

Directorio



Universidad Nacional Autónoma de México

Dr. Enrique Graue Wiechers

Rector

Dr. Leonardo Lomelí Vanegas

Secretario General

Dr. William Henry Lee Alardín

Coordinador de la Investigación Científica



Instituto de Investigaciones en Materiales

Ana María Martínez Vázquez
Directora

Juan A. Hernández Cordero
Secretario Académico

Estrella Ramos Peña
Editor Responsable

Comité Editorial

Patricia Guadarrama Acosta
Francisco Morales Leal
Larissa Alexandrova
Guillermo Santana Rodríguez
Argel Ibarra Alvarado

Producción

Editorial

Edición: Estrella Ramos Peña

Editor Científico: Estrella Ramos Peña

Edición Técnica: Alberto López Vivas

Los editores autorizan la reproducción de los artículos que se publican en Materiales Avanzados siempre y cuando se cite la fuente.

Índice

5.- Presentación

6.- Reseña de Libro

7.- Noticias

13.- Los forjadores de la historia

20.- Ser o no ser... multiconfiguracional, he aquí el dilema -de la estructura electrónica de nanoribbons de grafeno dopados con nitrógeno-.

Ana E. Torres y Serguei Fomine

32.- Síntesis de un nuevo policarbonato mediante polihidroxialquilación

Enrique Caldera Cruz y Mikhail Zolotukhin

43.- Síntesis y caracterización de la solución sólida Ba_{0.85}Sr_{0.15}TiO₃ (BST)

Brenda Carreño Jiménez, Armando Reyes Montero y María Elena Villafuerte Castrejón

54.- La Cerámica en Alta Temperatura. Hibridación de Ciencia y Arte.

Fabián Rodríguez Jiménez

61.- Un actuador opto-neumático a pequeña escala: movimiento y control de líquidos a través de microcanales

Misael Giovanni Pérez Zúñiga, Juan Rodrigo Vélez Cordero y Juan Hernández Cordero



Materiales Avanzados, Publicaciones UNAM, es una publicación semestral del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Editor Responsable: Estrella Ramos. Reserva de derechos al uso exclusivo del título ante el Instituto Nacional del Derecho de Autor de la Secretaría de Educación Pública 04-2015-061612135200-30. Certificado de licitud de título 12619, Certificado de licitud de contenido 10191, expedidos por la Comisión Calificadora de Publicaciones y Revistas Ilustradas de la Secretaría de Gobernación.

Reseña de libro

La Industria que transformó a Chihuahua

Luis Eduardo Ibáñez Hernández

CANACINTRA Chihuahua

Primera Edición 2015

ISBN:978-607-96917-0-7

Ana Martínez Vázquez

La Cámara Nacional de la Industria de Transformación en Chihuahua (CANACINTRA) decidió escribir en un libro la historia de la transformación industrial en el estado. El libro, si bien parece una historia de familia porque los actores son personas cuyas familias han participado en esta labor, es un documento con valor intelectual porque indica los momentos históricos en los cuales se dieron las mejores y las peores oportunidades. Es un reflejo del país, una historia para aprender y repetir que integra diversos aspectos industriales, como son la transformación de la industria metalmecánica, la agroindustrial y forestal, la de servicios y productos mineros y la de materiales para la construcción. Todos los temas se relacionan con diversos aspectos de los materiales, y de ahí el interés de reseñar este libro en una revista como la nuestra.

Chihuahua, dicen los autores, es un estado con vocación industrial, cuyos empresarios están forjados por la cultura del esfuerzo. El libro contempla la historia comenzando a finales del siglo XIX y llega a nuestros días. La industria en el porfiriismo no se compara con lo que se puede hacer ahora. La emergencia de inseguridad que se vivió en 2008 provocó la emigración de familias enteras, incluyendo importantes empresarios. Las amenazas de secuestros y los asaltos a negocios menguaron la iniciativa privada y el crecimiento, dicen los autores.



Aún así, las batallas que se libraron llevan hoy a la industria a un lugar privilegiado donde los recursos no faltan, ni el trabajo ni las ideas, pero donde “el ritmo de inversiones está lejos de alcanzar su potencial”. El análisis añade “actualmente existen más oficinas de gobierno que industrias en Chihuahua”, lo que refleja una preocupación genuina sobre el desarrollo industrial del estado, y continúan “la ausencia más notable radica en la poca inversión en innovación y desarrollo”, preocupación que compartimos en muchos sectores del estado. Ahí en ese contexto está el CIMAV (Centro de Investigación en Materiales Avanzados), un centro de investigación del CONACYT, entidad hermana de nuestro instituto. En el libro le dedican palabras a este centro.

Quizás una de las partes que más llama la atención es ese párrafo al final que indica *El Gen y la cultura industrial*. A la letra dice “La ambición impulsa al empresario a trabajar de una manera intensa ya que para iniciar o sostener una industria, cualquiera que ésta sea, se requiere una dosis desmesurada de tiempo y esfuerzo. Los datos conocidos de industriales que empezaron o que les tocó reconvertir su *factoría* en tiempos críticos, muestran jornadas largas y extenuantes. Horarios nocturnos, fines de semana y faenas dominicales son cosa común. Los fracasos no se narran, pero representan el 90% de los emprendimientos” ... y termina diciendo ... “ Una cosa es ser emprendedor y otra muy distinta es ser empresario”

Sin duda, algo para aprender.



Noticias

Una nueva técnica que podría ayudar a personalizar la nanomedicina

Departamento: Ciencia y tecnología. Palabras clave: nanomedicina, cáncer, quimioterapia, oncología.

Administrar medicamentos contra el cáncer usando nanopartículas reduciría los efectos secundarios al llevar el medicamento directamente al tumor, en vez de distribuirlo por todo el cuerpo del paciente. Mientras que este tipo de terapia funciona extraordinariamente bien contra los tumores de algunos pacientes, en otros produce poco o ningún efecto.

Los vasos sanguíneos normales tienen uniones muy estrechas con sus células vecinas. En un tejido canceroso en crecimiento los vasos sanguíneos crecen tan rápido que las uniones no son herméticas, lo que permite a las nanopartículas penetrar en el tumor. Sin embargo, no todos los vasos sanguíneos de los tumores presentan este tipo de defectos como para que la cantidad de nanopartículas que entre sea lo suficientemente grande y ataque de forma efectiva a las células cancerosas. Por ello se sigue buscando la manera de predecir el poder terapéutico de las nanopartículas para cada paciente en particular.

Como parte del estudio, se inyectaron partículas de óxido de hierro con tintes fluorescentes a ratones con tumores cancerígenos, con el fin de poder analizar la distribución del medicamento en el tejido tumoral usando microscopía de alta resolución. Comparando las imágenes, se determinó que las partículas de óxido de hierro presentaban una distribución muy parecida a las partículas anticáncer (poliméricas).

Los investigadores sugieren que los oncólogos podrían usar partículas de óxido de hierro en los pacientes para poder determinar la distribución adecuada del medicamento y de esta manera elegir la medicación más eficiente para cada paciente.

Chemical & Engineering News

Volume 93 Issue 46. p. 5

Issue Date: November 23, 2015 | Web Date: November 19, 2015.

Concreto mágico que podría ser la solución para evitar inundaciones

Se trata de un material llamado TopMix Permeable diseñado para ser un revestimiento de superficie absorbente capaz de permitir que el agua se filtre a través de él. Puede absorber en un minuto más de 4 mil litros de agua. Desarrollado por la empresa Lafarge Tarmac (compañía de construcción de materiales sostenibles del Reino Unido). Aún se está perfeccionando, debido a que bajo condiciones de clima muy frío el agua que se congele por debajo del revestimiento podría fracturarlo. Este concreto permeable Topmix ya ha sido utilizado en un estacionamiento en High Wycombe y en un campo de golf en Inglaterra.

<https://www.youtube.com/watch?v=2wm4H65EDbE>

IndiaToday.in Posted by Shreya Biswas

New Delhi, September 23, 2015



Gusanos se “alimentan” de espuma de poliestireno

La espuma de poliestireno llamada styrofoam, es uno de los aislantes más económicos y eficientes; con aplicaciones muy amplias que abarcan desde la industria de la construcción hasta envases para comida caliente. Su principal desventaja es su poca biodegradabilidad, ya que se necesitan cientos de años para su total degradación. Este problema puede ser solucionado de una manera inesperada usando gusanos de harina (*Tenebrio molitor*). Científicos de la Universidad de Beijing encontraron que al no tener un alimento más adecuado, estos gusanos pueden comer y digerir poliestireno produciendo CO_2 . En un experimento en un sistema cerrado, se determinó que en un periodo de 16 días, los gusanos habían consumido aproximadamente 25% del poliestireno. Basados en esto los científicos aislaron 13 grupos de bacterias del sistema digestivo de estos gusanos y los incubaron sobre una película de poliestireno y en 2 meses estas bacterias empezaron a destruirla, generando gran cantidad de huecos. A pesar de ser un descubrimiento interesante, aun no tiene una aplicación práctica, ya que es necesario realizar estudios más detallados para determinar si los fragmentos excretados por estos gusanos no contienen ninguna toxina capaz de alterar la cadena alimenticia.

BBC Mundo 14 oct 2015



Modificar MOFs para captura de CO₂

Las redes metal-orgánicas (mejor conocidas como MOFs) han surgido como materiales prometedores para la captura de CO₂, debido a su estructura porosa y cristalina y a su gran área superficial. La captura de CO₂ en estos materiales ha sido bien estudiada, sin embargo, el mayor reto consiste en aumentar su selectividad ante la presencia de impurezas en un flujo de gases (N₂, H₂O, SO₂).

La presencia de grupos funcionales específicos en la estructura de un MOF o su introducción post-sintética puede favorecer a la selección y por consiguiente a la captura. Un reciente estudio analiza la influencia de tres grupos funcionales distintos en la captura de CO₂ en un MOF bien conocido, UiO-66(Zr), mediante simulaciones moleculares. Se analizaron las interacciones con CO₂, N₂, SO₂ y agua con los grupos –OH, –NH₂ y –Br. Los resultados de estas simulaciones muestran que la captura disminuye significativamente con los grupos funcionales –OH y –NH₂, debido a las fuertes interacciones entre estos grupos y las moléculas de agua. Por el contrario, el carácter hidrofóbico de los grupos –Br se expresa en un efecto menos notable en la captura de

CO₂. En cuanto al efecto de SO₂, su presencia en la mezcla de gases disminuye la adsorción de agua con los grupos –NH₂ y –Br. La disminución en la captura de agua para la mezcla CO₂/N₂/H₂O/SO₂ en el material UiO-66-NH₂ se le atribuye a la fuerte interacción entre SO₂ y la estructura. En el caso de UiO-66-Br, una menor captura de agua provoca la presencia de grupos disponibles para la adsorción de CO₂ y mejorar la captura.

ACS Sustainable Chem. Eng., 2015, 3 (1), pp 117–124

La superconductividad de nuevo a escena

Es bien recordado el gran auge que tuvo la superconductividad en 1986 con el descubrimiento de los superconductores de alta temperatura de transición (TC), también conocidos como superconductores cerámicos. La temperatura crítica más alta reportada en esos materiales es de 164 K, que se observó en el compuesto $\text{HgBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ sometido a una presión de 31 GPa, este descubrimiento fue publicado en 1994. Desde entonces se han descubierto otros superconductores, por ejemplo, los superconductores basados en FeAs, con una TC máxima de 55 K. Existe el antecedente teórico de que el hidrógeno puede ser superconductor. Se propone que el H_2 sometido a presiones altas es metálico y luego superconductor con TC cercana a la temperatura ambiente. Por desgracia las presiones que se proponen para que el hidrógeno alcance el estado superconductor son inalcanzables en el laboratorio. La idea de que el hidrógeno puede ser superconductor ha promovido su estudio y en particular el estudio de compuestos que contienen hidrógeno. Recientemente, el 3 de septiembre de 2015 la revista Nature publicó una "Letter" en donde se reporta un nuevo superconductor basado en azufre e hidrógeno, el material en cuestión es H_2S . Al someter este compuesto a presiones del orden de 100 GPa se observó que la resistencia eléctrica

disminuía varios órdenes de magnitud a una temperatura de 80 K, este comportamiento es característico de una transición al estado superconductor. Cuando la presión se lleva a 200 GPa la transición al estado superconductor ocurre a 203 K. El H_2S sufre varias transformaciones con la presión y se cree que el compuesto que tiene $\text{TC}=203$ K cuando es sometido a 200 GPa, es H_3S . Para confirmar el estado superconductor se realizaron medidas magnéticas y se determinó que el H_3S es un superconductor tipo II. Este estudio renueva el interés por encontrar un superconductor a temperatura ambiente.

Los detalles de esta investigación se encuentran en: A. P. Drozdov et al., Nature 525 (2015) 73. doi:10.1038/nature14964. También se puede consultar en la página arxiv.org con el número de artículo: arXiv:1506.08190.

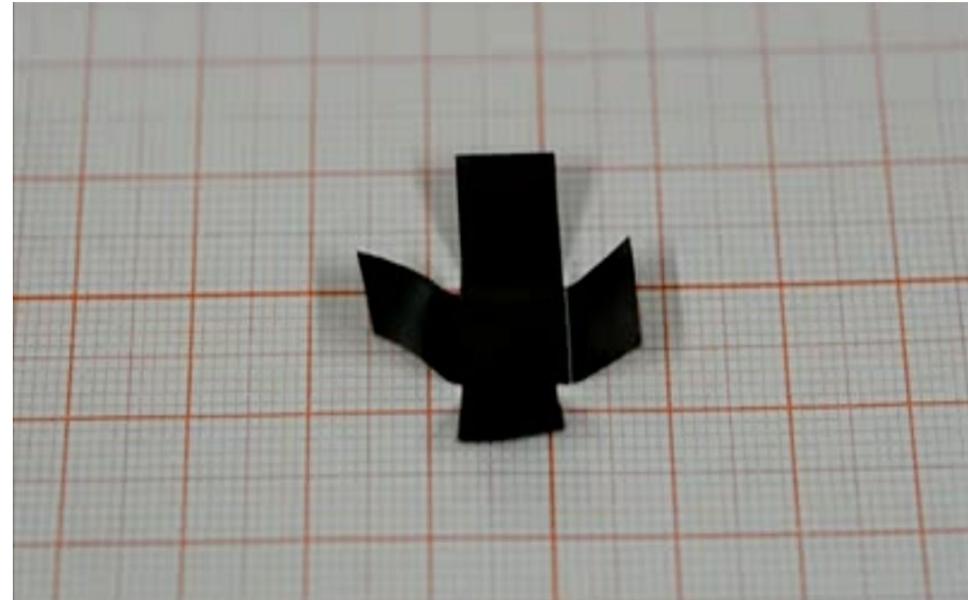
Luz Láser convierte una hoja de grafeno en un microrobot

Un rectángulo hecho de una hoja de grafeno del tamaño de una uña puede caminar, doblarse e incluso girar en las esquinas, según lo reportado por el grupo de investigación del profesor Jiuke Mu de la Universidad Donghua en Shanghai (reporte en *Science Advances*, noviembre 6; video en la liga: <https://www.youtube.com/watch?v=RJe3SVHc4wU>).

Estos investigadores diseñaron un material compuesto por grafeno y un material polimérico que absorbe agua del medio ambiente.

Hinchada con agua, la hoja del material queda tan plana como un trozo de hoja de aluminio prensado. Cuando se hace incidir luz sobre este material, el agua sale de inmediato, haciendo que el material se contraiga, forzando a la hoja a doblarse. Pulsos de luz láser pueden hacer el efecto de “encendido” y “apagado” asociado a las posiciones “doblada” y “plana” de la hoja del material, emulando el movimiento de un pequeño gusano, recorriendo unas cuantas pulgadas.

Este material, inspirado en el origami, podría ser un prototipo para músculos artificiales, o encontrar aplicaciones en robótica, como lo sugieren los autores.



Los forjadores de la historia

Gertrude Belle Elion

La científica sin doctorado que ganó el Nobel

(Nueva York, 1918-Chapel Hill, 1999) Bioquímica y farmacóloga estadounidense. Fue galardonada con el Premio Nobel de Fisiología y Medicina de 1988 por el desarrollo de medicamentos que trataban importantes enfermedades, especialmente el cáncer, que además fueron los precursores para la síntesis de muchos otros medicamentos. Ha sido una de las científicas más brillantes de la historia en el campo de la medicina. Como muchas mujeres de ciencia, triunfó dentro de un mundo meramente masculino donde el papel de las científicas fue habitualmente menospreciado.

Hija de inmigrantes, su padre llegó a Estados Unidos procedente de Lituania a los 12 años de edad y su madre de una región de la entonces Rusia que posteriormente se convirtió en Polonia. Pasó sus primeros años de vida en un barrio humilde de Nueva York. Estudió en una escuela pública y desde muy niña mostró mucho interés por el conocimiento y por los estudios en general. Cuando llegó el momento de decidir el rumbo que tomarían sus estudios tuvo una gran influencia la enfermedad que padeció su abuelo, al que estaba muy unida y quien murió de cáncer cuando ella contaba con la edad de 15 años. Quiso aprender sobre esa terrible enfermedad y el modo de curarla, y ello hizo que se decidiera por el estudio de las ciencias y en particular de la química.



Se graduó en bioquímica en el Hunter College de Nueva York en 1937, pero su condición de mujer no le fue muy favorable para encontrar trabajo. Así que se introdujo en el campo de la enseñanza impartiendo un curso de bioquímica de tres meses a las enfermeras del *Hospital School of Nursing* de Nueva York. Ante la falta de recursos, su entusiasmo por conseguir investigar la llevó a trabajar primero de forma gratuita y luego por un sueldo irrisorio de 20 dólares semanales.

