , 31.32° y 33.99° , confirman que las zeolitas FAU analizadas son materiales con una estructura altamente ordenada, en contraste con la sílice MCM-41. Además, la completa superposición de las señales de reflexión es indicativo cualitativo de que todas las zeolitas analizadas tienen parámetros reticulares similares, independientes de su composición química.

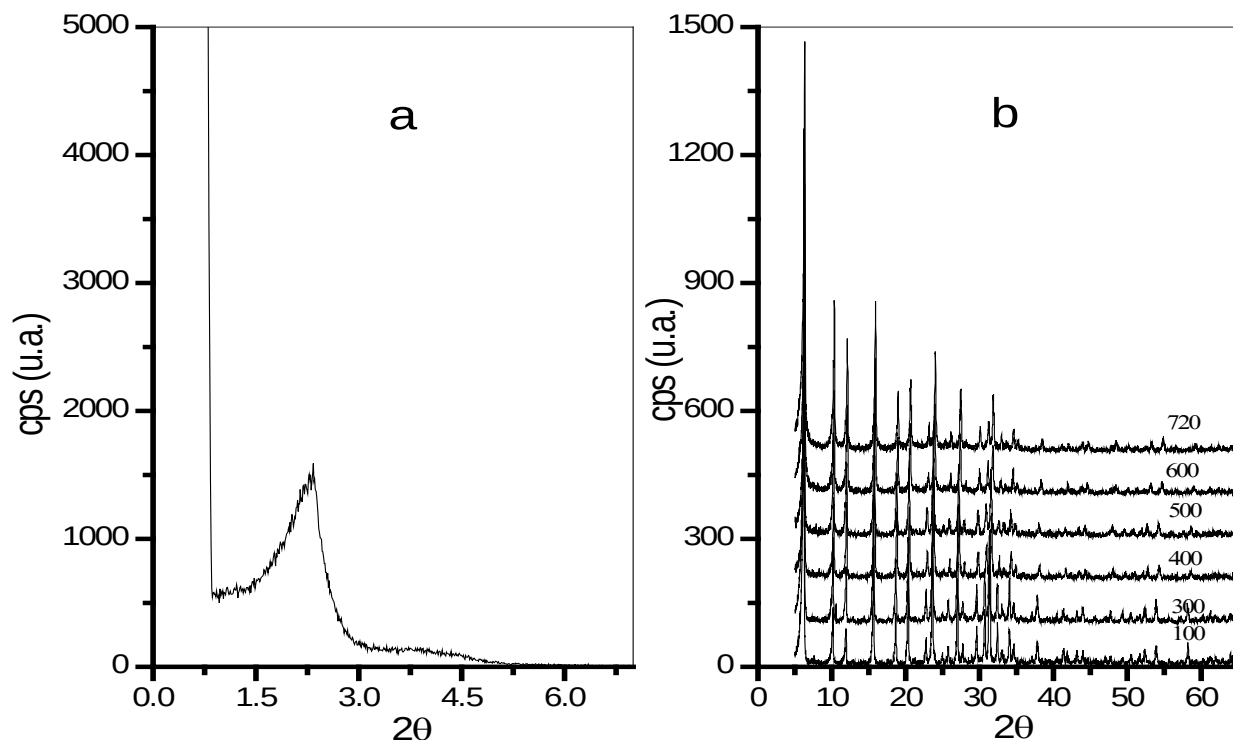


Fig. 8. Difracción de Rayos X en a) MCM-41 y b) zeolitas FAU-CVB.

3.3 Propiedades morfológicas y estructurales de materiales soportados y materiales híbridos.

El análisis por microscopía electrónica de barrido avala algunas de las consideraciones hechas anteriormente para el análisis DRX, sobre las propiedades estructurales de los materiales estudiados. En efecto, las micrografías MEB para la zeolita FAU-CVB (Fig. 27 a, b) muestra agregados de cristales micrométricos con morfología cúbica bastante regular [40]. Por otra parte, las micrografías TEM obtenidas para la sílice MCM-41 (Fig. 27 c, d) muestran un material estructuralmente amorfo, pero con regiones donde se preservó la simetría hexagonal de arreglos de largos poros cilíndricos, imprimida por el agente estructurante empleado en su síntesis.

Estos materiales son de color blanco y de consistencia fluida, pero después de impregnarse con el extracto etanólico de *Tournefortia hirsutissima* L. adquirieron una consistencia cerosa y una tonalidad gris-verdosa.

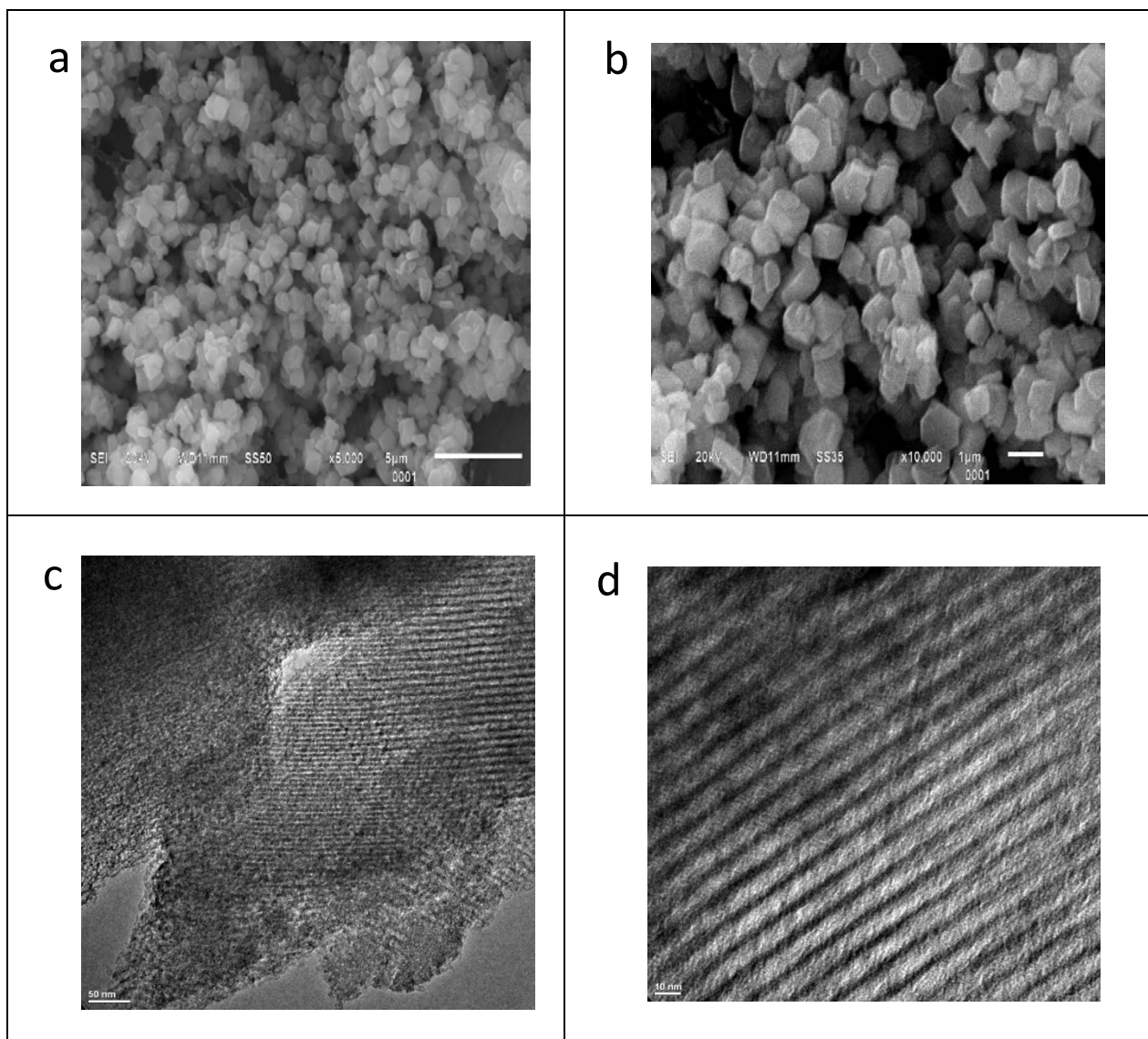


Fig. 9. Micrografías obtenidas por técnica MEB: (a) y (b) CVB a 5000 y 10000 aumentos; (c) y (d) micrografías obtenidas por técnica TEM para la sílice MCM-41S.