Ella aceptó sin dudar, pues esa experiencia le permitiría aprender mucho del trabajo en el laboratorio. En 1939 sus pobres ahorros le permitieron entrar en la Universidad de Nueva York para estudiar un posgrado, vale la pena mencionar que durante sus estudios de posgrado no tuvo ni una sola compañera. Terminados estos estudios, Gertrude necesitaba realizar el trabajo de investigación para obtener el grado de maestría, pero sus necesidades económicas la llevaron otra vez a la enseñanza, esta vez como profesora en formación en escuelas secundarias, enseñando química, física y ciencias, en general. Por las noches y durante los fines de semana hacía el trabajo de investigación que en 1941 le permitió obtener la maestría en Química por la Universidad de Nueva York.

Una de las principales moléculas sintetizada por Elion fue resultado de su estudio sobre los ácidos nucleicos, la 2-amino-6-mercaptapurina,

una base púrica que contiene azufre y que no se encuentra en los animales; este compuesto impide la introducción de otras purinas en la formación de la cadena de ácidos nucleicos en el metabolismo, por lo que inhibe el crecimiento de ciertos tipos de cáncer, especialmente el de la sangre. Elion y su equipo destacaron también en el desarrollo de un agente químico para el tratamiento de infecciones causadas por los virus del herpes, el conocido y aún utilizado acyclovir. Como reconocimiento a su trabajo y a sus importantes descubrimientos, la academia sueca le concedió el Premio Nobel de Fisiología y Medicina en 1988, que compartió con su colega y colaborador George H. Hitchings, con el que trabajó durante 40 años, y con el investigador Sir James Black.

Murió el 21 de febrero de 1999.

El duro y fructífero trabajo de equipo de Gertrude Belle Elion y George Herbert Hitchings les permitió obtener fármacos eficaces contra diversas enfermedades, entre ellas la leucemia, la gota, las infecciones urinarias, la malaria, el herpes viral y diversas enfermedades autoinmunes. Estudiaron con mucho interés las diferencias bioquímicas y fisiológicas entre las células normales y las cancerosas del cuerpo humano, así como las células bacterianas y los virus. Estudiaron también las relaciones causa-efecto en numerosas enfermedades. Con toda la información obtenida, estudiaron la forma de elaborar fármacos que inhibieran el desarrollo de diferentes patologías y sobre todo el de cáncer.

He aquí algunos párrafos de las notas autobiográficas publicadas por la fundación Nobel^[1]

Nací en la ciudad de Nueva York en una fría noche de enero, cuando las tuberías de agua de nuestro apartamento se congelaron y se rompieron. Afortunadamente, mi madre en ese momento estaba en el hospital y no en la casa. Mi padre emigró de Lituania a los Estados Unidos a la edad de 12 años. Se graduó en 1914 de la Facultad de Odontología de la Universidad de Nueva York. Mi madre llegó a la edad de 14 años de una parte de Rusia que después de la guerra se convirtió en Polonia; se casó a los 19 años con mi padre. Mis primeros siete años los pasé en un gran apartamento en Manhattan, en una vivienda contigua al consultorio dental de mi padre.

Mi hermano nació aproximadamente seis años después de que yo naciera, y poco después nos trasladamos al Bronx, que entonces era considerado un suburbio de la ciudad de Nueva York. Aún había muchos lotes baldíos donde los niños podían jugar y grandes parques, incluyendo el Zoológico del Bronx, del cual yo era devota visitante. Mi hermano y yo tuvimos una infancia feliz. Fuimos a una escuela pública cercana a nuestra casa. Generalmente nuestros grupos estaban bastante llenos, pero recibimos una buena educación básica.

Yo era una niña con una sed insaciable de conocimientos y me recuerdo disfrutando de todos mis cursos casi por igual.

Cuando en la preparatoria llegó el momento de elegir carrera yo estaba en un dilema. Uno de los factores decisivos que pueden haber influido sobre mí fue el hecho de que mi abuelo, a quien yo quería mucho, murió de cáncer cuando yo tenía 15 años. Esto me empujó a intentar hacer algo que eventualmente podría conducir a una cura para esta terrible enfermedad. Cuando entré en el Hunter College en 1933, decidí dedicarme a la ciencia y, en particular, la química.

Desgraciadamente mi padre estaba pasando por una mala situación económica, debido a que, como muchos otros, había hecho grandes inversiones en el mercado de valores, y en la crisis de 1929 había ido a la quiebra. Afortunadamente, le quedaron la profesión y sus leales pacientes. Si no hubiera sido por el hecho de que el *Hunter College* era una universidad pública, y que mis calificaciones eran lo suficientemente buenas para que yo pudiese entrar en ella, sospecho que nunca hubiera podido recibir educación universitaria. Mi hermano también pudo aprovechar las ventajas de la educación superior gratuita, estudió física e ingeniería en la universidad de la Ciudad de Nueva York.



"The Nobel Prize is fine, but the drugs I've developed are rewards in themselves."

Gertrude Belle Elion

Recuerdo mis días de escuela por ser un desafío y por estar llenos de camaradería entre las estudiantes. Era una escuela para niñas y creo que muchos de nuestros maestros tenían claro que la mayoría de nosotras realmente no seguiría su carrera profesional. Como prueba, muchas de aquellas niñas se convirtieron en maestras y sólo algunas se dedicaron a la investigación científica. Debido a la depresión, no me era posible continuar con mis estudios, a pesar de haber intentado conseguir una beca o una ayudantía para poder continuar mis estudios.

Había comenzado la segunda guerra mundial y yo logré conseguir un trabajo en un laboratorio, mi labor era realizar el control analítico para una importante empresa de alimentos. Después de un año y medio de mucho aprendizaje sobre instrumentación y trabajo repetitivo, reinicié la búsqueda de trabajo en una agencia de empleos. Conseguí un puesto en los laboratorios Johnson & Johnson en Nueva Jersey. Por desgracia, ese laboratorio se disolvió después de unos seis meses. Me ofrecieron diferentes puestos en laboratorios de investigación, pero el que más me interesaba era un puesto como asistente de George Hitchings. Mi sed de conocimiento me fue muy útil en ese laboratorio, porque el Dr. Hitchings me permitió aprender lo más rápido que pude para asumir cada vez más responsabilidades. De ser una química orgánica pronto me involucré en la microbiología y en el estudio de la actividad biológica de los compuestos que sintetizaba. Ampliando mi horizonte en la bioquímica, en la farmacología, en la inmunología, y, eventualmente, en la virología.

Durante esta época inicié un doctorado en el Brooklin Polytechnic Institute estudiando por la noche. Después de varios años de trabajo en el doctorado bajo estas circunstancias me informaron que si no estudiaba el doctorado de tiempo completo no me permitirían continuar, esto implicaba que yo tuviese que renunciar al trabajo, de manera que tuve que tomar la difícil decisión de abandonar los

estudios. Años después, al recibir tres doctorados honorarios por la Universidad George Washington, por la Universidad de Brown y la la Universidad de Michigan, pensé que tal vez la decisión de dejar los estudios de doctorado había sido la correcta. Por desgracia, ninguno de mis padres vivió lo suficiente para poder ser testigo de este reconocimiento.



El trabajo fue fascinante desde el principio. Estábamos explorando nuevas fronteras, ya que se sabía muy poco acerca de la biosíntesis de ácidos nucleicos o de las enzimas que participaban en dicha síntesis. Desde el principio me fue asignado trabajar con las purinas y, excepto por unas pocas desviaciones hacia las pteridinas y en algunos otros sistemas de pirimidinas condensadas, el resto de mi trabajo estuvo concentrado en las purinas.

A mediados de 1950 el trabajo de Greenberg, Buchanan, Kornberg y otros esclarecieron las vías para la biosíntesis y la utilización de las purinas, y muchos de nuestros hallazgos comenzaron a caer en su sitio.

Con el paso de los años, mi trabajo se convirtió tanto en mi vocación como en advocación. Nunca sentí la necesidad de salir del trabajo para relajarme. Sin embargo, me convertí en una ávida fotógrafa y viajera. Posiblemente mi amor por los viajes se deriva de aquellos primeros años, cuando mi familia rara vez tuvo vacaciones. Mi curiosidad por el resto del mundo no empezó a ser satisfecha hasta que empecé a viajar. He viajado ampliamente por el mundo, pero aún quedan muchos lugares por explorar.

...

Aunque nunca me casé, mi hermano afortunadamente sí lo hizo y he tenido el placer de ver a sus tres hijos y a su hija crecer. Algunos de ellos ya tienen hijos propios. Hemos sido una familia muy unida, aunque a menudo separados por la distancia, y hemos compartido felicidad, penas y aspiraciones.

En mi carrera profesional fui ascendida con frecuencia. En 1967 fui nombrada Jefe del Departamento de Terapia Experimental, una posición que ocupé hasta que me retiré en 1983. Este departamento se denomina a veces por algunos de mis colegas un "mini-INSTITUTO" ya que tenía secciones de química, enzimología, farmacología, inmunología y virología, así como un laboratorio de cultivo de tejidos. Esto hizo posible coordinar nuestro trabajo y cooperar de una manera que era extremadamente útil para el desarrollo de nuevos fármacos.

...

Cada serie de estudios era como una historia de misterio en la que estábamos tratando constantemente de deducir el significado de los resultados microbiológicos, con poca información bioquímica que nos sirviese de ayuda

Después de mi retiro oficial como jefe de departamento de Burroughs Wellcome, me he quedado allí como científica emérita y asesora, tratando de tomar parte activa en las discusiones, seminarios y reuniones de personal relacionados con la investigación. Además, me he convertido en profesora de Investigación de Medicina y Farmacología de la Universidad de Duke y cada año trabajo con un estudiante de medicina del tercer año que quiera hacer investigación en las áreas de la bioquímica y la farmacología de tumores. Esta ha sido una experiencia muy estimulante y que espero que continúe en el tiempo por venir. Soy miembro de varias juntas editoriales y continúo en activo. En cierto sentido, mi carrera parece haber cerrado el círculo de mis primeros tiempos de ser un maestro a compartir mi experiencia en la investigación con las nuevas generaciones de científicos.

^[1] [Les Prix Nobel](#). *The Nobel Prizes 1988*, Editor Tore Frängsmyr, [Nobel Foundation], Stockholm, 1989

Cuando empezamos a ver los resultados de nuestros esfuerzos en la forma de nuevos fármacos que llenaban las necesidades médicas reales y beneficiaba a los pacientes de manera muy visible, nuestra sensación de recompensa fue inconmensurable.

"Ser o no ser... multiconfiguracional, he aquí el dilema" -de la estructura electrónica de nanoribbons de grafeno dopados con nitrógeno-

Ana E. Torres* y Serguei Fomine. Departamento de Polímeros, Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM, aelizabeth.th@comunidad.unam.mx

Introducción

Recientemente el estudio de grafeno ha cobrado auge debido a sus extraordinarias propiedades físicas que superan las de materiales conductores y semiconductores comúnmente utilizados. Debido a esto el grafeno representa un material con potencial para su implementación en dispositivos electrónicos. [1,2] Asimismo los estudios sobre grafeno impulsaron la investigación en el área de nanoribbons de grafeno (GNRs); que son segmentos longitudinales de tamaño nanométrico que a diferencia de grafeno tienen un band gap. Hoy en día estas estructuras han sido sintetizadas y se les han determinado movilidades electrónicas mayores que en grafeno. [3]

Las propiedades de los GNRs dependen de sus parámetros geométricos y composición química por lo que el dopaje químico es una estrategia utilizada para modular sus propiedades electrónicas y modificar el band gap. [4] Uno de los métodos más empleados es el dopaje sustitucional, donde heteroátomos como nitrógeno reemplazan algunos de los átomos de la red de carbonos sp^2 . El átomo de nitrógeno tiene radio atómico similar al

de carbono y tiene un electrón extra, por lo que esto induce una modificación en las propiedades electrónicas y de transporte electrónico. [4] Asimismo el nitrógeno es más electronegativo que el carbono por lo que al dopar en la red de grafeno se reduce la densidad electrónica de los átomos de carbono unidos al nitrógeno y se polariza el enlace N-C. [5]

Los nanoribbons de grafeno dopados con nitrógeno (N-GNRs) han sido estudiados recientemente a nivel experimental y teórico y se ha encontrado que el efecto dopante del nitrógeno depende del sitio de sustitución. Los tipos más comunes de dopaje en la red hexagonal de carbono son el grafitico, piridínico y pirrólico, como se muestra en la figura 1. [6,7]

Naturaleza multiconfiguracional en PAHs y GNRs

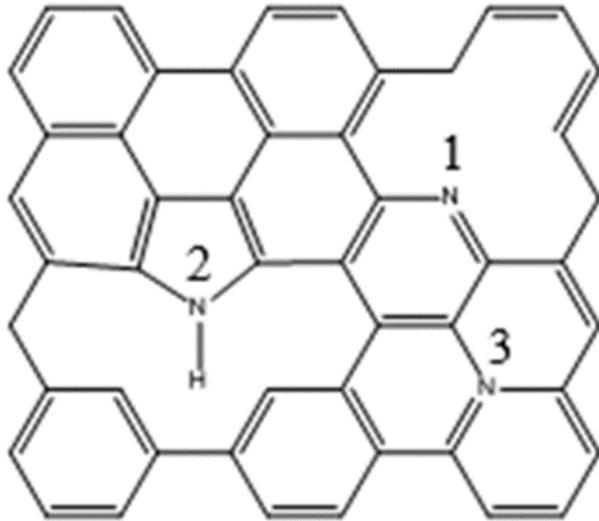
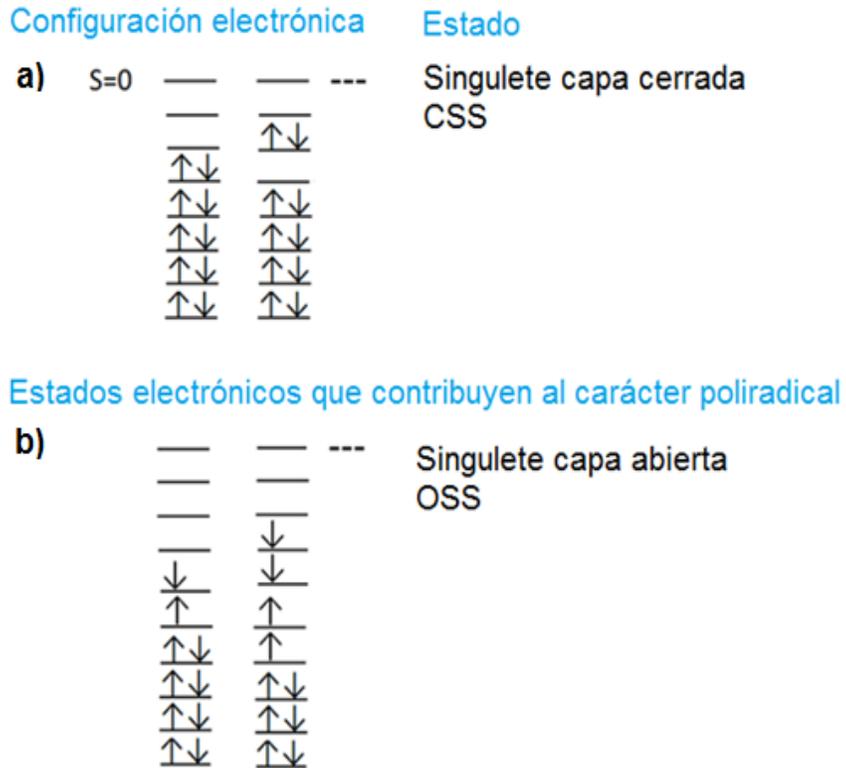


Figura 1. Sitios de dopaje con nitrógeno en un GNR: piridínico (1), pirrólico (2) y grafitico (3)

Se ha sugerido que los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) de grandes dimensiones y estructuras tipo GNRs tienen un estado basal con carácter polirradical y multiconfiguracional. [8-10] En el caso de PAHs de pequeñas dimensiones su configuración electrónica es singlete de capa cerrada (CSS) (donde se tienen todos los electrones apareados (Fig. 2a)). En el estado polirradical, las configuraciones electrónicas poseen el mismo número de electrones con espín α que con espín β , y todos ellos ocupan un orbital espacial distinto (Fig. 2b), a lo que se denomina singlete de capa abierta (OSS).



El carácter polirradical no es un observable sino un índice químico cuántico que está relacionado con la naturaleza del enlace químico en el estado basal y que se refleja en las propiedades fisicoquímicas de los sistemas que lo presentan; como un band gap singlete-triplete pequeño (~ 0.5 eV en acenos grandes), acoplamiento de espín antiferromagnético, alta reactividad en orillas tipo zig-zag y altas movilidades electrónicas, por lo tanto, resulta un concepto familiar para los químicos. Se considera polirradical a una molécula donde N electrones ($N \geq 2$) están ocupando N orbitales cuasi-degenerados. Cabe señalar que los efectos de cuasi-degeneración electrónica pueden implicar un carácter multiconfiguracional que requieren un tratamiento teórico de la misma naturaleza. ^[11]

Figura 2. Configuraciones electrónicas que participan en el estado singlete de capa cerrada (CSS) y singlete de capa abierta (OSS).

¿A qué se refiere un tratamiento teórico multiconfiguracional?

La química implica el estudio de procesos como formación o ruptura de enlaces químicos, la excitación de una molécula a un estado de mayor energía o la ionización. Cuando dichos fenómenos se estudian a través de cálculos teóricos basados en la Química Cuántica, usualmente las especies que se obtienen de los procesos antes mencionados se pueden describir adecuadamente utilizando una función de onda relativamente simple (de acuerdo con el primer postulado de la Mecánica Cuántica la función de onda contiene toda la información que es posible conocer teóricamente sobre el sistema mecano-cuántico). Sin embargo, esto no siempre es el caso ya que hay especies intermediarias como estructuras de transición, intermediarios reactivos, moléculas con electrones en estados cuasi-degenerados o excitados para las cuales se requiere funciones de onda más complejas (multiconfiguracionales) que consideran las contribuciones de múltiples configuraciones electrónicas que conservan la simetría de espín del sistema.^[12]

Dentro de la amplia gama de métodos químico-cuánticos se tiene a los mono determinantes y los multiconfiguracionales. Para los primeros, se utiliza como base una función de onda constituida por un solo determinante de Slater Φ_k que es una combinación lineal (antisimétrica) de orbitales moleculares (p. ej. los métodos Hartree Fock o DFT) y en el caso de los métodos multiconfiguracionales, se

se construye una función de onda como combinación lineal de varios determinantes de Slater; $\Psi_{MCSCF} = \sum_k A_k \Phi_k$, donde varias configuraciones contribuyen a la función de onda del sistema (p. ej.; el método de Interacción de Configuraciones (CI) o el método de espacio activo completo de campo autoconsistente (CASSCF)).^[12]

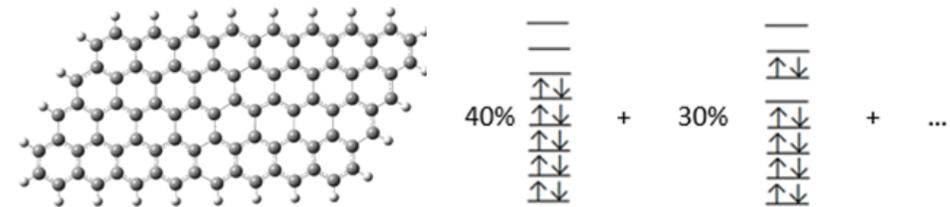


Figura 3. Configuraciones que contribuyen a la función de onda CAS de un GNR tipo paralelogramo.

Cabe señalar, que previamente nuestro grupo de trabajo realizó un estudio sistemático de la estructura electrónica de sistemas prístinos (sin dopar) tipo GNRs. En dicho estudio se detectó un carácter multiconfiguracional del estado basal conforme el tamaño del sistema aumenta, pero esto no implicó necesariamente un carácter multi-radical, que solamente fue detectado para sistemas grandes (con más de 100 átomos de carbono).

La descripción adecuada del estado basal del sistema es importante para el cálculo y predicción de sus propiedades electrónicas.

Es importante hacer una descripción correcta del estado basal del sistema de estudio ya que se utiliza como punto de partida para calcular y predecir propiedades electrónicas como energías de ionización, afinidades electrónicas, band gap, energías de excitación, entre otras, que se toman como base para el diseño de nuevos materiales electrónicos. Como en el caso de decaceno, con estructura lineal análoga a los GNRs, se detectó un carácter multiconfiguracional significativo a nivel CAS y un estado basal singulete de capa cerrada, en cambio, a nivel DFT se caracterizó como singulete de capa abierta.
[13]

Las repercusiones de no hacer una correcta descripción del estado basal de los GNRs pueden conllevar a una predicción errónea de las propiedades electrónicas. Por mencionar un ejemplo, si se utiliza como referencia el estado basal CSS para el cálculo de la afinidad electrónica, entonces se encuentran valores con una tendencia errónea (valores positivos y por convención termodinámica se sabe que el proceso que implica la pérdida de un electrón en una molécula en fase gas es exotérmico).

Por lo tanto, se decidió analizar el efecto del dopaje con nitrógeno sobre las propiedades electrónicas de las estructuras tipo nanoribbons de grafeno, tomando en cuenta que presentan carácter multiconfiguracional.

Metodología

Se estudió teóricamente el efecto del dopaje con nitrógeno tipo grafitico y piridínico (ver Fig. 4) en la estructura electrónica de nanoribbons de grafeno. Para las diferentes estructuras consideradas se realizaron cálculos de optimización de geometría utilizando el funcional B₃LYP con corrección de dispersión y el conjunto base cc-pVDZ para estudiar los estados singulete y triplete, y se utilizó la aproximación B₃LYP con ruptura de simetría (BS-B₃LYP) para analizar el estado singulete de capa abierta (OSS). Se consideró el carácter multiconfiguracional que pueden presentar estos sistemas mediante cálculos de energía de punto simple (para las estructuras optimizadas) a nivel CAS y el conjunto base 6-31G(d). Finalmente se calcularon algunas propiedades como potenciales de ionización (E_is) y afinidades electrónicas (A_Es). Se consideraron 2 átomos de nitrógeno para el dopaje de la estructura prístina.^[5] Los detalles computacionales se encuentran en la referencia 14.

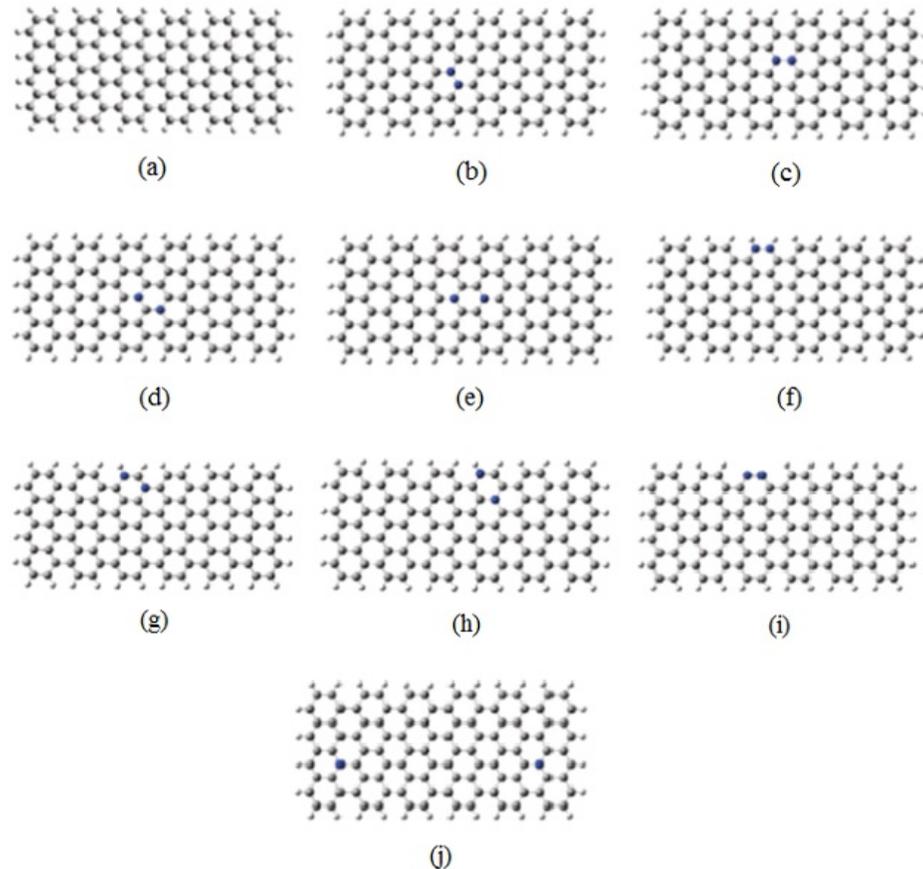


Figura 4. Estructuras GNR dopadas con nitrógeno sustitucional o grafitico (b-h,j) y tipo piridínico (i).

Resultados y análisis

Se calcularon las energías relativas de las estructuras dopadas con nitrógeno en estado singlete, considerando como referencia la estructura con energía más baja. A nivel CAS, en algunos casos, la estructura más estable resultó tener multiplicidad triplete. Se optimizaron los estados polirradicales a través del método UB₃LYP. Cabe señalar que el tratamiento no restringido con ruptura de simetría (BS-B₃LYP), puede funcionar bien para describir sistemas con moderado carácter multiconfiguracional. Se consideró a la estructura j de la figura 4, como referencia para calcular las energías relativas a nivel B₃LYP. Como se aprecia en la tabla 1, el orden de la estabilidad de las estructuras depende del método utilizado. Mediante estudios teórico-experimentales ^[15] se ha planteado el siguiente orden relativo creciente para la estabilidad de especies de N-GNRs: orto (b), meta (d) y para (h), por lo que los resultados teóricos a nivel B₃LYP obtenidos por nuestro grupo de trabajo y que se encuentran en la referencia 14 presentaron la misma tendencia. Las estructuras de N-GNRs menos estables resultaron ser las dopadas en orto y esto se puede atribuir a la menor fuerza del enlace N-N (~260kJ/mol) comparado con los enlaces tipo C=C (~611kJ/mol) y C-N (357kJ/mol) que están presentes en los isómeros restantes. ^[16] El dopaje modificó la naturaleza del estado basal en dos sistemas estudiados a nivel CAS, ya que para las estructuras b y h los estados más favorecidos energéticamente resultaron ser tripletes.

Tabla 1. Energías relativas para los N-GNRs (kcal mol⁻¹). Singuletes de capa cerrada (So) /RB₃LYP y singuletes de capa abierta (OSS)/ BS-B₃LYP. Las geometrías optimizadas del estado So se utilizaron para realizar los cálculos CAS (CAS).^[14]

GNR	Energías relativas		
	So	CAS	OSS ^{a)}
b	44.6	40.7 ^{b)}	27.0
c	48.2	56.2	31.2
d	34.0	50.5	17.1
e	16.1	18.2	-2.0
f	18.8	69.4	1.2
g	22.3	27.4	4.3
h	7.3	0.0 ^{b)}	-9.9
i	-	-	-
j	0.0	28.7	0.0

a) Las energías So/B₃LYP de la estructura h se tomaron como referencia para calcular las energía relativas de los estados OSS.

b) Estructuras con estado basal triplete a nivel CAS.

En la tabla 2 se presentan las configuraciones más importantes del estado singulete de capa cerrada (So) en las estructuras prístina y dopadas. Todos los sistemas excepto j y f muestran un carácter multiconfiguracional importante, ya que la contribución de la configuración dominante es menor al 50% (en sistemas que no son multiconfiguracionales se esperaría una contribución cercana al 90%). El sistema j posee una configuración que contribuye en ~90% a la función CAS, por lo que dicho sistema pudiera ser tratado adecuadamente utilizando un método mono determinantal como DFT convencional.

Tabla 2. Cuadrado de los coeficientes de la expansión CI para las configuraciones dominantes en los GNRs calculados a nivel CAS para el estado So y OSS.^[14]

GNR (So)	2222200000 ^a	2222020000 ^a	GNR(OSS)	2222200000 ^a	2222020000 ^a
a	0.42	0.42	a	0.42	0.42
b	0.43	0.43	b	0.43	0.43
c	0.32	0.32	c	0.32	0.32
d	0.32	0.32	d	0.32	0.32
e	0.42	0.42	e	0.42	0.42
f	0.84	0.00	f	0.41	0.41
g	0.32	0.32	g	0.14	0.53
h	0.41	0.41	h	0.40	0.40
i	0.46	0.46	i	0.45	0.45
j	0.85	0.00	j	-	-

^a Distribución de los electrones en los orbitales activos de las configuraciones dominantes.

En los N-GNRs restantes el dopaje con nitrógeno no modificó el carácter multiconfiguracional, ya que las configuraciones más importantes en la estructura prístina también se encontraron en los sistemas dopados y con una contribución semejante. No obstante, para los sistemas orto en core (c), así como meta en core (d) y en orillas (g) el dopaje promovió el carácter polirradical del estado basal ya que las dos configuraciones dominantes de capa cerrada solo contribuyen en un 64% a la función CAS; siendo el resto configuraciones polirradicales.

Cálculos de algunas propiedades electrónicas: potenciales de ionización y afinidades electrónicas de estructuras N-GNRs

En la tabla 3 se muestran los potenciales de ionización (EIs) y afinidades electrónicas (AEs) para los N-GNRs calculados. De acuerdo a los resultados obtenidos mediante DFT (utilizando el estado basal OSS como referencia para el cálculo de propiedades), el dopaje con nitrógeno tipo grafitico induce una disminución de las EIs, facilitando así la emisión de electrones de la nanoestructura, mientras que el tipo piridínico tiende a incrementarla (estructura i).

Tabla 3. Potenciales de ionización (EI) y afinidades electrónicas (AE) calculados a nivel CAS (CAS), ^aRB₃LYP (So), y BS-B₃LYP (OSS) expresados en (eV).^[14]

GNR	EI So	EI OSS	EI CAS ^a	AE So	AE OSS	AE CAS ^{a)}
a	4.43	5.19	5.75	-2.90	-2.13	0.37
b	3.89	4.65	6.38 ^b	-2.83	-2.07	0.63 ^b
c	3.76	4.49	3.63	-2.85	-2.11	1.11
d	3.54	4.27	6.04	-2.82	-2.08	0.92
e	3.96	4.74	6.22	-2.84	-2.06	0.76
f	3.92	4.68	4.19	-2.85	-2.08	-1.20
g	3.61	4.39	3.96	-2.82	-2.04	0.42
h	3.84	4.58	6.25 ^b	-2.84	-2.09	0.39 ^b
i	4.51	5.27	5.92	-2.96	-2.19	0.41
j	4.55	-	5.94	-2.10	-	0.06

^a Se utilizaron estructuras optimizadas a nivel RB₃LYP y UB₃LYP para la molécula neutra y el catión respectivamente.

^b El estado triplete se tomó como referencia para la estructura neutra.

El único dato experimental disponible para realizar un análisis comparativo de los valores obtenidos en el presente trabajo es la función trabajo del grafeno que tiene un valor de 4.33eV, por lo que la EI obtenida para la estructura prístina de 4.43eV es muy cercana a este valor.^[17] Además, se sabe que las EIs de los sistemas conjugados tienden a disminuir con el incremento en el número de átomos que participan en la conjugación. Por consiguiente, la utilización de un estado restringido So como referencia para el cálculo de la EI subestima dicha propiedad para la estructura prístina. Por lo tanto, los cálculos de EI a nivel CAS (5.75 eV) parecen ser más cercanos a los valores esperados, mientras que el método BS-B3LYP predice un valor razonable de 5.19 eV, aún a pesar de la contaminación de espín.

La propiedad electrónica que cambió en mayor medida debido al dopaje es la EI, posiblemente debido a que el electrón extra sobre el nitrógeno grafitico está débilmente enlazado, facilitando así el proceso de ionización del sistema dopado. Por ejemplo, en la figura 5 se muestra la distribución de densidad de espín de los iones radicales de la estructura d y se puede ver que en el catión radical (d+) participan los 2 átomos de nitrógeno en la estabilización de dicha especie, mientras que en el anión radical (d-) no hay tal participación.

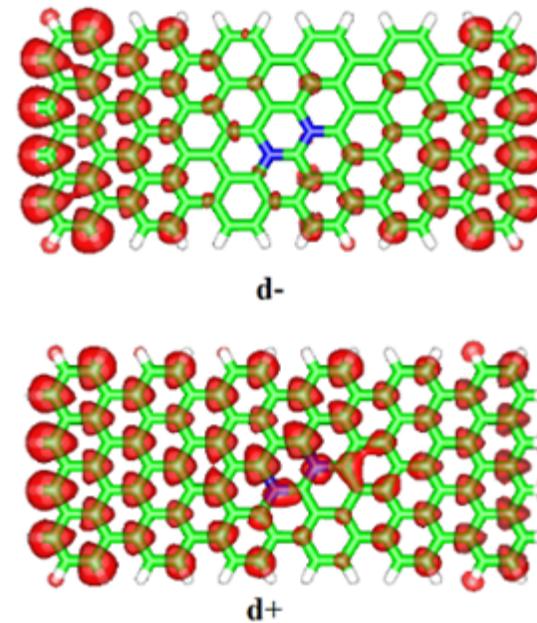


Figura 5. Distribución de la densidad de espín en los radicales anión y catión de la estructura d^[14]

A diferencia de los N-GNRs neutros, los sistemas cargados pueden ser descritos mediante una sola configuración excepto para el catión formado a partir de la estructura g. No obstante, debido al carácter multiconfiguracional de las especies neutras la descripción a nivel DFT puede ser inadecuada, por lo que al calcular las EIs puede haber una descripción desbalanceada de las especies neutras y catiónicas, resultando en una subestimación de los valores calculados (Ver fig. 6).

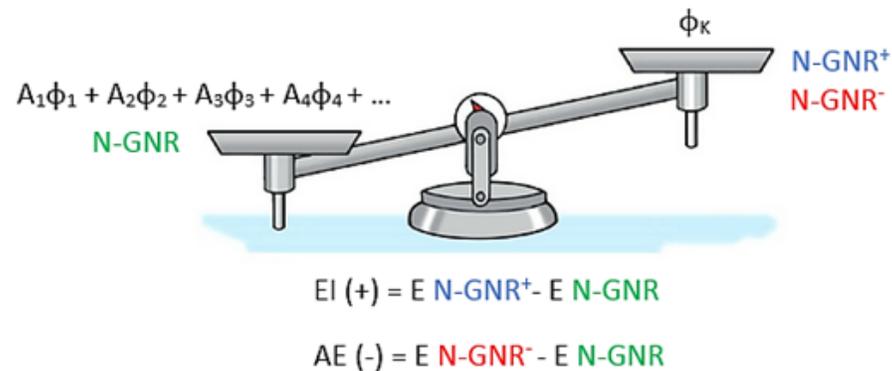


Figura 6. El carácter multiconfiguracional de las especies neutras y el cálculo de propiedades electrónicas

Para algunos sistemas catiónicos, la configuración dominante es polirradical (sistemas c, f, g y h). Los aniones radicales pueden describirse mediante una sola configuración. Cabe señalar que al utilizar el método convencional RB₃LYP se tiende a sobre estimar la energía de la especie neutra y esto produce valores altos para la afinidad electrónica. En este aspecto, el método CAS subestima las AEs, incluso se obtuvieron valores positivos, debido a que dicho método carece de correlación dinámica (que describe la interacción instantánea entre los electrones del sistema). En el caso del dopaje tipo piridínico (estructura i), los átomos de nitrógeno no participaron en la estabilización de la carga positiva de los cationes radicales.

Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos se encontró que los sistemas dopados exhiben un pronunciado carácter multirreferencial con 2 configuraciones dominantes. Asimismo, la posición mutua relativa de los átomos de nitrógeno dentro de la estructura tipo GNR influye tanto en la estabilidad como en el carácter multiconfiguracional. El efecto del dopaje con nitrógeno resultó más importante en los sistemas catiónicos que los aniónicos debido a la participación de los átomos de nitrógeno en la estabilización de la carga positiva, lo cual conduce a una disminución en las EIs de los sistemas dopados. Por otra parte, el método BS-B₃LYP mostró ser una buena alternativa metodológica para calcular propiedades electrónicas de este tipo de sistemas basados en carbono.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del programa PAPIIT (IN-1N100215) y a DGTIC-UNAM por el uso de las facilidades de supercómputo. A. E. Torres agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de doctorado (245467).

Referencias Bibliográficas

1. A. K. Geim, K. S. Novoselov, "The rise of graphene", *Nat. Mater.*, 6(2007)183-191.
2. A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, "The electronic properties of graphene", *Rev. Mod. Phys.*, 81(2009)109-162.
3. J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, "Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons." *Nature*, 466 (2010)470-473.
4. D. Usachov, O. Vilkov, A. Gruneis, D. Haberer, A. Fedorov, V. K. Adamchuk, A. B. Preobrajenski, P. Dudin, A. Barinov, M. Oehzel, C. Laubschat, D. V. Vyalikh, "Nitrogen-doped graphene: efficient growth, structure, and electronic properties", *Nano Lett.*, 11(2011) 5401-5407.
5. Bruice, P. Y. *Organic chemistry*, Pearson/Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2004.
6. R. Peköz, S. Erkoc, "A theoretical study of chemical doping and width effect on zigzag graphene nanoribbons", *Physica E*, 42(2009) 110-115.
7. J. Zeng, K. Q. Chen, J. He, Z. Q. Fan, X. J. Zhang, "Nitrogen doping-induced rectifying behavior with large rectifying ratio in graphene nanoribbons device", *J. Appl. Phys.*, 109(2011) 124502.
8. M. Bendikov, H. M. Duong, K. Starkey, K. N. Houk, E. A. Carter, F. Wudl, "Oligoacenes: theoretical prediction of open-shell singlet diradical ground states", *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 7416-7417.
9. D. Jiang, S. J. Dai, "Electronic Ground State of Higher Acenes", *J. Phys. Chem. A*, 112 (2008) 332-335.
10. F. Plasser, H. Pasalic, M. H. Gerzabek, F. Libisch, R. Reiter, J. Burgdörfer, T. Müller, R. Shepard, H. Lischka, "The Multiradical Character of One- and Two-Dimensional Graphene Nanoribbons", *Angew. Chem., Int. Ed.*, 52(2013) 2581-2584.
11. E. Ramos-Cordoba, P. Salvador, "Characterization and Quantification of Polyradical Character", *J. Chem. Theory Comput.* 10(2014) 634-641.
12. M. W. Schmidt, M. S. Gordon, "The construction and interpretation of MCSCF wavefunctions", *Annu. Rev. Phys. Chem.* 49(1998) 233-266.
13. A. E. Torres, P. Guadarrama, S. Fomine, "Multiconfigurational character of the ground states of polycyclic aromatic hydrocarbons. A systematic study", *J. Mol. Model.*, 20(2014) 2208.
14. A. E. Torres and S. Fomine, "Electronic structure of graphene nanoribbons doped with nitrogen atoms: a theoretical insight", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(2015) 10608.
15. R. Lv, Q. Li, A. R. Botello-Méndez, T. Hayashi, B. Wang, A. Berkdemir, Q. Hao, A. L. Elías, R. Cruz-Silva, H. R. Gutiérrez, Y. A. Kim, H. Muramatsu, J. Zhu, M. Endo, H. Terrones, J.-C. Charlier, M. Pan and M. Terrones, "Nitrogen-doped graphene: beyond single substitution and enhanced molecular sensing," *Sci. Rep.*, 2 (2012) 586.

16.Y.-R. Luo, Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies, CRC Press, Boca Raton, FL, 2007.

17. H. Hibino, H. Kageshima, M. Kotsugi, F. Maeda, F.-Z. Guo, Y. Watanabe, "Dependence of electronic properties of epitaxial few-layer graphene on the number of layers investigated by photoelectron emission microscopy", Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 79(2009) 125437.

Síntesis de un nuevo policarbonato mediante polihidroxiálquilación.

Enrique Caldera Cruz¹, Dr. Mikhail Zolotukhin¹

¹Departamento de polímeros, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México.

Introducción

El policarbonato (PC) es uno de los termoplásticos más ampliamente usados en la actualidad. Su nombre se deriva del grupo funcional carbonato contenido en la cadena principal.

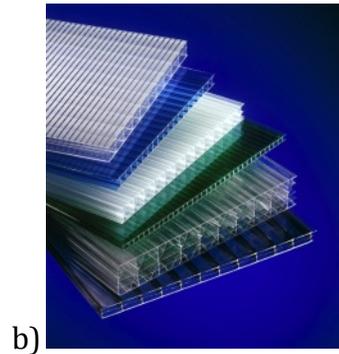
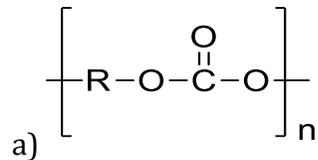


Figura 1. a) Estructura general del PC; donde R puede ser un sustituyente alifático o aromático. b) Láminas de policarbonato

Desde su introducción al mercado en 1960, el policarbonato comercialmente más importante, es el que contiene 2,2'-bis(4-hidroxifenil)propano, también llamado bisfenol A (BPA-PC), cuyos nombres comerciales son Lexan, Merlon y Calibre.

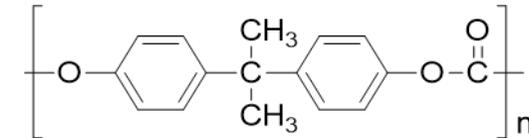


Figura 2. Estructura química del policarbonato de bisfenol A (BPA-PC)

Debido a que posee buenas propiedades mecánicas, resistencia al calor y transparencia, el PC se encuentra entre los polímeros de ingeniería más importantes¹. Una resistencia al impacto 250 veces mayor a la del vidrio y 30 veces más que las láminas de acrílico hacen al PC el sustituto ideal del vidrio en las ventanas. Debido a sus excelentes propiedades eléctricas y resistencia a la humedad, el PC también se usa en conectores eléctricos, discos compactos, dispositivos telefónicos, cajas de enchufes, herramientas eléctricas, carcasas de electrodomésticos, etc. Aplicaciones automotrices incluyen faros, paneles interiores, defensas, tapones, entre otros. Entre las aplicaciones médicas se encuentran componentes para diálisis, extracción de sangre y dispositivos quirúrgicos. El PC es también empleado como equipo de protección en cascos y gafas². La producción de PC en los Estados Unidos fue de más de 360 mil toneladas en 2001; mientras que globalmente fue de cerca de 1.3 millones de toneladas³.

Adicionalmente a las desventajas medioambientales antes mencionadas, la temperatura a la cual el BPA-PC comienza a perder sus propiedades mecánicas no es muy alta (160 °C para grados reforzados). Esta temperatura en la cual un polímero rígido como el BPA-PC comienza a deformarse y a adquirir cierta elasticidad, se denomina temperatura de transición vítrea (T_g).

En este contexto, en nuestro grupo de investigación se planteó el objetivo de sintetizar un nuevo policarbonato mediante una reacción sencilla y con pocos residuos, el cual a su vez mostrara pesos moleculares y una T_g altos.

Síntesis y caracterización

El sistema de reacción está comprendido por los monómeros ninhidrina (**3**) y difenilcarbonato (DPC) (**4**). La reacción de polimerización realizada se denomina polihidroalquilación, la cual consiste en la formación de un enlace carbono-carbono entre la molécula aromática y el compuesto carbonílico, catalizada en medio ácido (en este caso, el catalizador fue el ácido trifluorometanosulfónico, o TFSA).

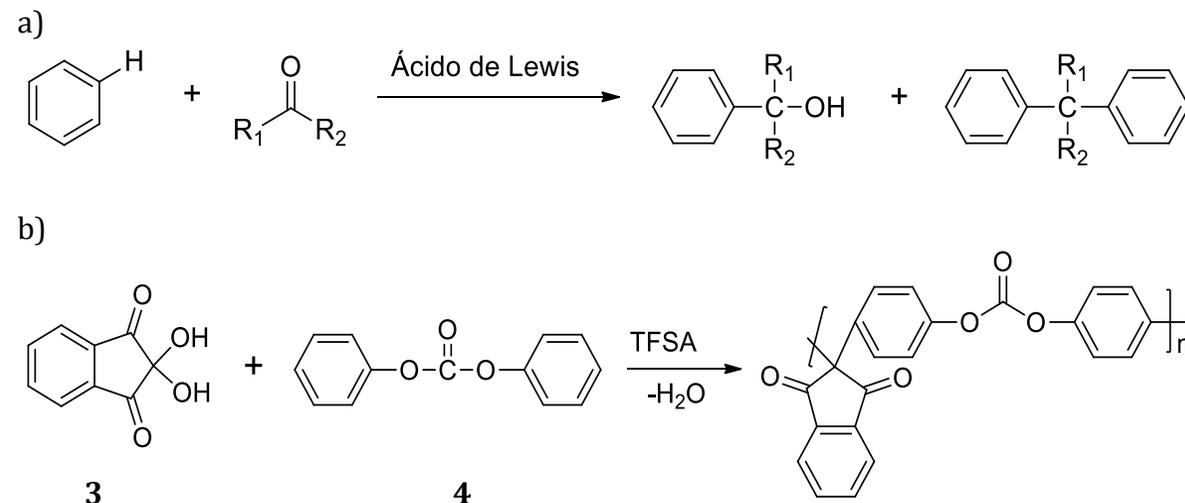
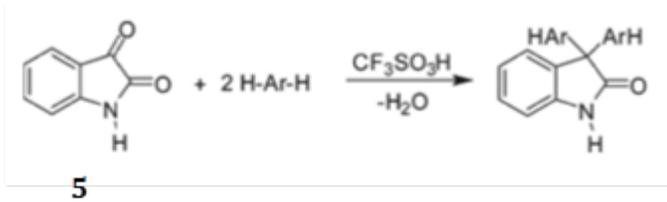


Figura 5. a) Reacción general de hidroalquilación. R1 y R2 pueden ser alquilo o arilo; b) Reacción de polihidroalquilación entre DPC y ninhidrina,

El método de polihidroalquilación es un proceso muy versátil, ya que los productos obtenidos son de alto peso molecular y su purificación es sencilla. Adicionalmente, la variedad de monómeros aromáticos y carbonílicos con los que se puede llevar a cabo es muy extensa, y se pueden sintetizar así distintas estructuras poliméricas en reacciones de un solo paso. La siguiente serie de polímeros obtenidos mediante polihidroalquilación basados en isatina (**5**) ejemplifica la versatilidad de dicha reacción⁶.



Las técnicas de caracterización usualmente utilizadas para corroborar la estructura de un polímero son la Resonancia Magnética Nuclear (RMN), tanto de protón como de carbono (^1H y ^{13}C respectivamente), así como Infrarrojo (IR). Para conocer el peso molecular se utiliza la cromatografía de permeación en gel (GPC), y la viscosidad inherente. Empleando estas técnicas, se caracterizaron los policarbonatos preparados en nuestro laboratorio.

Por otro lado, las propiedades térmicas (como la temperatura de descomposición y la temperatura de transición vítrea) se pueden conocer mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), respectivamente. Nuestro análisis se llevó a cabo en atmósferas de aire y nitrógeno, de temperatura ambiente a 800°C .

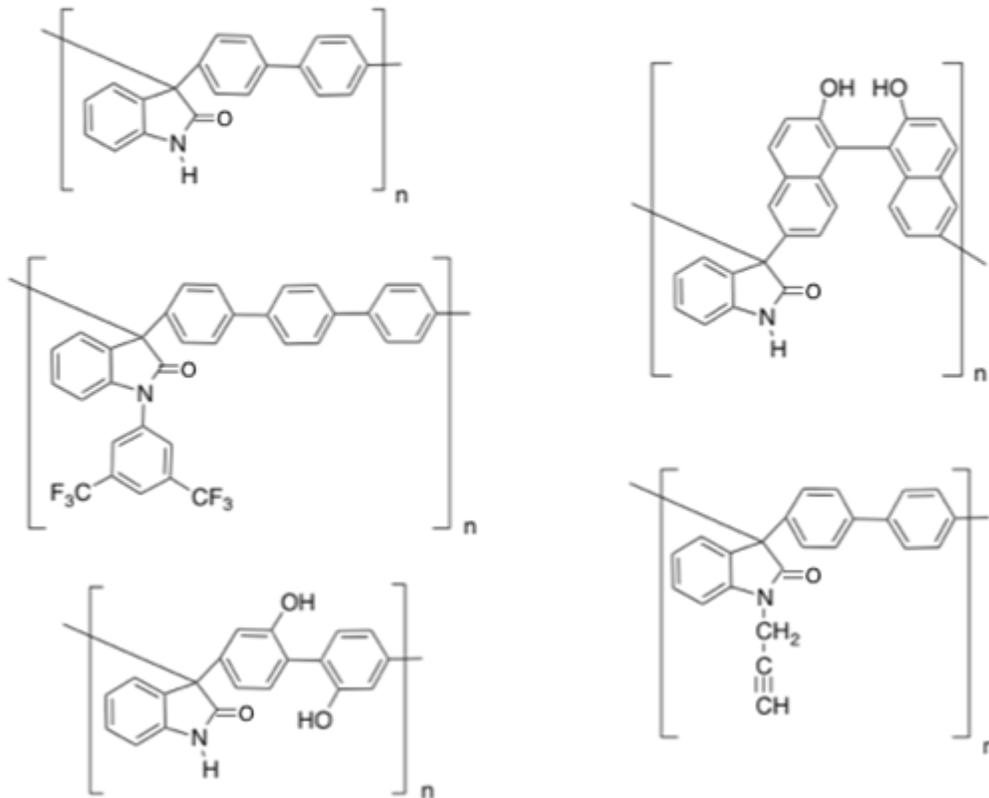


Figura 6. Polímeros basados en isatina y sus derivados, con distintas moléculas aromáticas, obtenidos mediante polihidroalquilación. Se observa la gran variedad de polímeros diferentes que pueden obtenerse mediante esta reacción.