3.4 Composición elemental de materiales soporte.

Los estudios realizados a la muestra CVB300 no impregnado y para MCM-41 impregnada zeolitas FAU-CVB, mediante EDS (Energy Dispersive Spectroscopy por sus siglas en ingles), confirmando la naturaleza de los materiales,

Los resultados obtenidos para la muestra CVB300, nos indica que la relación Si/Al, corresponde a 2.47, un resultado distinto al señalado por el proveedor (Figs. 28 a 31).

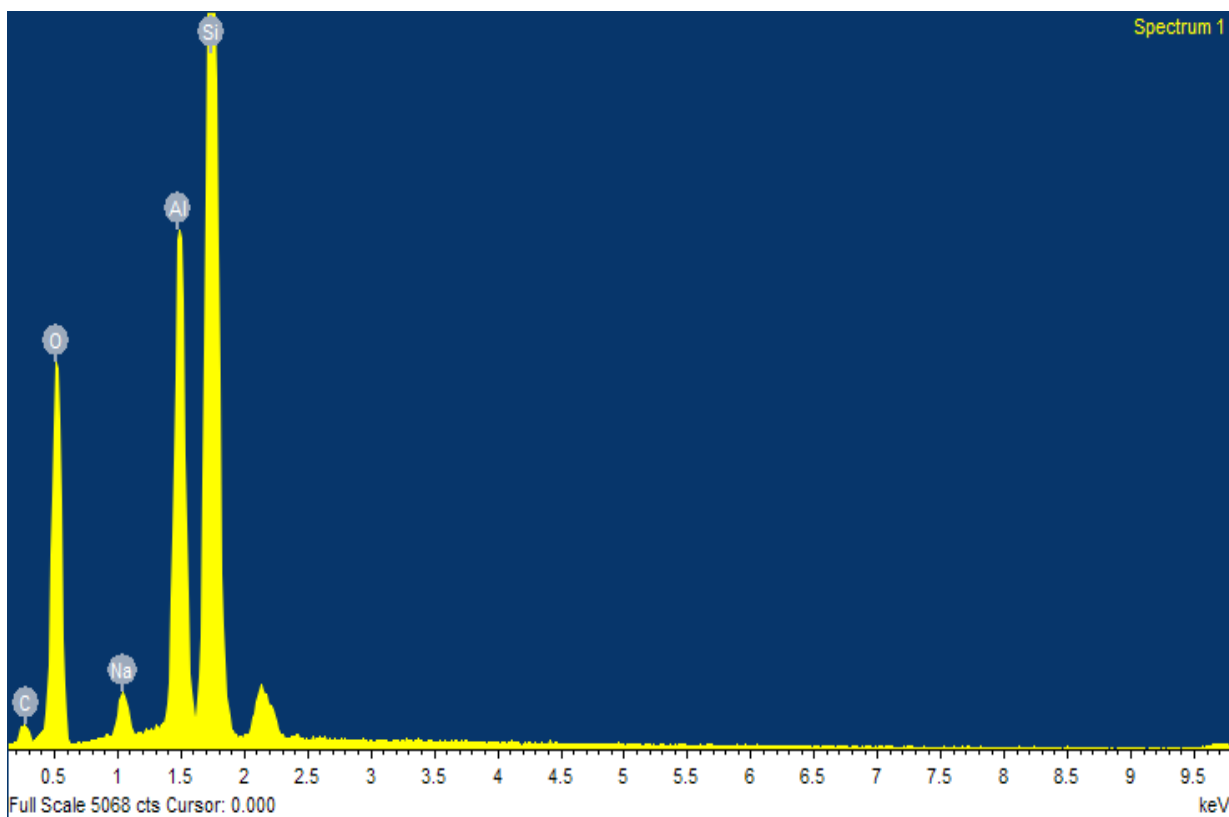


Fig. 10. Espectro de material soporte CVB300S.

Tabla 3. Resultados cuantitativos de análisis EDS para material soporte CVB300S

Elemento	Weight%	Atomic%
C K	12.09	18.60
O K	46.33	53.50
Na K	1.64	1.32
Al K	11.49	7.87
Si K	28.44	18.71
Totals	100.00	

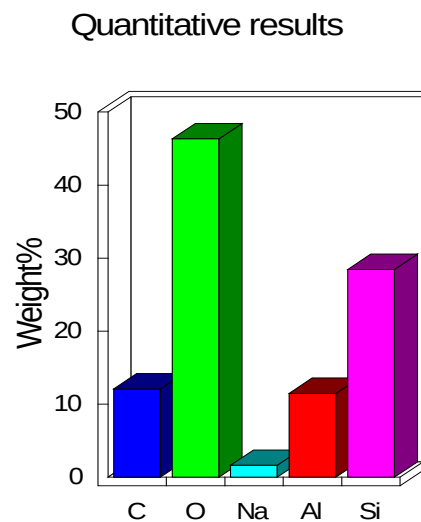


Fig. 11. Resultados cuantitativos de material soporte CVB300S

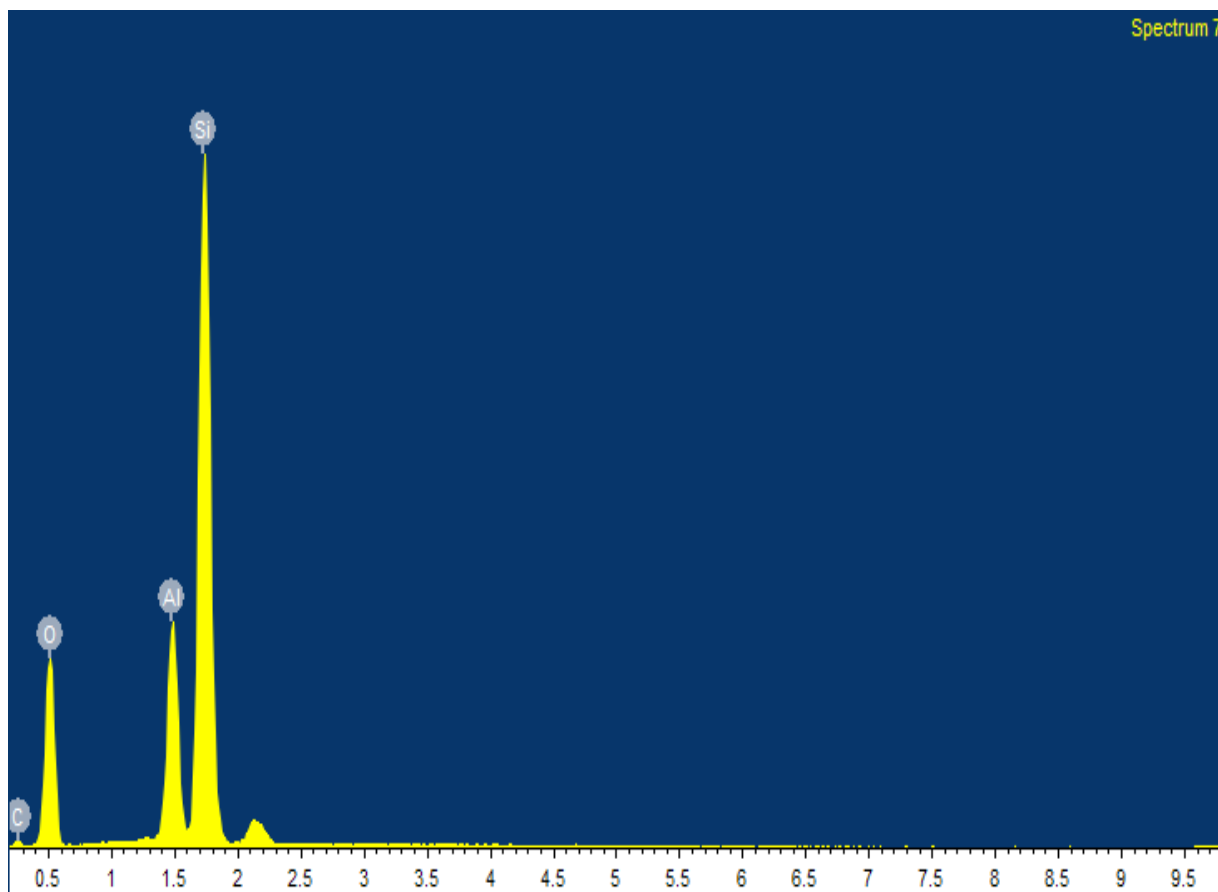


Fig. 12. Espectro de material soporte MCM-41S.