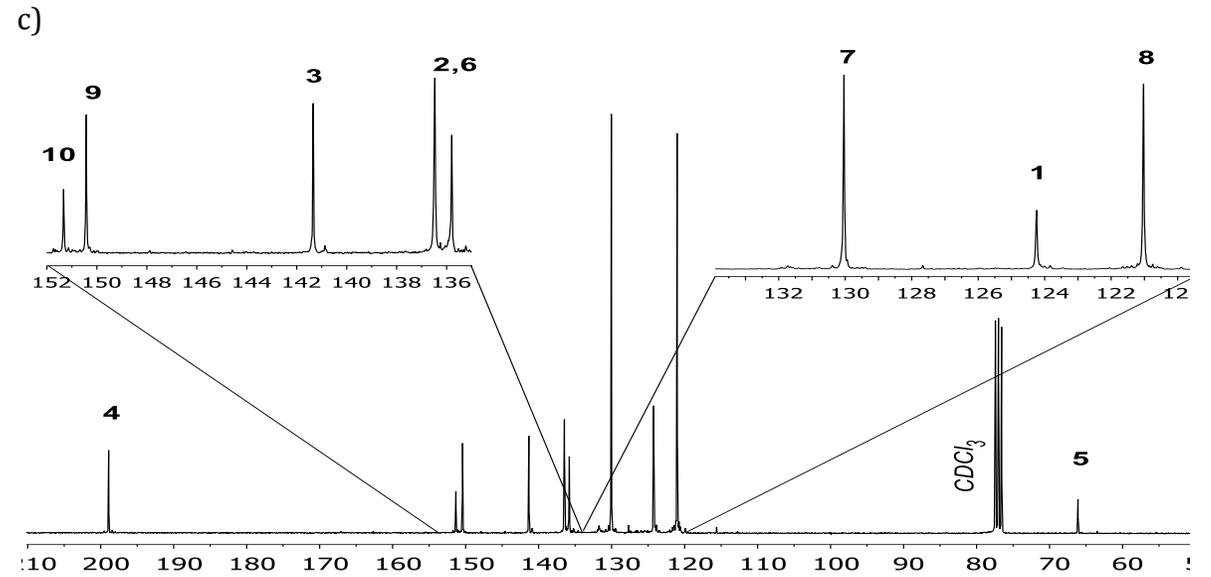
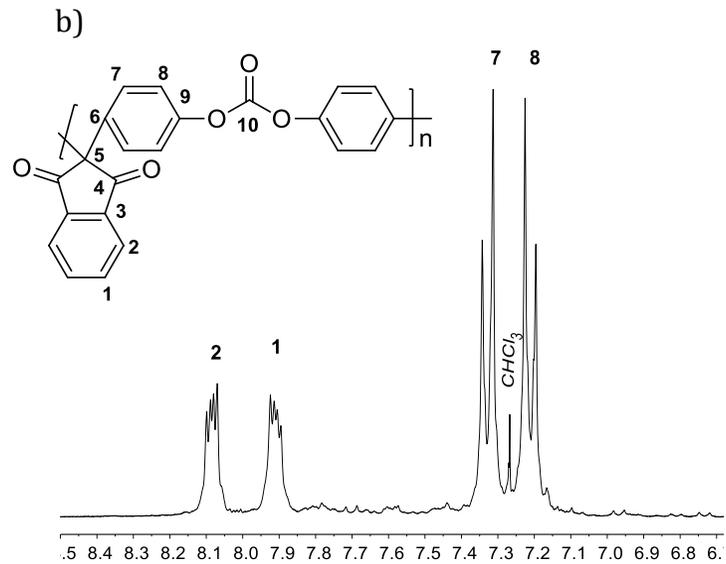
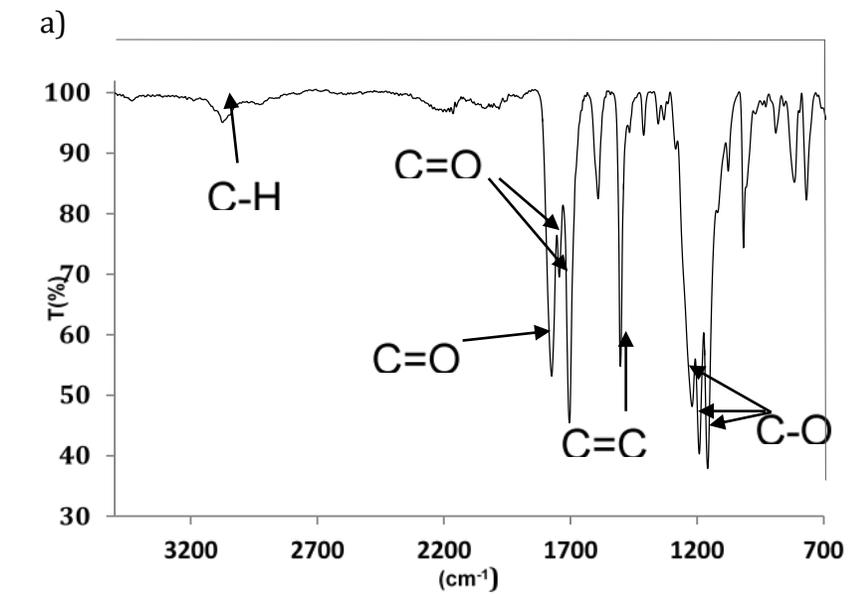


Figura 7. a) Espectro de IR del policarbonato sintetizado. Se presentan las bandas características de los compuestos aromáticos (1500 y 1600 cm^{-1} ; 3000 cm^{-1}), de los carbonilos (1700 y 1740 cm^{-1}) y las vibraciones C-O del carbonato (1200 y 1150 cm^{-1}). Espectros de RMN de b) ^1H y c) ^{13}C

En el espectro de infrarrojo (a) se presentan las bandas características de los compuestos aromáticos, por ejemplo los estiramientos C-C entre 1500 y 1600 cm^{-1} , así como las vibraciones de C-H de dobles enlaces a 3000 cm^{-1} . Sobresalen las bandas de carbonilos entre 1700 y 1740 cm^{-1} , en las cuales aparecen tres picos, uno del carbonato y dos de la ninhidrina. También se observan las vibraciones C-O del carbonato entre 1200 y 1150 cm^{-1} .

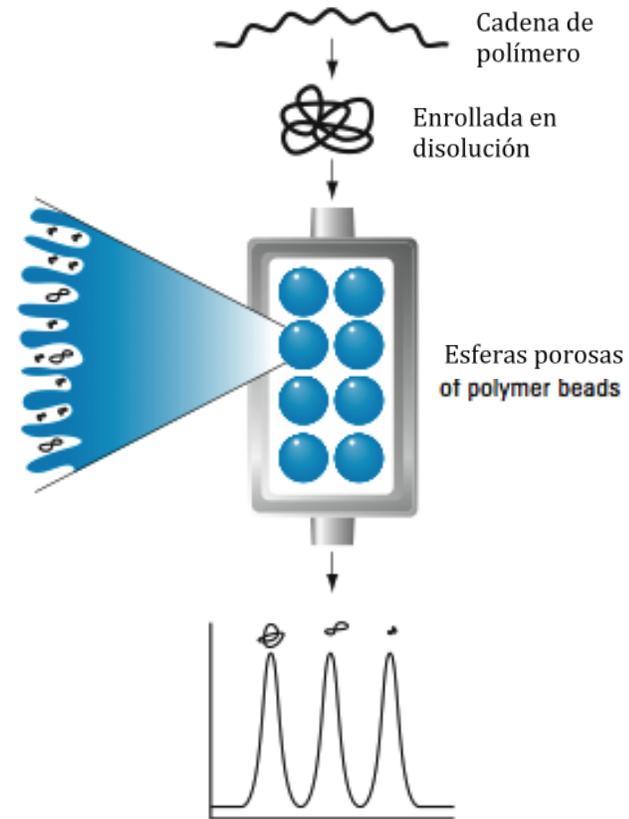
En el espectro de RMN de ^1H (b) solo se espera la aparición de los protones aromáticos entre 7 y 8.5 ppm. Los hidrógenos marcados como 1 y 2 de la ninhidrina se pueden apreciar con facilidad. Las dos señales de los protones 7 y 8 del DPC son bastante nítidos.

En el espectro de ^{13}C (c) se observan claramente las señales de los 10 tipos de carbono en el producto.

Propiedades de los polímeros

Pesos moleculares

Para determinar de manera exacta el peso molecular de un polímero, se utiliza la técnica de GPC. Se hace pasar una disolución polimérica de concentración conocida por una columna que contiene en su interior pequeñas esferas porosas. Las moléculas de menor tamaño pasarán más tiempo en los poros e intersticios, mientras que las cadenas más largas, al no entrar en dichos huecos, saldrán más rápido de la columna. De este modo se pueden separar las cadenas poliméricas de acuerdo a su tamaño, y por ende, su peso. Se registran los pesos M_n (promedio general), M_w (promedio en peso. Se de más importancia a las cadenas pesadas) y PDI (índice de polidispersidad. $\text{PDI} = M_w/M_n$)



Clave

- Cadenas pequeñas entran en muchos poros
- Cadenas grandes tienen acceso a pocos poros
- Cadenas muy grandes no entran a los poros

Figura 8. Representación esquemática de la cromatografía de permeación en gel

Polímero	M _n	M _w	PDI
1	8858	20444	2.30
2	10663	24436	2.29
3	10393	25786	2.48
4	11371	31461	2.77
5	11663	30030	2.57
Lexan OQ1020	11663	30030	2.57

Tabla 1. Resultados del análisis de GPC. Comparación con un polímero comercial (entrada 6)

Los polímeros 1-5 fueron sintetizados en el laboratorio. A modo de comparación se incluyó al policarbonato Lexan OQ1020, de calidad óptica (es decir, resistentes, alta transparencia y claridad; usado para fabricar CDs y gafas)⁷. Se puede observar que los policarbonatos sintetizados y el polímero comercial tienen pesos moleculares e índice de polidispersidad semejantes.

Propiedades térmicas

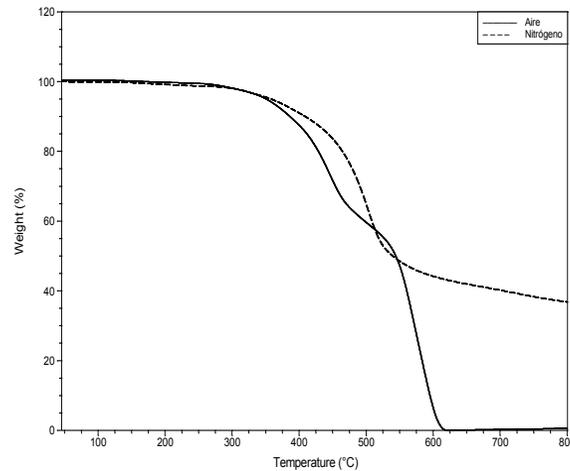
En la técnica de análisis termogravimétrico (TGA) (a) se determinan características de un material que exhiben una pérdida o ganancia de masa, debido a la descomposición, oxidación, o pérdida de sustancias volátiles (como humedad). Dicho cambio de masa es medido en función de un incremento de temperatura o tiempo.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica en la cual la diferencia de cantidad de calor requerido para incrementar la temperatura de una muestra es medida en función de la temperatura. Cuando la muestra sufre un cambio de fase (por ejemplo fusión o cristalización), el calor absorbido no incrementa la temperatura, si no que es usado en el cambio de fase. Por su capacidad para determinar la temperatura de transición vítrea, es de gran importancia en la ciencia de polímeros.

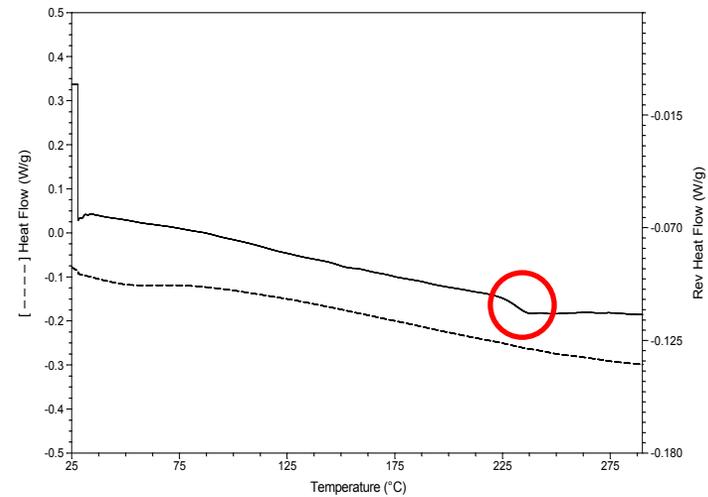
En la tabla 2 se puede apreciar que la temperatura de descomposición comienza alrededor de 400°C para los polímeros sintetizados, así como para los comerciales. Sin embargo, la temperatura de transición vítrea de los 4 polímeros obtenidos se encuentra alrededor de 240 °C, temperatura mucho mayor que la de los policarbonatos comerciales basados en BPA, cuya T_g es de 150 °C. Esto se puede explicar por la presencia de ninhidrina en la cadena principal. Dicha molécula es un sustituyente voluminoso que restringe la movilidad de la cadena polimérica. Se requiere entonces una mayor energía para que los segmentos de la macromolécula adquieran movilidad interna, lo cual macroscópicamente se ve reflejado con un aumento de la T_g .

Polímero	Temperatura de descomposición (°C)				T_g (°C)
	Aire		Nitrógeno		
	5%	10%	5%	10%	
Sintetizado	350.9	386.2	357.9	408.6	236
Lexan 940	-	-	-	440	152
Lexan 105	-	-	-	-	154
Lexan OQ1020	-	-	-	-	138

Tabla 2. Resultados de análisis térmico. Se muestra la temperatura en la que se pierde el 5 y 10% de la masa por descomposición térmica en atmósferas de aire y nitrógeno. Comparación con algunos PCs comerciales [5] (entradas 4-6)



a)



b)

Figura 9. a) Termograma en atmósfera de aire y nitrógeno que muestra la curva de descomposición ($T_{10\% \text{ descomposición}} = 386.2 \text{ }^\circ\text{C}$ (aire), 408.6 (nitrógeno).; b) Termograma MDSC del polímero obtenido. La T_g ($236 \text{ }^\circ\text{C}$) se indica en el centro del gráfico, dentro del círculo.

Conclusiones

- Se desarrolló un método novedoso para la producción de PC mediante polihidroxialquilación, con la que se obtuvieron estructuras poliméricas regulares y definidas con rendimientos altos.
- Las técnicas de caracterización de RMN de ^1H , ^{13}C y FT-IR no mostraron ningún tipo de impureza en el polímero y confirmaron la estructura propuesta. Adicionalmente este presentó pesos moleculares equiparables a algunos policarbonatos comerciales.
- Debido a los sustituyentes voluminosos en la cadena principal, el polímero presentó altas temperaturas de descomposición y T_g (alrededor de 450 y 230 °C, respectivamente). Estas temperaturas son notablemente superiores a las del policarbonato comercial basado en bisfenol A, que tiene una T_g de 150 °C.

Referencias

- 1) D. Freitag, U. Grigo, P. R. Muller, W. Nouvertne. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering; Wiley: New York, 1988; Vol. 11.
- 2) Concise Encyclopedia of Polymer Science and Technology. 3rd edition. Wiley Interscience. USA, 2007
- 3) HIS Chemical. Polycarbonate Resins: <http://www.ihs.com/products/chemical/planning/ceh/polycarbonate-resins.aspx> (último acceso 28 de octubre de 2015)
- 4) Odian, G. W. Principles of Polymerization, 4th ed.; Wiley Interscience: New Jersey, 2004
- 5) S. Fukuoka, I. Fukawa, M. Tojo, K. Oonishi, H. Hachiya, M. Aminaka, H. Kazumi, K. Komiya. **“A Novel Non-Phosgene Process for Polycarbonate Production from CO₂: Green and Sustainable Chemistry in Practice”** *Catal Surv Asia*. 14 (2010), 146-163
- 6) M. G. Hernandez, M. G. Zolotukhin, S. Fomine, G. Cedillo, S. L. Morales. **“Novel, Metal-Free, Superacid-Catalyzed “Click” Reactions of Isatins with Linear, Nonactivated, Multiring Aromatic Hydrocarbons”** *Macromolecules* 43 (2010), 6968–6979
- 7) Saudi Arabia Basic Industries Corporation (SABIC) <https://www.sabic-ip.com/gep/Plastics/es/ProductsAndServices/ConsumerBenefits/lexan.html>. Consultada 29 de noviembre de 2015

Síntesis y caracterización de la solución sólida $Ba_{0.85}Sr_{0.15}TiO_3$ (BST)

Brenda Carreño Jiménez*, Armando Reyes Montero y María Elena Villafuerte Castrejón

Universidad Nacional Autónoma de México
Instituto de Investigaciones en Materiales
Departamento de Materiales Cerámicos, Laboratorio LB-002
Tel. 56224646
*e-mail: bcarrenojimenez@gmail.com

INTRODUCCIÓN

Con la evolución y desarrollo de la sociedad, los materiales cerámicos han estado íntimamente relacionados con cada aspecto de la vida cotidiana. En un principio, materiales como la madera, las piedras y la arena, eran usados por el hombre con diferentes objetivos: vivienda, utensilios, herramientas, etc. Con el paso del tiempo, la optimización de las propiedades intrínsecas de los materiales, aunados al descubrimiento de nuevas técnicas de procesamiento ha permitido generar nuevos compuestos con características superiores.

Los materiales cerámicos se refieren a una amplia categoría de materiales inorgánicos formados a partir de óxidos, nitruros o carburos, que estructuralmente contienen átomos interconectados periódicamente. Estos materiales poseen una alta dureza y resistencia a factores como la corrosión y el calor, además de ser excelentes aislantes eléctricos y térmicos, aunque tienen una elevada fragilidad. ⁽¹⁻³⁾ Las aplicaciones que tengan este tipo de materiales estarán en función de su composición química y microestructura, ^(4,5) los cuales determinarán sus propiedades técnicas finales.

MATERIALES AVANZADOS: ELECTROCERÁMICAS

Las cerámicas avanzadas son materiales de reciente desarrollo. Estos se distinguen por exhibir propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas y/o magnéticas superiores a las presentadas por cerámicas tradicionales (a base de sílice y arcillas) ⁽¹⁾. Sus principales usos son en dispositivos o recubrimientos en aplicaciones dentro de la industria electrónica, informática, aeroespacial, o en muchas otras.

Con el objetivo de desarrollar materiales cerámicos con una función electrónica específica para aplicaciones particulares, los materiales electrocerámicos son elegidos para tomar parte dentro de la clasificación de materiales avanzados. Estos a su vez, se pueden agrupar en materiales dieléctricos, ferroeléctricos y piezoeléctricos, los cuales han sido adaptados y mejorados de acuerdo al avance de nuevas tendencias tecnológicas.

DIELÉCTRICOS

Los materiales dieléctricos se caracterizan por poseer una muy baja conducción eléctrica sin ser considerados como aislantes, debido a que al incrementar la temperatura éstos pueden funcionar como materiales conductores. Así mismo, en presencia de un campo eléctrico externo los dipolos en el interior del material se orientarán en dirección del campo aplicado con desplazamientos limitados.

PIEZOELÉCTRICOS

Por su parte, los materiales piezoeléctricos (derivado del griego *piezen*: apretar o presionar) se definen por dos efectos: directo o inverso (**FIG 1**). El efecto directo, generador, es cuando al aplicar un esfuerzo mecánico se genera un voltaje, mientras que el efecto inverso, motor, se asocia a la deformación del material bajo la acción de un campo eléctrico externo.

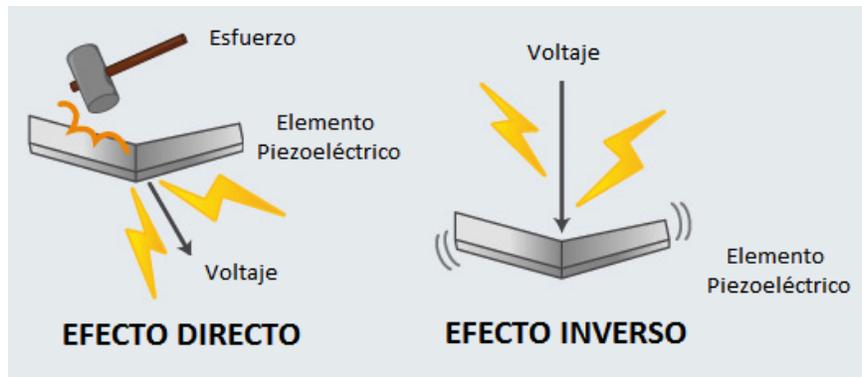


FIG 1. Efecto directo e inverso en un material piezoeléctrico.

Matemáticamente ambos efectos se expresan como: ⁽⁶⁾

$$D = dE + \varepsilon^T E \dots\dots\dots(1)$$

$$S = s^E T + dE \dots\dots\dots(2)$$

donde D es el desplazamiento eléctrico o polarización, E es el campo eléctrico aplicado, T es el esfuerzo mecánico aplicado, S la deformación del material, d el coeficiente piezoeléctrico, s la deformación por unidad de carga aplicada (compliance) y ε la constante piezoeléctrica (permitividad).

Para que un material sea piezoeléctrico este debe presentar una condición muy importante, su estructura cristalina debe carecer de centro de simetría. Esta particularidad provoca que se genere un vector de polarización dentro de la estructura del material, el cual puede ser cuantificable mediante un ciclo de histéresis, característica fundamental de los materiales ferroeléctricos.

FERROELÉCTRICOS

Considerado como una simple “anomalía”, los materiales ferroeléctricos exhiben un momento dipolar intrínseco, el cual es orientado al aplicar un campo eléctrico externo (**FIG 2**). Este fenómeno es promovido por tres diferentes circunstancias:

- la distorsión de la red cristalina,
- los giros de los octaedros que se forman en las fases con estructura tipo *perovskita*,
- el tamaño de los cationes involucrados en la formación del material.

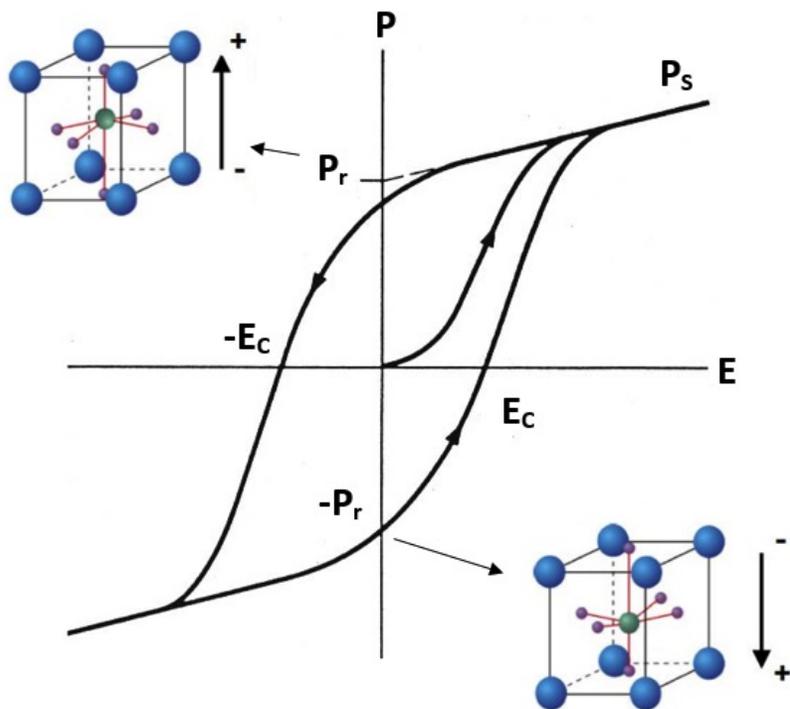


FIG 2. Histéresis ferroeléctrica característica (polarización vs campo aplicado). P_s : Polarización de saturación; P_r : Polarización remanente; E_c : Campo coercitivo.

El movimiento del átomo central ⁽⁷⁾, aunque es mínimo, al considerarse una gran cantidad de celdas existentes, resulta ser lo suficientemente notable para que el material tenga una aplicación práctica.

Otro punto importante es la temperatura a la que se presenta la fase ferroeléctrica, ya que a medida que esta aumenta el movimiento de los iones también, desorientando los sitios octaédricos adyacentes. Este cambio de fase, ferroeléctrica-paraeléctrica, es un ejemplo de transición orden-desorden, la cual sucede a la llamada temperatura de Curie (T_C).

PEROVSKITA

La perovskita (**FIG 3**) es considerada un “camaleón inorgánico” y es una de las estructuras más comunes en compuestos cristalinos. Fue descrita alrededor de 1830 por Gustav Rose y nombrada así en honor al cristalógrafo Lev Alexeievitch Perovsky. En su forma ideal, estos compuestos están descritos por la fórmula general ABX_3 , donde las posiciones A y B son ocupadas por cationes y en la X por aniones (generalmente oxígeno). El catión A es el de mayor radio iónico y se encuentra coordinado a 12 átomos X, mientras que el sitio B se coordina solo a 6 formando un octaedro. El sistema cristalino de la perovskita se representa mediante una celda cúbica, donde el átomo B ocupa el centro de la misma, los A se sitúan en las esquinas de la celda y los X, por otra parte, se ubican en las caras del cubo.

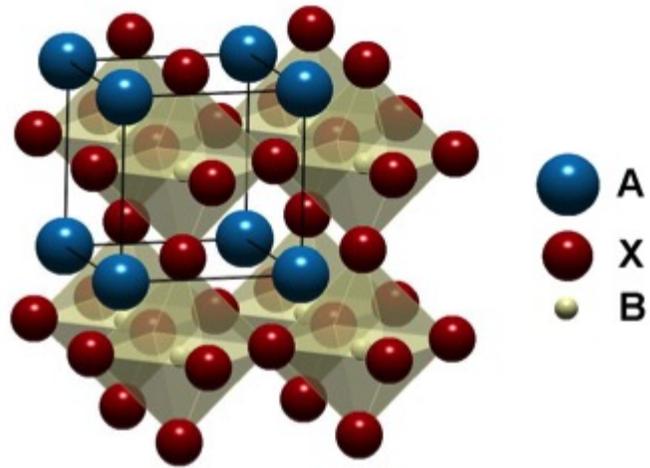


FIG 3. Estructura tipo perovskita

donde r_A , r_B y r_x son los radios iónicos respectivos de cada átomo. El criterio de estabilidad para la celda cúbica ideal es $\approx 0.97 < t < \approx 1.03$. Este factor indica que tanto se puede variar el tamaño de los iones pero que resulte tolerable para conformar la estructura tipo perovskita. Si $t < 1$ la celda se rige por los cationes B permitiendo a los átomos del sitio A tengan más espacio para vibrar, sucede lo contrario cuando $t > 1$. Esta característica hace que la estructura de la perovskita sea bastante flexible, permitiendo sustituir diferentes cationes en las posiciones A y B en diversas composiciones tipo $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y X_3$, así como la formación de sitios vacantes en la red cristalina.

BaTiO₃ (BT) y Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ (BST)

El BT es considerado como un miembro representativo de las perovskitas, además de ser el primer cerámico transductor piezoeléctrico desarrollado. La FIG 4 muestra las transiciones de fase de este material. A temperaturas superiores a 120°C presenta una celda cúbica ideal (grupo espacial $Pm3m$). Conforme ésta disminuye la estructura pasa a una fase tetragonal (grupo espacial $P4mm$), ortorrómbica (grupo espacial $Bmm2$) hasta llegar a una estructura romboedra (grupo espacial $R3m$)^(8,9).

Este tipo de compuestos puede contener diversos cationes que afecten la estructura cúbica de la perovskita. El factor de tolerancia t es usado para predecir y evaluar la estabilidad de la celda.⁽⁸⁾

$$t = \frac{(r_A + r_B)}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_x)} \dots \dots \dots (3)$$

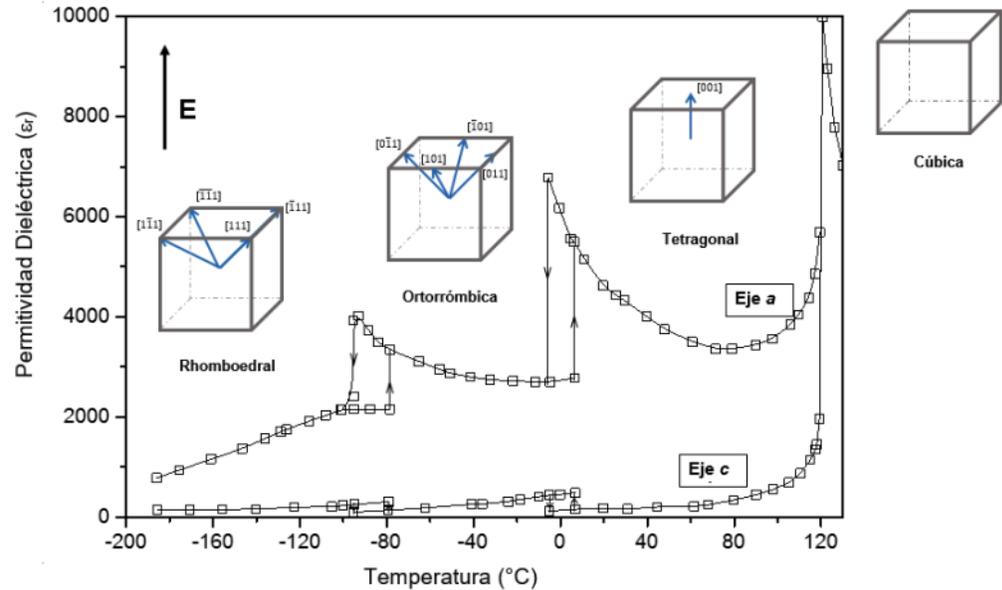


FIG 4. Transiciones de fase del BT

Este compuesto se utiliza principalmente en capacitores ⁽¹⁰⁻¹²⁾, ya que se caracteriza por tener $T_C \approx 120^\circ\text{C}$ y factor de acoplamiento electromecánico $k_p = 35\%$, lo que le permite tener un rendimiento óptimo. Sin embargo, con la finalidad de mejorar sus propiedades se forman soluciones sólidas con diferentes cationes por ejemplo: Sr^{2+} y Pb^{2+} para modificar la T_c ; Ca^{2+} para incrementar la estabilidad de la estructura tetragonal; Co^{2+} para disminuir las pérdidas dieléctricas sin afectar otros parámetros.

Por otra parte, la solución sólida BST está formada por BaTiO_3 y SrTiO_3 . La sustitución de iones Ba^{2+} ($r_{\text{Ba}} = 1.35 \text{ \AA}$) por Sr^{2+} ($r_{\text{Sr}} = 1.13 \text{ \AA}$) dentro de la estructura cristalina disminuye el tamaño de celda unitaria, provocando que se modifique la temperatura de transición entre fases (transformaciones del sistema cristalino) ferroeléctrica-ferroeléctrica (*FE-FE*) y ferroeléctrica-paraeléctrica (*FE-PE*), acompañado de una elevada permitividad dieléctrica. Estas características favorecen a que el material pueda tener distintas aplicaciones como condensadores, anillos aislantes, ⁽¹³⁾ en dispositivos de microondas ^(14,15), etc. Además de ser considerado como un buen material piroeléctrico ⁴.

Muchos son los trabajos experimentales reportados sobre la preparación y caracterización del BST ⁽¹⁶⁻¹⁹⁾. En ellos se menciona que para lograr las propiedades deseadas, las cerámicas deben de estar libres de fases cristalinas secundarias, una estequiometría definida y microestructura homogénea. A diferencia del método cerámico convencional, en donde son necesarias elevadas condiciones de síntesis (tiempos y temperaturas), los métodos de química suave resultan ser una alternativa óptima para la obtención de estos compuestos.

MÉTODO PECHINI

El método Pechini es un proceso modificado a partir de la síntesis por sol-gel. En este caso los iones metálicos de los carbonatos, nitratos o alcóxidos de partida son coordinados en una solución de ácidos carboxílicos, como es el ácido cítrico, los cuales se mezcla con un alcohol polihidroxilado, como lo es el etilenglicol y que al calentar la mezcla de reacción se agiliza la poli esterificación. En la eliminación del exceso de disolventes orgánicos se forma una resina polimérica, la cual se calcina para obtener el cerámico deseado. Una ventaja de este método, con respecto al método cerámico convencional, es la homogeneidad química del compuesto sintetizado ⁽²⁰⁻²³⁾.

MÉTODO HIDROTHERMAL ASISTIDO POR MICROONDAS

El método HM es un proceso que consiste en elevar la presión y temperatura de una disolución acuosa con la finalidad de aumentar su capacidad de disolución y hacer reaccionar más rápida y cuantitativamente los componentes del sistema con la energía proporcionada por las microondas ⁽²⁴⁻²⁸⁾.

Nuestro trabajo se enfocó en la síntesis de la solución sólida BST $x=0.15$ mediante dos rutas químicas alternas, analizando el efecto que tiene la sustitución del Sr^{2+} en la estructura cristalina. Los polvos cerámicos se sinterizaron para conformar materiales densos. Se utilizaron algunas técnicas de análisis, difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido (MEB), se caracterizaron por espectroscopía de impedancias y se midieron los ciclos ferroeléctricos.

METODOLOGÍA

El proceso que se utilizó para la obtención de cerámicas BST $x=0.15$ se describe en la **FIG. 5**.



FIG 5. Diagrama de flujo del procesamiento usado en materiales cerámicos tipo BST $x=0.15$

RESULTADOS

La difracción de rayos X se realizó en un equipo Bruker D8, utilizando una lámpara de Cu con una longitud de onda de 1.5214 Å. La **FIG 6**, de los difractogramas obtenidos, muestra reflexiones características de una estructura tipo perovskita sin presencia de fases secundarias. Se compararon los difractogramas de la solución sólida sintetizada con la tarjeta PDF del BT (JCPDS-005-06026). Se observa que las reflexiones se desplazan hacia ángulos mayores, lo que indica una disminución del tamaño de celda debido a la inclusión de Sr^{2+} en la red. Por otra parte, el difractograma de las muestras densificadas, muestra que el ancho de los picos de difracción en cada método de síntesis es diferente, ya que los compuestos sintetizados por el método de Pechini muestran picos más delgados con respecto a HM.

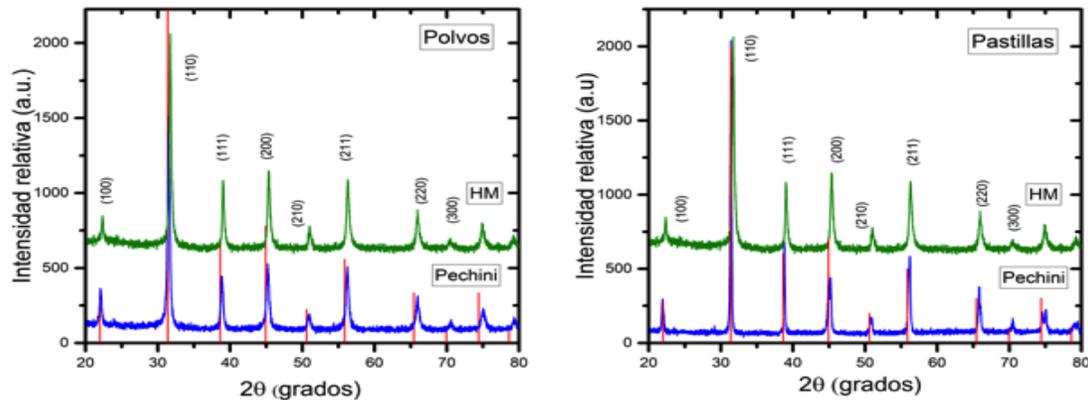


FIG. 6 Patrón de difracción de rayos-X del compuesto BST $x=0.15$

Las micrografías obtenidas de polvos y pastillas densificadas, se observaron en un microscopio electrónico de barrido Jeol 7600F. En la **FIG. 7** se aprecia que las partículas obtenidas por el método HM forman aglomerados, mientras que para las sintetizadas por el método de Pechini se ven granos definidos con un tamaño entre 50 y 100 nm. En la **FIG. 8** se observa, en los compuestos obtenidos por ambos métodos, un crecimiento de grano debido al tratamiento térmico aplicado para su sinterización.