Tabla 4. Resultados cuantitativos de análisis EDS para material soporte MCM-41S.

Element	Weight%	Atomic %
C K	6.67	10.27
O K	56.95	65.80
Si K	36.33	23.91
Totals	100.00	

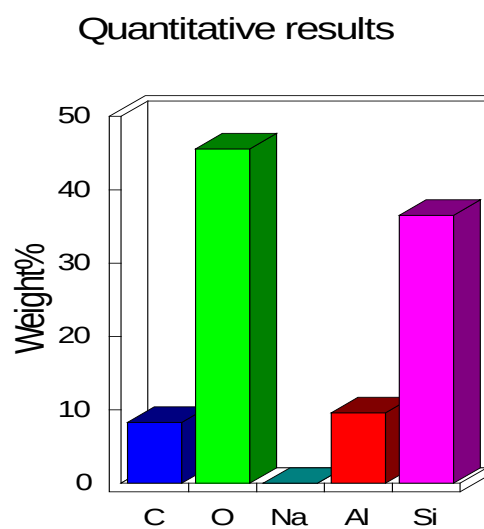


Fig. 13. Resultados cuantitativos de material MCM-41S.

3.5 Parámetros de textura de materiales soporte y materiales híbridos.

A fin de determinar el área superficial activa a la adsorción de los materiales estudiados, se midieron las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a todas las fases inorgánicas de soporte puras, como a los materiales híbridos obtenidos después de su impregnación con la fase orgánica extraída de la planta *Tournefortia hirsutissima* L. En general, los materiales antes y después de la impregnación exhiben los mismos tipos de isothermas de adsorción (Figs. 32 a 39).

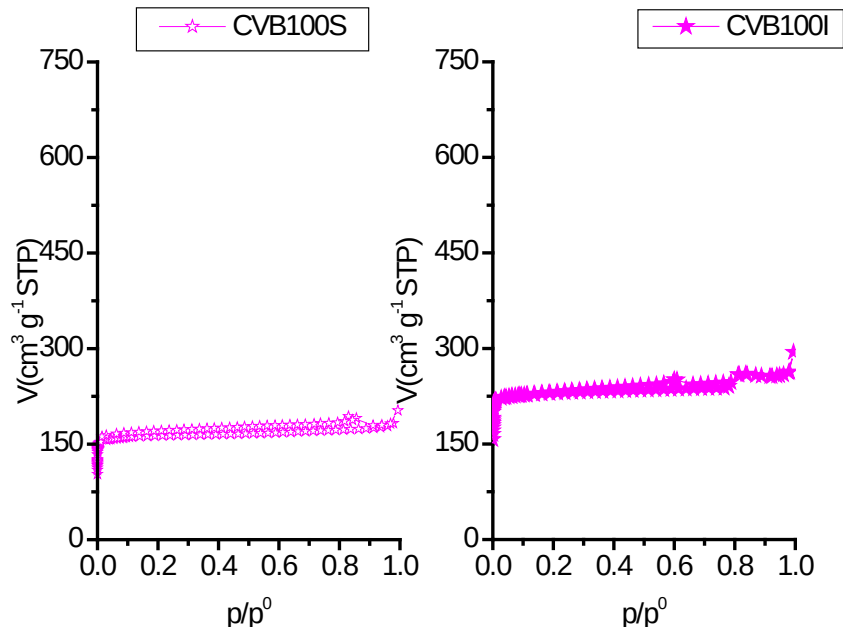


Fig. 14. Isotherma de adsorción N_2 a 77 K correspondiente al soporte CVB100S y al material híbrido CVB100I.

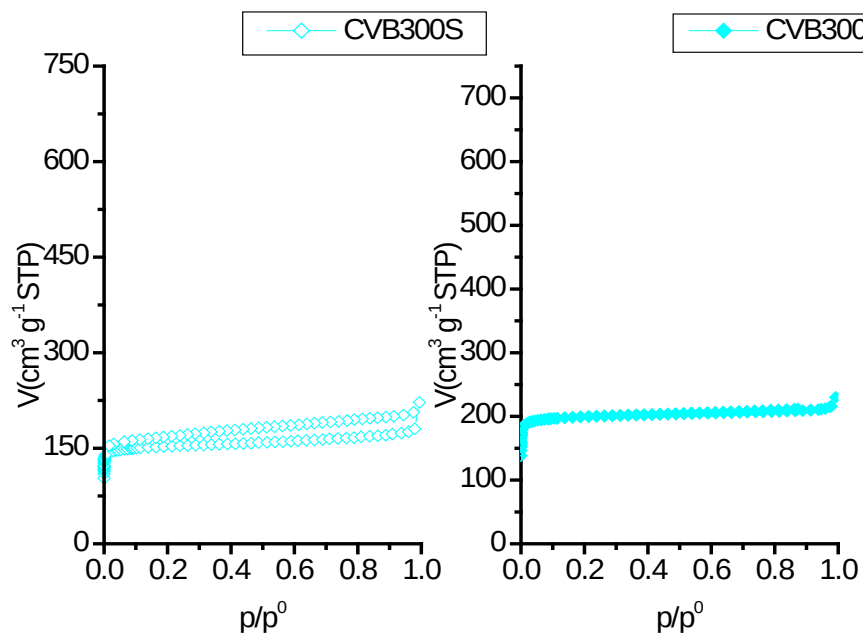


Fig. 15. Isotherma de adsorción N_2 a 77 K correspondiente al soporte CVB300S y al material híbrido CVB300I.

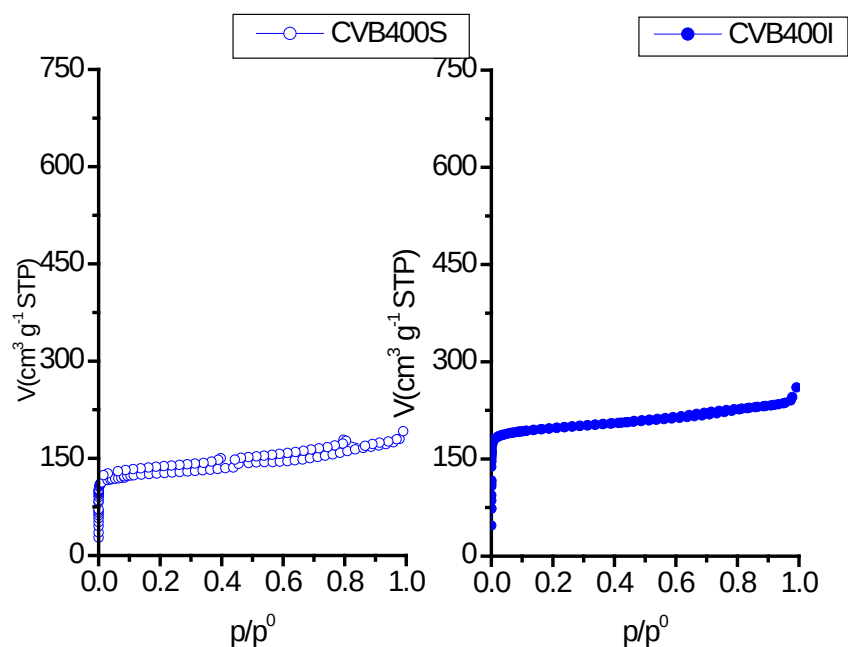


Fig. 16. Isotherma de adsorción N_2 a 77 K correspondiente al soporte CVB400S y al material híbrido CVB400I.

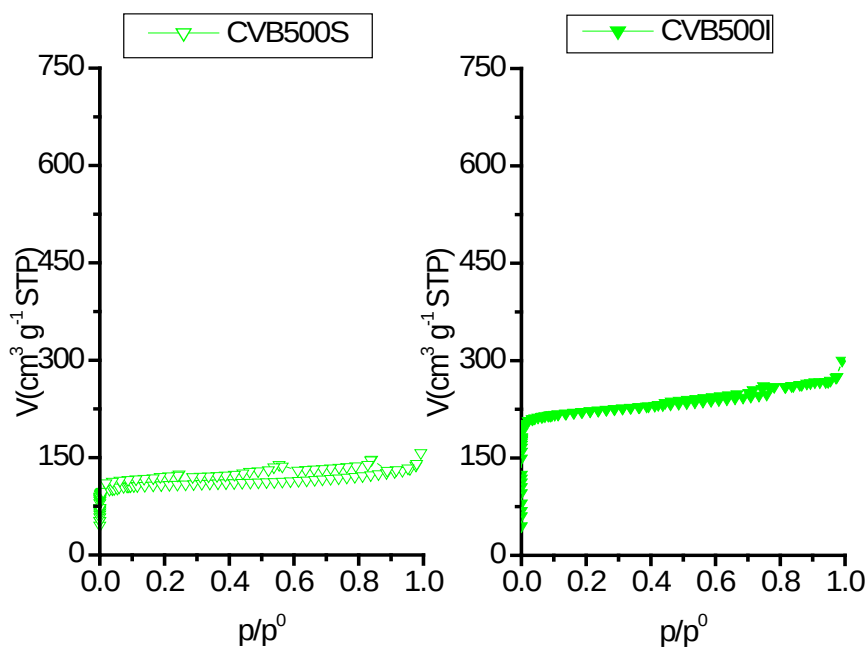


Fig. 17. Isotherma de adsorción N_2 a 77 K correspondiente al soporte CVB500S y al material híbrido CVB500I.

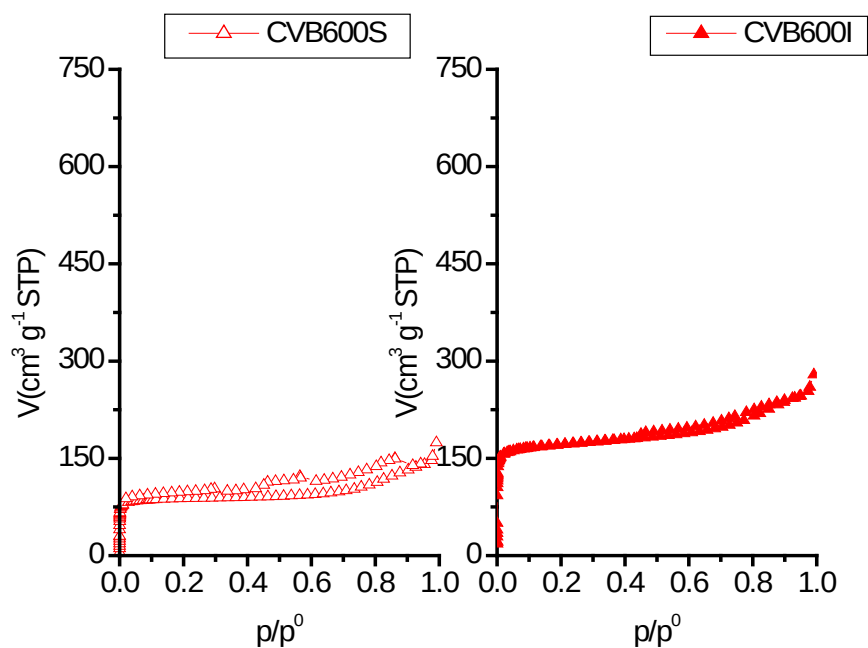


Fig. 18. Isotherma de adsorción de N_2 a 77 K correspondiente al soporte CVB600S y al material híbrido CVB600I.

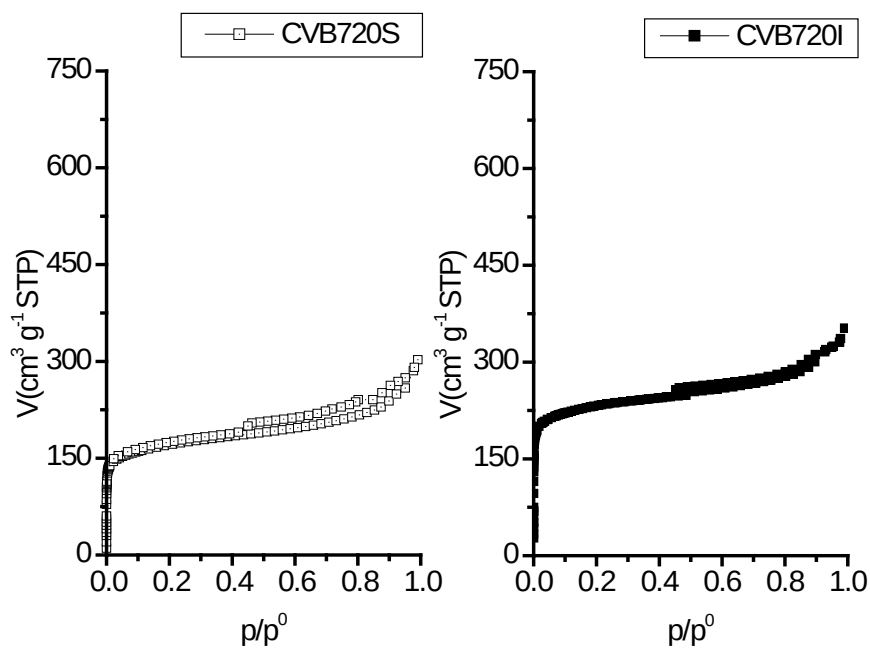


Fig. 19. Isotherma de adsorción de N_2 a 77 K correspondiente al material soporte CVB720S y CVB720I.

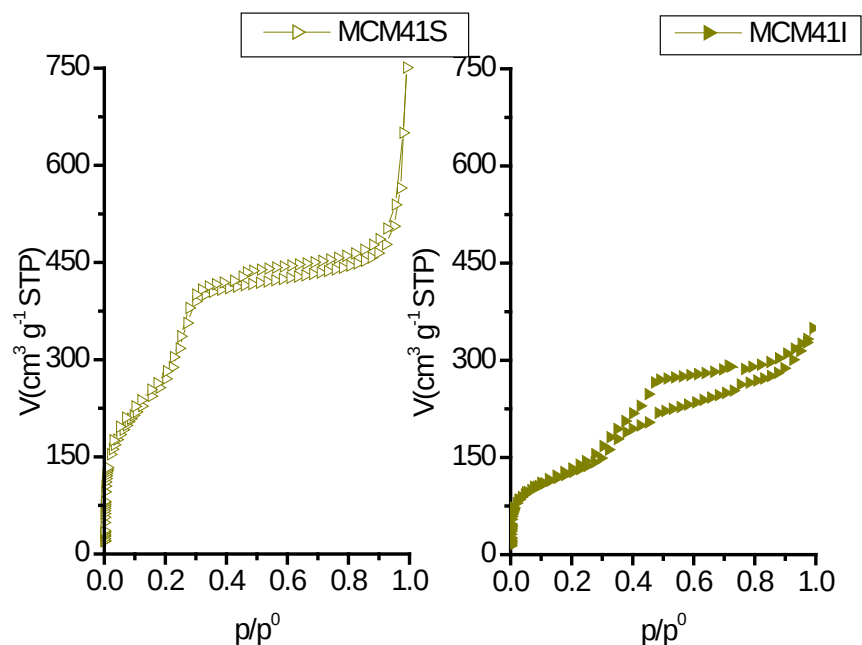


Fig. 20. Isotherma de adsorción de N_2 a 77 K correspondiente al material MCM41S y al material híbrido MCM41I.

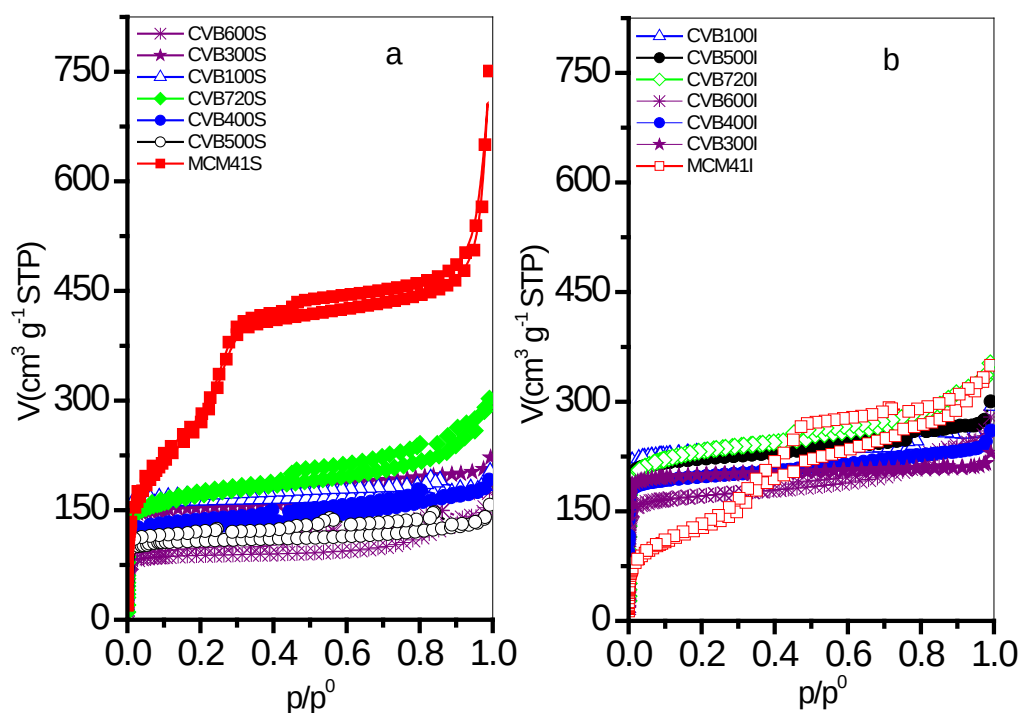


Fig. 21. Isothermas de adsorción de N_2 a 77 K en: a) soportes (zeolitas FAU y materiales MCM41 sin impregnar) y b) materiales híbridos con zeolitas FAU y materiales MCM41.