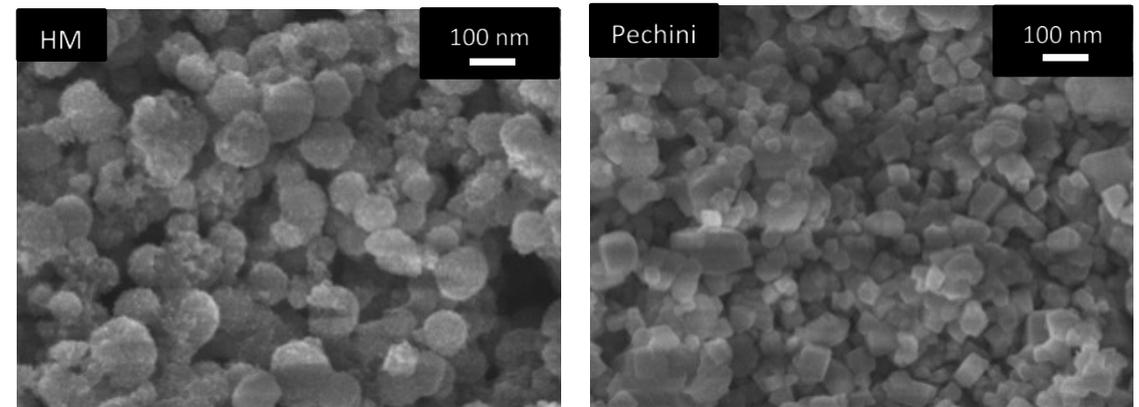


FIG. 7. Micrografías obtenidas por MEB de los polvos cerámicos BST $x=0.15$

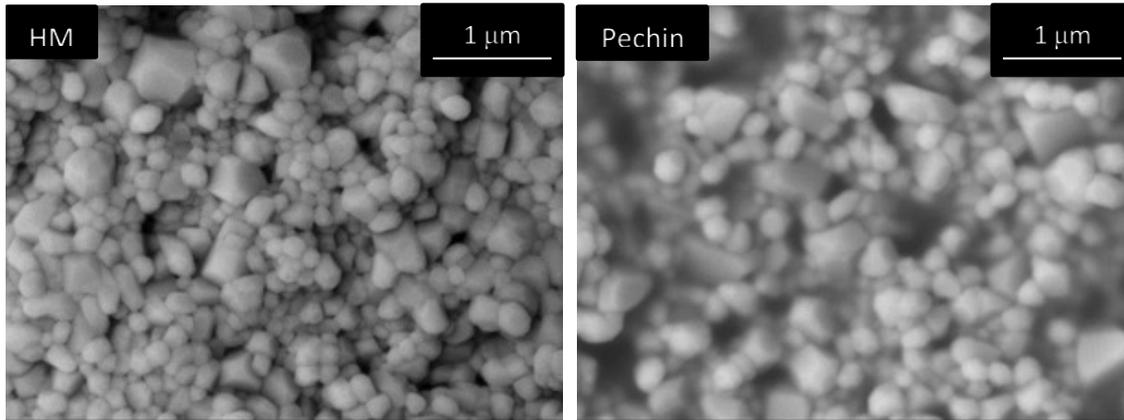


FIG. 8. Micrografías obtenidas por MEB de la superficie de las pastillas.

La caracterización eléctrica del material se realizó con la obtención de los ciclos ferroeléctricos y parámetros piezoeléctricos. La **FIG. 9** muestra los ciclos de histéresis ferroeléctricos sólo del BST $x=0.15$ sintetizada por Pechini. Por otra parte, las muestras sintetizada por HM presentaron ciclos ferroeléctricos conductivos producto de un tamaño de grano muy pequeño o a la cantidad de poros formados durante el proceso de sinterizado.

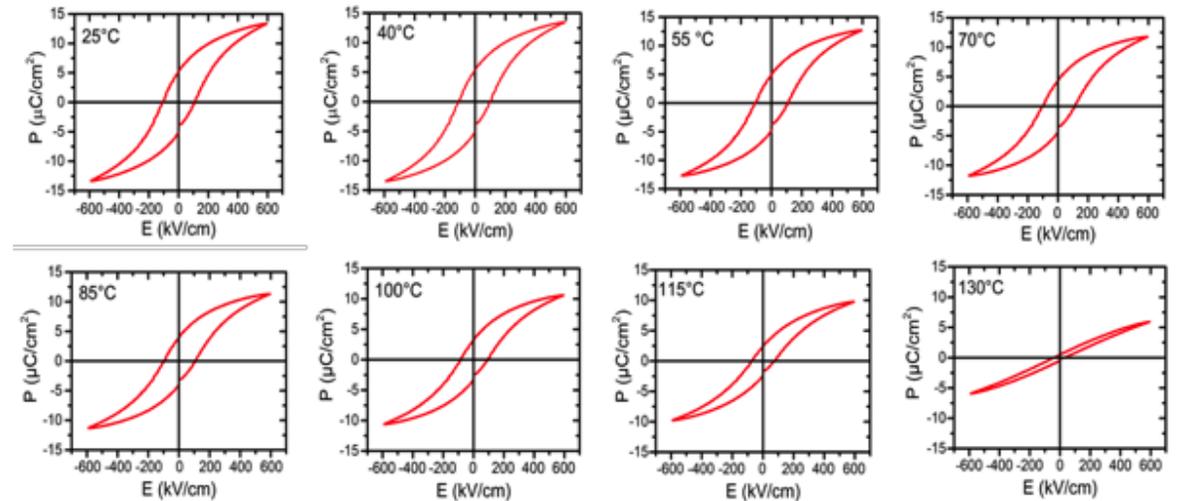


FIG. 9. Ciclos ferroeléctricos de la cerámica BST $x=0.15$ a diferentes temperaturas.

La caracterización se realizó a diferentes temperaturas para observar la variación de la polarización remanente (P_r) y el campo coercitivo (E_c) (FIG.10). Cabe señalar que los ciclos ferroeléctricos obtenidos son característicos de un material ferroeléctrico “suave”.

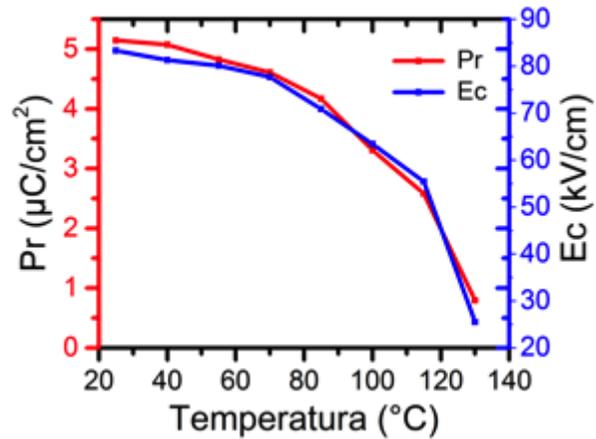


FIG. 10. Polarización remanente (P_r) y el Campo coercitivo (E_c) en función de la temperatura.

La FIG. 11 muestra la variación de la permitividad dieléctrica a diferentes frecuencias en función de la temperatura. Se pueden observar dos transiciones de fase, FE-FE (ortorrómbica -tetragonal) entre 50-60 °C y de FE-PE (tetragonal-cúbica) aproximadamente a 94 °C; temperatura de Curie (T_C) del material. Otro aspecto a resaltar es una transición de fase difusa y que el máximo de permitividad varía con la frecuencia. Estas características son indicadores de que el BST es un material “relaxor”.

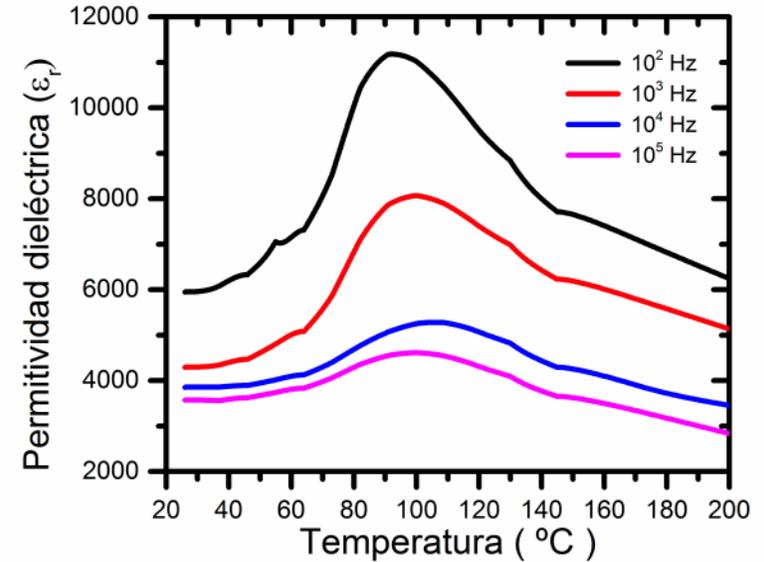


FIG. 11. Permitividad dieléctrica del cerámico BST x=0.15

Finalmente en la **Tabla 1.** se muestran las propiedades eléctricas de la solución sólida BST $x=0.15$ comparándola con el BT y el $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT), que son dos de los piezoeléctricos más comerciales.⁽²⁹⁾ Las propiedades piezoeléctricas del BST son parecidas al del BT. En cuanto a la permitividad dieléctrica es igual a la del PZT.

PROPIEDADES	BST $x=0.15$	BT	PZT
d_{33} (pC/N)	119	133	235
d_{31} (pC/N)	51	44	94
k_p (%)	19	22	39
T_c (°C)	94	120	270
Permitividad dieléctrica (1000 Hz)	800	1030	800
Densidad (g/cm ³)	5.7	5.6	7.6
E_c (kV/cm)	83.3	---	---
P_r (kV/cm ²)	5.2	---	---

Tabla 1. Comparación de las propiedades eléctricas entre piezoeléctricos comerciales (BT, PZT) y el BST $x=0.15$

CONCLUSIONES

La solución sólida BST $x=0.15$ se sintetizó por los métodos de Pechini e HM obteniendo un material con estructura tipo perovskita sin presencia de fases secundarias. La cerámica sintetizada por el método Pechini presentó un mayor porcentaje de densificación en comparación a la obtenida por el método hidrotermal, además de que presenta características de un ferroeléctrico “suave” y un material “relaxor”.

AGRADECIMIENTOS

Brenda Carreño Jiménez agradece a la Dra. Maria Elena Villafuerte Castrejón por su apoyo para la realización de su tesis de licenciatura así como al apoyo financiero otorgado por el proyecto CONACyT CB-2011-1 No.166108 y al programa PAPIIT-UNAM (IN102715). Los autores agradecen a Adriana Tejeda Cruz por los datos de difracción de rayos X, a Omar Novelo Peralta y Josué E. Romero Ibarra por las imágenes de SEM.

Bibliografía

1. Askeland, D. R., and P. P. Phulé. Ciencia e ingeniería de los materiales. México: Thompson, 2004.
2. Callister, W. D. Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Reverté, 1995.
3. Carter, C. B., and M. G. Norton. Ceramic Materials: Science and Engineering. New York: Springer-Verlag, 2013.
4. Cross, E. "Materials science: lead-free at last." *Nature* 432 (2004): 24-25.
5. Fahlman, B. Materials Chemistry. Netherlands: Springer, 2011.
6. Holterman, J., and P. Groen. An introduction to piezoelectric materials and components. Stichting Applied Piezo, 2012.
7. Liu, W. F., and X. B. Ren. "Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics." *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009): 257602.
8. Riedel, R., and I. W. Chen. Ceramics science and technology. Volume 2. Wiley-VCH, 2010.
9. Safari, A., and E. K. Akdogan. Piezoelectric and acoustic materials for transducer applications. Springer US, 2008.
10. Smith, W. F. Fundamentos de la ciencia e ingeniería de los materiales. Mc. Graw Hill, 1993.
11. West, A. R. Solid state chemistry and its applications, 2ed. Student Edition. New Dehli: Wiley, 2014.
12. Yu, Z., R. Guo, and A. S. Bhalla. "Dielectric behavior of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ single crystals." *J. Appl. Phys.* 88 (2000): 410.
13. Rashad MM, Turkey a. O, Kandil a. T. Optical and electrical properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ nanopowders at different Sr^{2+} ion content. *J Mater Sci Mater Electron.* 2013;24(9):3284-3291.
14. Liu Y. MEMS and BST Technologies for Microwave Applications. 2002.
15. Alexandru H V., Berbecaru C, Ioachim a., et al. Oxides ferroelectric (Ba, Sr)TiO₃ for microwave devices. *Mater Sci Eng B Solid-State Mater Adv Technol.* 2004;109(1-3):152-159.
16. Zhang Q, Zhai J, Yao X. Dielectric and tunable properties of barium strontium titanate ceramics under the stresses. *J Alloys Compd.* 2011;509(34):8577-8580.
17. Hayashi T, Tanaka T. Preparation and Dielectric Properties of SrTiO₃ / BaTiO₃ Multilayer Thin Films by Sol-Gel Method. *Jpn J Appl Phys.* 1995;34(Part 1, No. 9B):5100-5104.
18. Mantese J V, Schubring NW, Micheli AL, Catalan AB. Temperature dependence of conventional and effective pyroelectric coefficients for compositionally graded Ba. *J Appl Phys.* 1998;84(6):3322-3325.
19. Mosaddeq-ur-Rahman M, Yu G, Krishna KM, et al. Determination of Optical Constants of Solgel-Derived Inhomogeneous TiO₂ Thin Films by Spectroscopic Ellipsometry and Transmission Spectroscopy. *Appl Opt.* 1998;37(4):691-697.
20. N.Schubring et al. (GM L. Charge pumping and pseudopyroelectric effect in active ferroelectric relaxor-type films. *Phys Rev Lett.* 1992;68(11):1778.
21. Prado-gonjal J, Morán E. Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos. *Investig Química.* 2011;107:129-136.
22. Ries A, Simões a. Z, Cilense M, Zaghete M a., Varela J a. Barium strontium titanate powder obtained by polymeric precursor method. *Mater Charact.* 2003;50(2-3):217-221.
23. Hsieh T, Yen S, Ray D. A study on the synthesis of (Ba , Ca)(Ti , Zr)O₃ nano powders using Pechini polymeric precursor method. *Ceram Int.* 2012;38(1):755-759.
24. Shang J, Hu G, Zhang T, et al. Effect of Polyethylene Glycol Content on the Optical Properties of Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃ Multilayers. *J Am Ceram Soc.* 2009;92(2):539-541.
25. Kholam YB, Deshpande AS, Patil AJ, Potdar HS, Deshpande SB, Date SK. Microwave-hydrothermal synthesis of equi-axed and submicron-sized BaTiO₃ powders. *Mater Chem Phys.* 2001;71:304-308.
26. Komarneni S, Katsuki H. Microwave-hydrothermal synthesis of barium titanate under stirring condition. *Ceram Int.* 2010;36(3):1165-1169.
27. Deshpande SB, Kholam YB, Potdar HS. Microwave-Hydrothermal (MH) synthesis of Ba_(1-x)Sr_(x)TiO₃ (BST). *Ferroelectrics.* 2005;327(1):39-43.
28. Komarneni S, Li Q, Stefansson KM, Roy R. Microwave-hydrothermal processing for synthesis of electroceramic powders. *J Mater Res.* 1993;8(12):3176-3183.
29. Murata Manufacturing Co, Piezoelectric Ceramic Sensors (PIEZOTITE).

La Cerámica en Alta Temperatura. Hibridación de Ciencia y Arte.

Fabián Rodríguez Jiménez

Instituto Latinoamericano del barro

Tutor de Especialidad Cerámica.

XLIII Festival Internacional Cervantino 2015.

“Los Cuatro Elementos” Museo Diego Rivera, Guanajuato,
Guanajuato.

“Territorios, Grafica Expandida” Centro de las Artes de Guanajuato,
Cd. De Salamanca

INTRODUCCIÓN

La cerámica y el arte siempre han estado relacionados con la historia del hombre, no obstante, los escritos relacionados con cerámica han derivado en dos categorías: los biográficos o monográficos y los técnicos, pero difícilmente encontramos textos de investigación artística, de ensayos o crítica.

Explorar las posibilidades de la cerámica en el mundo del Arte Contemporáneo exige contextualizar su significado, su lenguaje, su discursiva, su morfología y los roles históricos-geográficos de su práctica formal.

En la década de 1980, los materiales arcillosos solo eran de uso secundario, por ejemplo se usaban para vaciados de bronce, donde la finalidad era la escultura moldeada. Así, los materiales arcillosos quedaron fuera del debate cultural de élite, y se confinaron, en su mayoría, a las denominadas “**Artes Menores**”; es más, la crítica de la escultura excluyó los trabajos realizados en cerámica por considerarlos menos relevantes que los que se llevan a cabo utilizando materiales fuertes como el mármol, la piedra y los metales, por citar solo estos casos.

El uso de las arcillas, también confinó a los artesanos en el mundo de los objetos cotidianos; donde adquieren el oficio a base de la repetición de procesos preestablecidos. Sus productos reflejan, sin duda, dominio técnico, identidad e individualidad. Pero su característica primordial es que se les

ubica entre el arte y la vida cotidiana siendo por ello rezagados y minimizados por la denominada “crítica académica” de las artes.

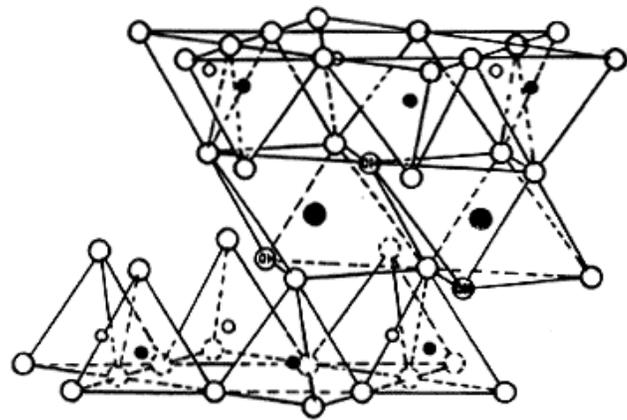
De esta manera, para romper esas simplificaciones, en este XLIII Festival Internacional Cervantino 2015, se recurrió a expresiones artísticas con la cerámica y con el grabado, es decir con la hibridación de dos disciplinas en un solo punto de encuentro, en un solo diálogo que permitió emitir una discursiva propia y estética única. Este proceso descansa en conocimientos y técnicas de transferencia de la gráfica (grabado) al cuerpo cerámico en sus múltiples y caprichosas formas. Reiteramos que: ***“El grabado se liberó por fin, con sus placas y con sus relieves del arraigo del simple planográfico, a la plenitud que mira dentro de la complejidad de la estructura tridimensional de la cerámica, para ser algo más que solo la conformación o complemento de una pared”.*** (Cita: Fabián Rodríguez Jiménez)

Por primera vez se trasladó el grabado habitual, del papel a la complejidad de materiales arcillosos y vítreos, mismos que, en un principio y a la vista del espectador, podrían parecer simples por tratarse de la tierra misma. La transferencia e interpretación del color en cada pieza, el tratamiento mismo desde su gestación de la pasta cerámica hasta el paso del fuego en una cocción a 1200°C hacen por sí mismas, piezas bellas por la espontaneidad de las reacciones en un vibrar de la termoquímica. Pero antes de presentar algunas de las piezas que se pueden lograr con este enfoque conviene discutir aquí la estructura de las arcillas y las reacciones químicas que se generan con los tratamientos térmicos.