El material soporte basado en sílice MCM-41 y su correspondiente material híbrido exhibieron la típica isoterma tipo IV que denota presencia de mesoporosidad. Por su parte, los soportes basados en zeolitas FAU CVB y sus correspondientes materiales híbridos, exhibieron isotermas de adsorción que parecen tener características tanto de isoterma tipo I como de isoterma tipo II. Esto es, el rápido incremento de la adsorción a baja presión relativa debe ser resultado del llenado de poros muy pequeños, por lo que la isoterma tiene características de tipo I en esa región. Sin embargo, todas las isotermas de zeolitas soporte y sus materiales híbridos tienen un punto de inflexión apenas discernible en la región de presiones medias, lo que les confiere características de tipo II asociadas a la posible presencia de poros mayores a microporos.

Una situación similar ocurre con la sílice MCM-41 pura que de acuerdo con su isoterma de adsorción debe ser un material esencialmente mesoporoso, sin embargo, los incrementos en la adsorción que ocurren a baja y a alta presión, sugieren la presencia de ciertas fracciones de micro y mesoporos grandes (no necesariamente macroporos).

Cabe señalar que un rasgo común de las isotermas de adsorción-desorción de todos los materiales estudiados (soportes o materiales híbridos) es que son irreversibles, ya que en todos los casos se aprecia un ciclo de histéresis de mayor o menor tamaño. Estos ciclos de histéresis son el indicativo de la presencia de cierta población de mesoporos en los cuales puede ocurrir el fenómeno de condensación capilar, lo que estaría de acuerdo con las características de tipo II en las isotermas de adsorción.

Una inspección detallada de las isotermas de la Figs. 32 a 39 también muestra significativas diferencias entre las isotermas de los materiales puros de soporte y las isotermas de los materiales híbridos obtenidos a partir de los primeros, aunque puede adelantarse que en todos los casos dichas diferencias son producidas exactamente por el mismo proceso. En efecto, de acuerdo con su isoterma de adsorción la sílice MCM-41 pura (no impregnada) exhibe una alta capacidad adsorptiva (Fig. 38), la cual se ve significativamente disminuida después del proceso de impregnación. De otro modo, mientras la sílice MCM-41 pura aparece como un material de área superficial grande, el material híbrido obtenido a partir de ella exhibe un área superficial marcadamente reducida. Este efecto es típico de los procesos de impregnación por vía húmeda, mediante los cuales se deposita o se dispersa un material sobre la superficie de otro que sirve de soporte. Si este soporte es un material poroso como la sílice MCM-41 pura, el material que se deposita puede llenar parte de la porosidad del primero o bloquear las bocas de sus poros, impidiendo que la molécula sonda (N_2) que se utiliza para cuantificar el área superficial no pueda alcanzar más sitios de adsorción como en el material no impregnado.

Según lo anterior, los compuestos extraídos de la planta *Tournefortia hirsutissima* L. primero fluyeron con ayuda del solvente dentro de la porosidad de la sílice MCM-41 pura, pero después de la evaporación del solvente y del secado del material, dichos

compuestos muy probablemente cristalizaron obstruyendo la entrada de una buena parte de la micro- y mesoporosidad que dio lugar a la reducción del área superficial; las superficies interiores de los poros ocupados o bloqueados, dejan de contribuir a la superficie total exhibida por el material.

En cuanto a los materiales híbridos basados en zeolitas, el proceso de impregnación provoca un efecto contrario al observado con la sílice MCM-41. En general, las isothermas de la Fig. 39 indican que las zeolitas impregnadas tienen una mayor capacidad adsortiva que las zeolitas no impregnadas. Este resultado que sólo puede ser explicado en términos de un sistema de poros mayor en las zeolitas impregnadas, sugiere que la cristalización la fase orgánica sobre la superficie externa de las partículas de zeolita, debe haber generado porosidad intersticial entre nanocristales de la fase depositada que contribuyó a un incremento en el área superficial exhibida por las zeolitas impregnadas y, por tanto, a un incremento de capacidad adsortiva.

Tabla 5. Parámetros de adsorción de materiales soporte (zeolitas FAU y materiales MCM-41) y materiales híbridos.

Zeolitas FAU y MCM-41	A_{SB} m^2g^{-1}	C_B	A_{SL} m^2g^{-1}	A_{St} m^2g^{-1}	V_{Σ} $cm^3 g^{-1}$	W_{ot} $cm^3 g^{-1}$	V_{meso} $cm^3 g^{-1}$	d_p BJH Å
Materiales Soporte								
CBV 100S	670	-37	1018	38	0.395	0.335	0.06	51, 106
CBV 300S	601	-55	882	31	0.326	0.291	0.035	
CBV 400S	604	-61	886	84	0.275	0.265	0.010	
CBV 500S	678	-61	994	127	0.414	0.284	0.130	72
CBV 600S	529	-65	772	101	0.378	0.217	0.161	
CBV 720S	725	-80	1060	121	0.496	0.306	0.190	34
MCM-41S	1009	52	1185	1009	0.777	0	0.777	24, 34
Materiales Híbridos								
CBV 100I	692	-53	1016	38	0.369	0.335	0.034	
CBV 300I	462	-56	680	44	0.267	0.214	0.053	
CBV 400I	604	-61	886	84	0.363	0.265	0.098	36, 103
CBV 500I	678	-61	994	96	0.414	0.297	0.117	
CBV 600I	526	-65	772	101	0.378	0.217	0.161	36,47, 151
CBV 720I	725	-80	1060	124	0.496	0.304	0.192	36
MCM-41I	286	78	415	286	0.309	0	0.309	36

Dónde: $A_{SB} m^2g^{-1}$ = Superficie específica calculada por método BET; C_B = Constante BET; $A_{SL} m^2g^{-1}$ = Superficie específica calculada por método Langmuir; $A_{St} m^2g^{-1}$ = Superficie de microporo; $V_{\Sigma} cm^3 g^{-1}$ =

**Volumen total de poro; W_{ot} cm³ g⁻¹= Volumen de microporo; V_{meso} cm³ g⁻¹= Volumen de mesoporo;
Diámetro medio de poro, BJH, Å**

En primera aproximación, la superficie específica de cada material y su distribución de tamaño de poro, se calcularon utilizando los métodos estándar BET y BJH, respectivamente. Los resultados de estos cálculos se presentan en la Tabla 6, donde también se muestran resultados alternos obtenidos aplicando el modelo de adsorción de Langmuir, toda vez que –exceptuando la sílice MCM-41- el resto de los materiales estudiados son esencialmente de naturaleza microporosa.

Los resultados de los estudios texturales de las muestras soporte y los materiales híbridos que se reportan en la Tabla 6, indican que la superficie específica BET (A_{SB}) para los materiales soporte a base de zeolitas CVBS varían en la secuencia: 720 > 500 > 100 > 400 > 300 > 600. Para el volumen total de poros (V_{Σ}) la secuencia es: 720 > 500 > 100 > 600 > 300 > 400. El volumen de microporo estimado por el método t (W_{ot}) varía en el siguiente orden: 100 > 720 > 300 > 500 > 400 > 600.

Las funciones de distribución de tamaño de poro (FDTP) de las muestras soporte y los materiales híbridos, se calcularon por medio del método estándar BJH (Barrett-Joyner-Hallenda) utilizando los datos de las isotermas de desorción respectivas (Fig. 41 a 48). Los gráficos de la distribución de tamaño de poro para los diferentes materiales confirman que dichas distribuciones son en general multimodales (Fig. 40). La sílice MCM-41 pura presenta dos tamaños de poro ligeramente diferentes en el límite inferior de la región meso, mientras que la sílice MCM-41 impregnada exhibe una distribución unimodal de mesoporos como consecuencia de la obstrucción de los mesoporos más pequeños por la fase orgánica depositada.

Por su parte, la distribución de poros para los materiales híbridos (PSD) origina distribuciones unimodales para el material MCM-41I con valores de 36 Å. La zeolita FAU-CVB600I muestra distribuciones bimodales en 36 y 47 Å (Fig. 41). Los resultados de estas estimaciones se encuentran en la última columna de la tabla 6.

Las distribuciones de tamaño de poro para los soportes basados en zeolitas exhiben un máximo en la región de microporo, pero también sugieren la presencia de pequeñas fracciones de mesoporos. En el caso de los materiales híbridos basados en zeolitas, los máximos de la distribución de tamaño de poro se mueven completamente a la región meso, excepto en el caso de la zeolita CVB600I que sigue exhibiendo un máximo en la región de microporosidad. La permanencia de unos máximos, así como la desaparición o aparición de otros, refuerza la hipótesis de que en los materiales híbridos basados en zeolitas la fase orgánica depositada bloqueó una parte de la porosidad –principalmente microporosidad-, aunque también generó nueva porosidad muy probablemente de tipo intersticial y de tamaño meso.

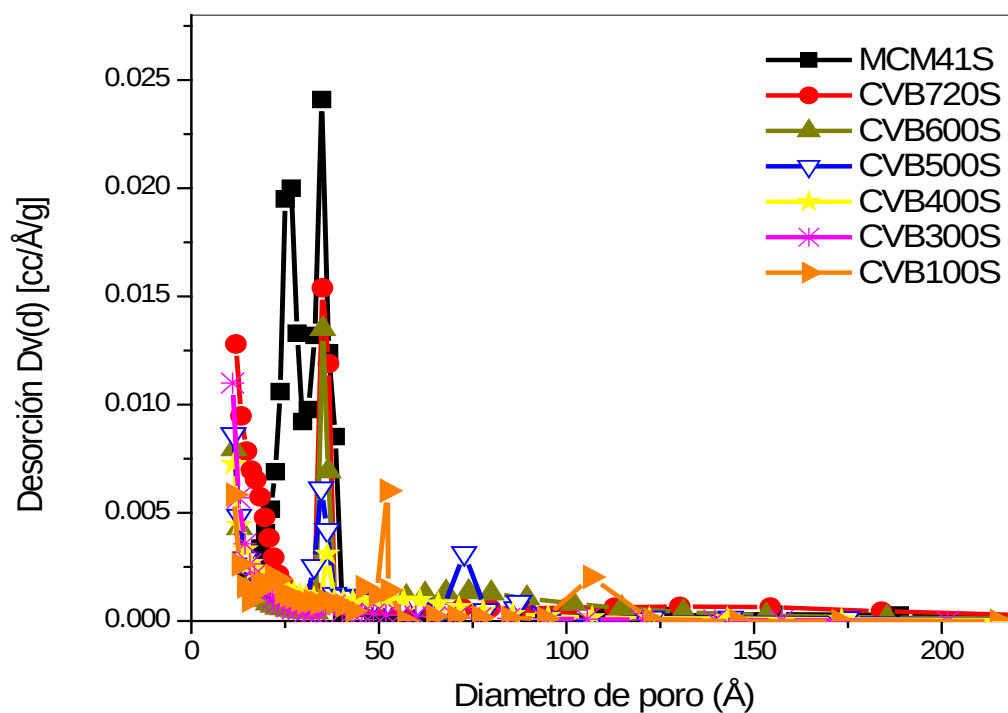


Fig. 22. Distribución de tamaño de poros de materiales soporte basados en zeolitas FAU-CVB y materiales MCM-41; calculados con el método BJH.

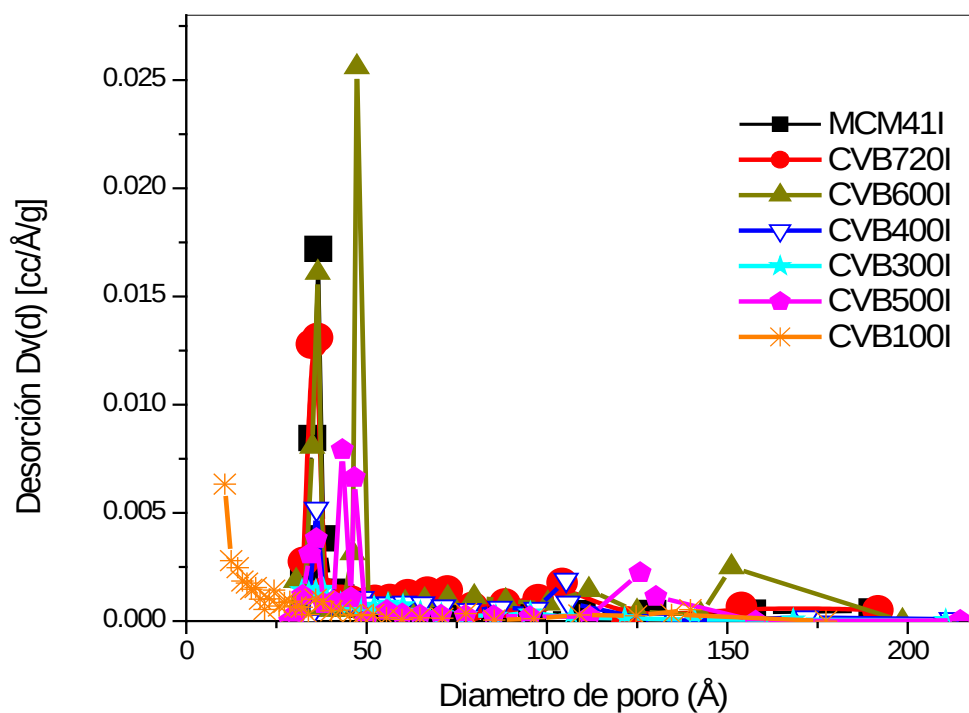


Fig. 23. Distribución de tamaño de poros de materiales híbridos basados en zeolitas FAU-CVB y materiales MCM-41; calculados con el método BJH.

3.5 Distribución de sitios ácidos.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos basados en un esqueleto estructural aniónico rígido. Pueden considerarse constituidos por tetraedros TO_4 ($\text{T}=\text{Si}, \text{Al}$) que forman un sistema tridimensional por la compartición de un átomo de oxígeno entre dos tetraedros. Poseen propiedades de tamices moleculares debido a la existencia de un sistema de cavidades y de canales de dimensiones moleculares. Las cavidades contienen cationes metálicos intercambiables (Na^+ , K^+ , etc.) y pueden retener moléculas huésped removibles y reemplazables (agua en las zeolitas naturales).

La extensa aplicación de las zeolitas en procesos de adsorción o de catálisis ácida se atribuye, principalmente, a la existencia de sitios ácidos de Brönsted. Una red SiO_4 es eléctricamente neutra. La incorporación de un átomo de aluminio a la red cristalina, por inclusión de tetraedros AlO_4^- , conduce a la formación de una carga negativa en la estructura, que se compensa con un catión Mn^+ (ver fórmula general) o con un protón (H^+). En este caso se genera un sitio ácido y, de este modo, el número de sitios potencialmente activos es igual al número total de átomos de aluminio en la red.

Las unidades de construcción primarias de las zeolitas son los tetraedros $[\text{SiO}_4]_{4-}$ y $[\text{AlO}_4]_{5-}$ unidos por compartición de vértices formando puentes de oxígeno no lineales, originando una gran variedad de estructuras diferentes. El número de tetraedros AlO_4^- varía en un amplio rango (y, por tanto, la composición de las zeolitas) y se expresa comúnmente en términos del cociente Si/Al llamado “relación Si/Al ” o bien como la relación sílice/alúmina (SAR, Silica-Alumina Ratio, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$). La cantidad de iones Al^{3+} está limitada por la regla empírica de Lowenstein, que establece que los tetraedros de AlO_4^- pueden estar sólo unidos a tetraedros SiO_4^- y nunca entre sí. Esta regla implica un límite inferior de 1 para el cociente Si/Al .

La molécula de amoníaco (NH_3) es una sonda utilizada en la técnica de desorción a temperatura programada (TPD por sus siglas en inglés), para evaluar la acidez total en un material, es decir, tanto acidez Brönsted como acidez Lewis. Como se describió en la parte de antecedentes teóricos, esta técnica analítica permite evaluar cualitativa o cuantitativamente, la acidez (poblaciones de sitios ácidos) y la fuerza de los sitios de naturaleza ácida. La acidez se evalúa integrando el área bajo los picos y la fuerza ácida se estima en base a la temperatura a la que ocurre la desorción del amoníaco previamente quimisorbido, aplicando un criterio de temperatura convencionalmente aceptado [41].

Exceptuando la zeolita CVB720, de acuerdo con las propiedades físicas y químicas resumidas en la Tabla 1 para cada una de las zeolitas utilizadas como soporte en la fabricación de nuestros materiales híbridos, las seis zeolitas FAU seleccionadas no deberían ser muy diferentes entre sí en cuanto a propiedades ácidas, según sus valores de la relación Si/Al . En la Fig. 42 se presentan los perfiles TPD de NH_3 de todas las fases

inorgánicas de soporte y en la Tabla 7 los valores de su acidez relativa calculados a partir de dichos perfiles, según el principio de que el área bajo la curva de desorción es directamente proporcional a la cantidad total de NH_3 desorbido y por tanto a la cantidad total de sitios ácidos presentes en la superficie de la muestra sólida analizada.

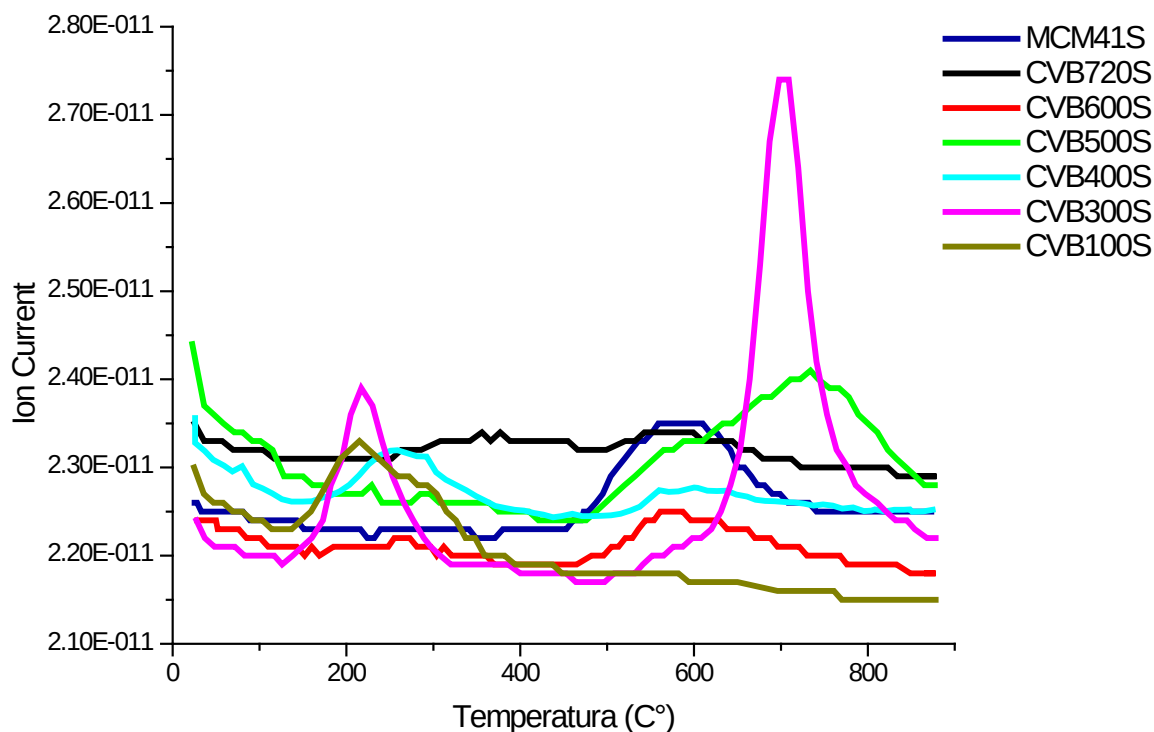


Fig. 24. Perfiles TPD de NH_3 de los materiales soporte (zeolitas FAU-CVB y sílice MCM-41).

Tabla 6. Valores de acidez relativa y relación Si/Al para zeolitas FAU y sílice MCM-41

Material	Relación Si/Al	Acidez Relativa ($\times 10^{-8}$)	Catión Predominante
CVB-100*	5.1	1.8141	Na^+
CVB-300*	5.1	1.9274	NH_4^+
CVB-400*	5.1	1.9267	H^+
CVB-500*	5.2	1.9712	NH_4^+
CVB-600*	5.2	1.8997	H^+
CVB-720*	30	2.8254	H^+
MCM-41	NA	1.9149	NA

*Zeolitas FAU

NA: no aplica

De acuerdo con el valor de la relación Si/Al declarada por el fabricante, la acidez de las zeolitas FAU puras guardaría la siguiente relación:

$$\text{CVB100} = \text{CVB300} = \text{CVB400} > \text{CVB500} = \text{CVB600} \gg \text{CVB720};$$

Esto es, todas las zeolitas FAU seleccionadas como componentes inorgánicos para fabricar los materiales híbridos deben exhibir valores de acidez similares, excepto CVB720 que debe tener una acidez menor debido a su más alto valor de relación Si/Al; para la sílice MCM-41 generalmente se acepta que puede exhibir una pequeña acidez Brönsted, según el grado de hidroxilación superficial.

En general y exceptuando a CVB720, el cálculo basado en los perfiles TPD de NH_3 muestra que todas las zeolitas seleccionadas tienen valores similares de acidez relativa, acordes con valores tan similares de la relación Si/Al. Sin embargo, contrario a lo esperado, CVB720 es casi 1.5 veces más ácida que cualquiera de los otros materiales de soporte, incluyendo a la sílice MCM-41.

Cabe señalar que los perfiles TPD mostrados en la Fig. 42 resultaron de medir la masa molecular 17 correspondiente a NH_3 , mediante un espectrómetro de masas y como una función de la temperatura de su desorción desde cada una de las muestras analizadas; durante el impacto electrónico la molécula NH_3 pierde un electrón y el espectrómetro de masas identifica a la especie desorbida por el valor de su relación Z/m , mientras que su cantidad es evaluada por la corriente eléctrica que genera al ionizarse. No obstante que todos los valores de acidez calculados a partir de los perfiles TPD son del mismo orden de magnitud, al analizar los resultados de la Tabla 7 observamos pequeñas diferencias en la acidez de las zeolitas, probablemente asociadas a la naturaleza del catión predominante utilizado para neutralizar los centros de carga negativa generados por los átomos de aluminio en la estructura de las zeolitas.

Las mayores diferencias en las propiedades ácidas de estos materiales corresponden a la fuerza de los sitios ácidos superficiales presentes en su superficie. Así, por ejemplo, el perfil TPD- NH_3 de la zeolita CVB300 indica que en la superficie de este material existen dos poblaciones bien definidas de sitios ácidos, una de sitios de fuerza ácida baja y una predominante de sitios de fuerza ácida alta; la primera fue identificada por la desorción de NH_3 a temperaturas en el rango de 200 a 300 °C, mientras que la segunda fue identificada por la desorción de NH_3 a temperaturas mayores en el rango de 600 a 800 °C [42]. En este sentido, sobresale el perfil TPD de NH_3 para la zeolita CVB720, ya que pone en evidencia que la desorción de la molécula sonda ocurrió desde poblaciones de sitios ácidos de fuerza baja, media y alta, prácticamente equivalentes, que se distribuyen por toda la superficie del material. Finalmente, el hecho de que el perfil TPD de NH_3 para la sílice MCM-41 muestre que en la superficie del material hay una población bien definida de sitios ácidos de fuerza alta, puede ser consecuencia de la

deformación estructural que genera un gran desbalance de fuerzas en la superficie del sólido y sitios activos de gran energía potencial. De cualquier modo, el análisis de las fases inorgánicas usadas para la fabricación de los materiales híbridos planeados, indica que todos ellos cumplen el requerimiento deseable de poseer cierto grado de acidez, a fin de que los materiales híbridos finales aplicados en heridas de “pie diabético” generen un medio que coadyuve a inhibir proliferación de microorganismo.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

La diabetes mellitus (DM) es una enfermedad conocida por sus múltiples complicaciones siendo una de ellas el llamado “pie diabético” [3], cuyo tratamiento inadecuado conduce regularmente a la amputación de las extremidades inferiores del paciente.

Puesto que está documentado el uso en medicina tradicional de compresas o lavados con infusiones de la planta *Tournefortia hirsutissima* L. para tratar las heridas de “pie diabético”, la propuesta principal de este trabajo consistió en la obtención y caracterización de materiales híbridos constituidos de un componente de naturaleza orgánica consistente de sustancias bioactivas extraídas de las hojas de la planta *Tournefortia hirsutissima* L., así como de un componente inorgánico de soporte con propiedades de acidez y porosidad.

Los materiales híbridos se obtuvieron por impregnación de una serie de zeolitas del tipo faujasita y de una sílice MCM-41, con una solución etanólica de la fase orgánica; ésta fue caracterizada por espectrometría de masas, mientras que los soportes inorgánicos fueron caracterizados por técnicas DRX, MEB, MET, fisisorción de N₂ y TPD de NH₃.

Con base a los resultados obtenidos de la caracterización de los componentes de los materiales híbridos producidos, se pueden hacer las siguientes conclusiones:

- 1) La caracterización de la estructura química de los componentes bioactivos extraídos de la planta *Tournefortia hirsutissima* L. por espectrometría de masas, indicó que se trata de sustancias con propiedades farmacológicas anti-oxidantes, anti-inflamatorias, anti-infecciosas, cicatrizantes y angiogénicas, idóneas para el tratamiento de un padecimiento lacerante como el llamado “pie diabético”.
- 2) La caracterización de las fases inorgánicas de soporte de los materiales híbridos producidos por fisisorción de nitrógeno, indicó que se trata de materiales adsorbentes con superficies específicas de varios cientos de metros ($600 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ a $1000 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$), idóneas para contener concentraciones elevadas de la fase biológicamente activa.
- 3) La caracterización de las fases inorgánicas de soporte de los materiales híbridos producidos por desorción a temperatura programada de amoníaco,

indicó que se trata de materiales con propiedades ácidas idóneas para generar medios no aptos para el desarrollo de micro-organismos.

4) De acuerdo con las propiedades físicas y químicas de sus componentes, los materiales híbridos producidos pueden considerarse formas farmacéuticas idóneas para el tratamiento del padecimiento conocido como “pie diabético”, ya que se puede esperar que en el medio de la lesión genere condiciones secas y ácidas no favorables para el crecimiento de micro-organismos infecciosos, así como mejoras en la irrigación sanguínea, desinflamación y cicatrización de la herida.

5) En base a la información obtenida, se puede concluir que la forma farmacéutica más idónea para el tratamiento del “Pie diabético”, sería aquella donde la fase inorgánica utilizada como soporte fuera el material CVB720, ya que de acuerdo con los resultados obtenidos, exhibió una gran área específica, elevado volumen de poro y mayor acidez, por lo que es considerada el material idóneo debido a que nuestra hipótesis plantea que a mayor área específica, mayor dispersión de la fase activa.

6) Finalmente, los resultados experimentales de la caracterización de los materiales híbridos producidos y de sus componentes, permiten concluir que los objetivos del presente trabajo fueron conseguidos y que satisfacen las expectativas del proyecto.

7) De hecho, el mejor indicador de que el objetivo principal de este trabajo fue conseguido, serán los resultados obtenidos en las pruebas clínicas con pacientes de “pie diabético” tratados con los materiales híbridos producidos.

BIBLIOGRAFÍA

1. M. A. Hernández, F. Rojas, F. Hernández, and M. A. Salgado, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **41**, 1487, (2012).
2. G. Kickelbick, *Hybrid materials: Synthesis, Characterization, and applications*, (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Alemania, 2007) p.
3. J. Hardwicke, R. Moseley, P. Stephens, *Molecular Pharmaceutics*, **7**, 699, (2010).
4. Doménech-Carbó, *Materiales Avanzados*, **15**, 9, (2010).
5. S. Kowalak, and A. Zywert, *Clay Minerals*, **46**, 197, (2011)
6. S.J. Gregg, K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, (Academic Press, London, 1969) p. 6.
7. A. Corma, *Chem. Rev.*, **97**, 2373-2419, (1997).
8. http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/Atlas_pdf/FAU.pdf
9. D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and Sons Inc., (New York, 1974), p.
10. D. M. Ruthven, B. K. Kaul, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 2047, (1993).
11. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. C.; *J. S. Nature*, **359**, 710. (1992).
12. Liepold, K. Roos, and W. Reschetilowski, *Chem. Eng. Sci.* **51**, 3007, (1996).
13. A. Corma, Q. Kan, M. T. Navarro, J. Pérez-Pariente, and F. Rey, *Chem. Mater.* **9**, 2123, (1997).
14. Z.G. Szabó y D. Kalló, *Contact Catalysis*, (Elsevier, Amsterdam, 1976), p. 47.
15. M. Rojas Alba, *La Medicina Tradicional de México y sus Plantas Medicinales. Plantas de Xoxocotla*, (Unidad Segunda, México, 2002) p.
16. P. Bosch, *Materiales Avanzados*, **1**, 15, (2003).
17. D.A. Skoog et al. *Principios de Análisis Instrumental*, (Mc Graw Hill, Madrid, 2002) p. 595-605.
18. M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, (Editorial CSIC, Madrid, 2002)
19. E. Cecil, *Microscopia Electrónica*, (Mc Graw-Hill, España, 1970) p. 23-55, 203-266, 315-370.
20. <http://materiaux.ecam.fr/savoirplus/mebanglais/introduction.html>
21. M.J. Yacamán. J. Reyes, *Microscopia electrónica "una visión del microcosmos"*, (Fondo de Cultura Económica, México, 1995) p. 87 -95.
22. P. Atkins y J. Padua, *Physical Chemistry*, (Oxford University Press, Reino Unido, 2002) p.
23. K. Unger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **11**, 267-278, (1972).

24. K.S.W., D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol y T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603-619, (1985).
25. B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan y E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6092-6093, (1984).
26. Q. Huo, D.I. Margolese y G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, **8**, 1147-1160, (1996)
27. S. Brunauer, P.H. Emmett y E.Teller, *J. Chem. Soc. Chem.*, **60**, 309-319, (1938).
28. E.P. Barrer, L.G. Joyner y P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 373-380, (1953).
29. R. N. Rogers, S. K. Yasuda, J. Zinn, *Anal. Chem.* **32**, 672 (1960).
30. R.J.Y Amenomiya and Cvetanovic, *J. Phys. Chem.*, **67**, 144 (1963).
31. G. Ehrlich, *Adv. Catal.*, **14**, 255, (1963).
32. S.D. Robertson, B.D. McNicol, J.H. De Baas, S.C. Kloet, J. W. Jenkins, *J. Catal.*, **37**, 424-431, (1975).
33. R. Moyaka, *J. of Catalysis*, **186**, 470, (1999).
34. M. M. J. Treacy, and J. B. Higgins, Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, 4th Ed, Elsevier, (Amsterdam, 2001).
35. R. R. Ortiz-Andrade, S. García-Jiménez, P. Castillo-España, G. Ramírez-Ávila, R. Villalobos-Molina, and S. Estrada-Soto, *J. Ethnopharmacology*, **109**, 48, (2007).
36. Devi V. Kalpana, Mohan V.R. and R Shanmugasundaran, *Biosci. Discovery*, **3**, 2229-3469, (2012).
37. S.M.J. Kala, T. Balasubramanian, Tresina Soris, V.R. P. Mohan, *Int. J. ChemTech Res.* **3**, 1534-1537, (2011).
38. C.V. Rao, H.L Newmark, B.S. Reddy, *Carcinogenesis*, **19**, 287-297, (1998).
39. M. Ogunlesi, W. Okiei, E. Ofor & A.E. Osibote, *Afric. J. Biotech*, **8**, 7042-7050, (2009).
40. Y. Chetan, K. Modi, and Parthiv M. Trivedi. *Adv. Mat. Lett.*, **3**, 149, (2012).
41. Yadav, G.D y Fair, J.J, *Microporous and Mesoporous Materials*. **33**, 1, 1999