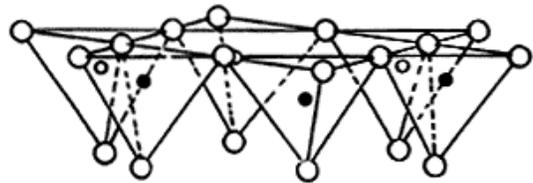
LAS ARCILLAS

Se define una arcilla como una roca sedimentaria formada a partir de depósitos de grano muy fino, está compuesta esencialmente por silicatos de aluminio hidratados. Las arcillas pueden ser de colores muy variados (blancas, rojizas, ocre...), colores debidos a las impurezas. Se las suele considerar coloides por el tamaño de los granos (inferior a 4 micrones) y la cantidad de agua con la que asocian. Por lo tanto, el término arcilla no sólo tiene connotaciones mineralógicas, sino que se refiere también al tamaño de partícula.

La utilización de las arcillas, a menudo, está determinada por el color y la porosidad. Las arcillas resultan plásticas o antiplásticas. Una arcilla plástica al estar en contacto con el agua “hace pasta” y se vuelve moldeable mientras que la antiplástica genera una pasta con cierta estructura que a alta temperatura (temperatura fundente) puede ya sea ser inerte o transformarse en una masa vítrea. Para entender mejor las propiedades de las arcillas presentamos en la Figura 1 la estructura de una de tantas arcillas, una arcilla compuesta por un un aluminosilicato formado por láminas entre las cuales se colocan agua y cationes intercambiables. Hay que resaltar que esta estructura no es única ya que dependiendo de la composición la composición de las láminas de la arcilla puede variar.



CATIONES INTERCAMBIABLES Y AGUA INTERLAMINAR



○ Oxígeno ⊕ Hidroxilos ● Aluminio, Hierro, Magnesio
 ○ y ● Silicio

Figura 1. Dos láminas de arcilla entre las cuales se colocan cationes intercambiables y agua.

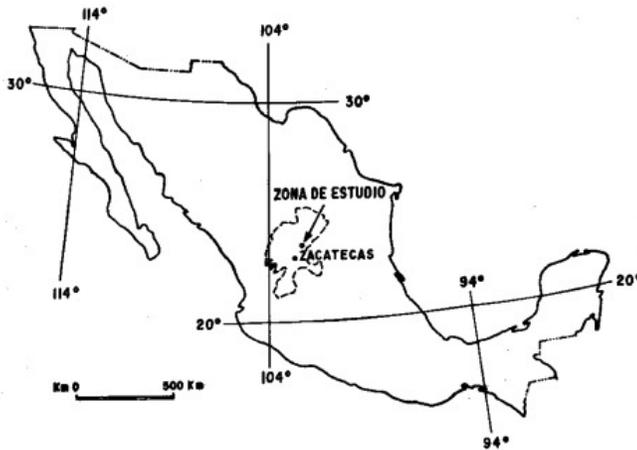
El tratamiento térmico es esencial para obtener productos cerámicos a partir de una arcilla. Se suele llevar a cabo en varias etapas, entre ellas, el secado, la sinterización y la vitrificación. El secado pretende eliminar el agua antes de someter la arcilla a altas temperaturas. En general la eliminación del agua se efectúa a menos de 100°C y puede tardar alrededor de 24 horas. La mayor parte de los compuestos orgánicos que pueden encontrarse en las arcillas se extraen a los 200-300°C, aunque algunos residuos (hidrocarbonatos) pueden requerir calentamientos a temperaturas más elevadas. La sinterización es un proceso que logra que las pequeñas partículas se asocien por difusión en estado sólido. En la fabricación de cerámicas este tratamiento térmico consigue la transformación de un producto compacto poroso en otro denso y coherente, la sinterización se utiliza en general para producir formas cerámicas. Hay que recalcar que en el proceso de sinterización, las partículas coalescen por difusión en estado sólido a temperaturas muy altas, pero por debajo del punto de fusión del compuesto que se desea sinterizar. Estos factores son esenciales para obtener la obra de arte o el utensilio de la vida diaria deseados.

Para la acción y equilibrio de las arcillas, así como del esmalte elaborado en su reacción a 1200°C , compartimos a la comunidad académica como de ceramistas lectores, las formulaciones empleadas y sus porcentajes para el logro del cuerpo cerámico en función de las arcillas mezcladas como sigue:

Es importante mencionar que para mucho del logro de la estructura, la mayor parte de la composición de la mezcla de arcillas que componen este cuerpo cerámico, corresponde a una arcilla roja, de características refractarias, con una peculiaridad de resistencia casi a los $1,480^{\circ}\text{C}$ en su etapa de vitrificación, de la zona del estado de Zacatecas, México.

Esta arcilla de Zacatecas como también se le conoce, es rica en sílice y óxidos de aluminio, de la cual también se le dan aplicaciones en cuanto a la industria del petróleo, catalizadores y tratamientos de agua de desecho. De esta arcilla empleamos para la base de esta “pasta cerámica”, el 39%.

- **Arcilla Ball Clay.** Una arcilla plástica de origen secundario, de granulación muy fina (hacia los 10\AA de diámetro) y con fórmula química: $\text{KNaO} \cdot 12.4 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 36.64 \text{SiO}_2 \cdot (0.08 \text{KNaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.955 \text{SiO}_2)$ de esta arcilla a la mezcla se elabora con un **26%**.
- **Feldespato Sódico.** Correspondientes a los silicatos de aluminio, sodio, calcio y Potasio o mezclas de sus bases, son los minerales que más abundan en la corteza terrestre. Divididos en dos grandes grupos: Ortosa, feldespatos potásicos, y el grupo de las Plagioclasas, o feldespatos sódicos-cálcicos. Usados aquí como promoventes vítreos del cuerpo cerámico, con su fórmula: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2$, del cual en la mezcla empleamos el **18%**.
- **Sílice.** U oxido de silicio, es un material muy duro que se encuentra en casi todas las rocas, es el componente principal de la arena, cuarcita, granito, etc. Su fórmula básica es SiO_2 . a esta mezcla empleamos el **10 %**.



Mapa índice que muestra la localización de la zona

- **Bentonita.** En especial es una roca compuesta por minerales del grupo de las esmectitas, independientemente de cualquier connotación genérica. Ya que los criterios de clasificación usados por la industria se basan en su comportamiento y características físico-químicas, aunque el que nos ocupa en esta mezcla de arcillas es la bentonita sódica su formulación es: $\text{NaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y de este empleamos el **2%**.
- **Caolín EPK.** Son arcillas primarias procedentes de las altas montañas, y debido a su pureza se usan básicamente como materia prima de porcelanas, tienen gran tamaño hacia los 100 Å de diámetro y con variedades tanto nacionales como extranjeras, y de la que corresponde a nuestras intenciones en la conformación del cuerpo cerámico, hemos usado el Caolín EPK (Edgar Plastic Kaolin) de muy buena plasticidad y de generación vítrea. Su formulación básica es $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, De este hemos empleado el **5%**.

El mayor beneficio fue que los artistas cambiaron su visión orientándose hacia un mayor pluralismo, hacia la búsqueda de otros materiales y de otras formas de interactuar con las materias primas, usando las leyes de la física y de la química. Es así que la Cerámica no funge como un medio de transferencia gráfica, sino como un indiscutible fin del cual no existiría esta muestra artística.

Por todo lo anterior fue una infinita satisfacción contribuir a esta exposición “Los Cuatro Elementos”, donde desde su propio título; Agua, Tierra, Viento y Fuego, indirectamente le dan a la arcilla el lugar que merece, ya que por sí mismos estos elementos son cerámica, Figuras 2-5.

LOS CUATRO ELEMENTOS (XLIII Festival Internacional Cervantino 2015)

En el último Festival Internacional Cervantino se puso en práctica la fusión entre el conocimiento científico y técnico anteriormente resumido y la creación artística. El taller se centró en los cuatro elementos. ¿Cómo expresar a través de obras de arte en cerámica o en barro un concepto? En este caso, el aire, el agua, la tierra y el fuego se interpretaron de modo totalmente diferente según el artista venciendo las dificultades técnicas para lograr un sentimiento estético. Los retos abarcaron la investigación y la aplicación de las arcillas, la adaptación y la estabilización de las vitro-tintas de transferencia, la aplicación de esmaltes y patinas que revelaran la belleza del grabado en relieve o bajo relieve de cada placa de grabado y los conceptos de cada artista.



a



b



c



d

Figura 2 **a) Angel Covarrubias:** Titulo **“Entornos Tóxicos”** Cerámica de Alta Temperatura y Grabado Xilografía y Linografía. **b) Gilberto Jimenez:** Titulo **“Transductor 1 y 2”** Cerámica de Alta Temperatura y Grabado en Linografía. **c) Roberto González:** Titulo **“Nómada”** Cerámica de Alta Temperatura y grabado en xilografía, y **d) Ángeles Beltran:** Titulo **“Playing to kill the mother earth”** Cerámica de Alta Temperatura y Grabado linografía y transferencias de arcilla pigmentada por papel .

Y si a esto, aunamos el conocimiento científico de los materiales minerales arcillosos y tratamientos térmicos a 1200°C, con todas sus reacciones esperadas e inesperadas, se logran piezas de gran valor como las que en este artículo se muestran, mismas que tuvieron que pasar por técnicas como: Moldes, placas de yeso, plancha, modelado, incisiones, transferencias por presión de placas de madera y linóleo grabado y entintado de materiales cerámicos, conteniendo pigmentos y estabilizadores vítreos para alta temperatura, además de la formulación de pasta cerámica, tela cerámica, sumamente maleables pero resistentes al trato que en ocasiones, pudo ser rudo a la conformación tridimensional de cada proyecto y de cada artista, Figura 6.



Figura 3. Pruebas con arcillas diferentes y múltiples pigmentos. La base de investigación previa de todo el resultado de la obra.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco en estos momentos el espacio de difusión cultural que otorga la revista del Instituto de Investigación de Materiales de la UNAM, Dra. Ana María Martínez Vázquez. Directora del IIM UNAM.

A la invitación del XLIII Festival Internacional Cervantino como tutor de especialidad en cerámica. Le agradezco a la coordinadora general del CEARG Lic. Karina J. Juárez Ramírez y a cada artista amigo que me haya permitido compartir la experiencia, su valioso tiempo y su profesionalismo. Contribuir al acervo de la ciencia, tecnología y artes aplicadas en una bella exposición del XLIII Festival Internacional Cervantino 2015.

Por igual, doy siempre mi agradecimiento por conocer y saber de la gran amistad que depositas en mi persona, al Dr. Pedro Bosch Giral. En esta revisión y transcripción editorial.

18 octubre de 2015.

Un actuador opto-neumático a pequeña escala: movimiento y control de líquidos a través de microcanales.

Misael Giovani Pérez Zúñiga*, Juan Rodrigo Vélez Cordero y Juan Hernández Cordero.

El concepto de miniaturización en el campo de la tecnología tiene ya un largo camino recorrido. En 1980 surgieron los MEMS (Microelectro-Mechanical Systems): Sistemas Micro Electro-Mecánicos que, como su nombre lo indica, integran componentes eléctricos, electrónicos, ópticos, térmicos y mecánicos a escala micrométrica. No tardó mucho en que los MEMS empezaran a considerarse como posibles candidatos para transportar líquidos en microcanales. En este punto fue entonces necesaria la creación de una nueva disciplina: la *microfluídica*, definida como el estudio del flujo que circula a través de un sistema micrométrico artificial, aunque claramente su dominio se extiende hacia sistemas biológicos e incluso sistemas híbridos que integran microcanales, como aquellos analizadores empleados para determinar si una persona es propensa a un paro cardíaco por medio de una simple gota de sangre ¹.

Haciendo uso del prefijo micro (μ), y entendiéndose por micrómetro la longitud equivalente a la millonésima parte (10^{-6}) de un metro, los dispositivos microfluídicos comprenden un amplio rango en tamaño, desde $1 \mu\text{m}$ y por arriba de $300 \mu\text{m}$, dependiendo del fin para el que son fabricados. Estos dispositivos pueden manipular volúmenes de fluido del orden de 10^{-9} a 10^{-18} litros dentro de canales con dimensiones de cientos de micrómetros en configuraciones geométricas diversas ².

En la actualidad los dispositivos microfluídicos se han consolidado como herramientas analíticas (conocidos popularmente como laboratorios en un chip, o Lab-on-a-chip, en inglés) en áreas tales como la industria alimentaria y farmacéutica, diagnóstico y análisis clínico, al igual que en monitoreo ambiental. Debido a su rapidez, portabilidad, alta resolución, sensibilidad, y bajo requerimiento de cantidad de muestra y reactivos, son por mucho una herramienta indispensable en un futuro de tecnologías ahorrativas en tiempo, costo y cantidad.

Mecanismo opto-neumático.

En el campo de la microfluídica los dispositivos microfluídicos hacen uso en general de instrumentos externos para generar un bombeo continuo a lo largo de los conductos y dar paso así a los procesos internos del chip microfluídico. Existen de manera comercial instrumentos sofisticados que realizan dicha tarea, sin embargo, una parte de la investigación en esta área se ha enfocado en proponer, alternativamente, dispositivos que mantengan las funciones básicas de manejo, control y generación de movimiento de líquido en microcanales, pero que al mismo tiempo fomenten la creación de diseños prácticos, de fácil uso, con bajos costos de fabricación y alta portabilidad.

Un actuador es un dispositivo cuyo objetivo principal es desencadenar o dar paso a un proceso secundario una vez que ha sido activado (por ejemplo, el gatillo empleado para generar una chispa en los encendedores de cocina). De manera general, los actuadores pueden ser excitados por una señal de naturaleza eléctrica, magnética, una reacción química, una fuerza de origen mecánico, e inclusive una combinación de las anteriores. Para sistemas microfluídicos, lo más conveniente es contar con actuadores que sean compatibles con los chips, y que permitan generar flujos de manera controlada mediante señales eléctricas. Alternativamente, se ha comenzado a explorar el desarrollo de actuadores que puedan activarse con luz.

La creación del microactuador que se describe en este artículo es una propuesta diferente a lo convencional, que se originó a partir del estudio de flujos termocapilares en canales cilíndricos³. El análisis del principio de funcionamiento y la fabricación del llamado “pistón opto-neumático” se desarrollaron en el Laboratorio de Sensores de Fibra óptica y Fibras Láser, del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

El pistón opto-neumático utiliza un tubo capilar de vidrio recubierto con un material fotosensible. La idea básica de su funcionamiento es desplazar mediante una señal luminosa una gota de aceite mineral contenida en el tubo. El movimiento de la gota genera desplazamiento de aire dentro del capilar, que al ser conectado a un sistema microfluídico permite el flujo de líquido contenido en un reservorio. Utilizando luz láser infrarroja (longitud de onda $\lambda = 975 \text{ nm}$) guiada por fibra óptica como señal de excitación, es posible activar la parte dinámica del actuador (ver figura 1 y figura 2). La luz irradiada es absorbida por el material fotosensible, en este caso nanopartículas de carbono (con dimensiones menores a 50 nm) embebidas en un polímero elastómero (Polidimetilsiloxano, PDMS). Este material recubre la parte externa de un capilar vidrio con sección transversal circular aproximada de 900 μm . El recubrimiento fotosensible presenta un patrón lobular

(ver figura 3) adecuado para hacer incidir el láser de manera continua; básicamente el recubrimiento funciona como un microcalentador³ que incrementa la temperatura en el interior del capilar. El incremento de temperatura ocasiona, a su vez, la expansión térmica del aire contenido en el cuerpo de capilar dentro de una cámara limitada en uno de sus extremos por un sello de silicón, y en el otro extremo, por un émbolo líquido de aceite mineral. El émbolo de aceite mineral cumple dos funciones dentro del pistón: primero, servir de mecanismo para comprimir un segundo volumen de aire a la salida del pistón (salida originalmente abierta al ambiente destinada a unirse con un elemento microfluídico); en segundo lugar, servir de marcador visual para medir el desplazamiento producido por la expansión térmica isobárica de la cámara de aire. Así el actuador opto-neumático está conformado por una fuente de luz láser y un micro pistón neumático, y en conjunto, el sistema provee a la salida un impulso útil⁴.

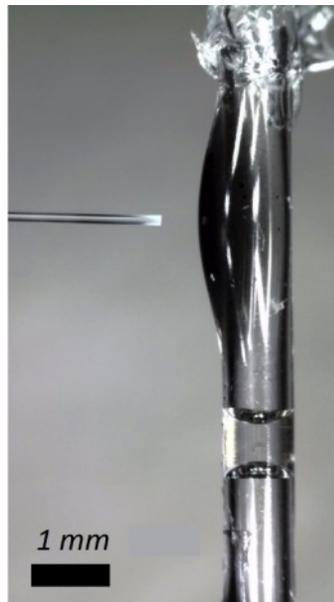


Figura 2.- Fotografía del pistón opto-neumático que muestra la punta de la fibra óptica frente al pistón.

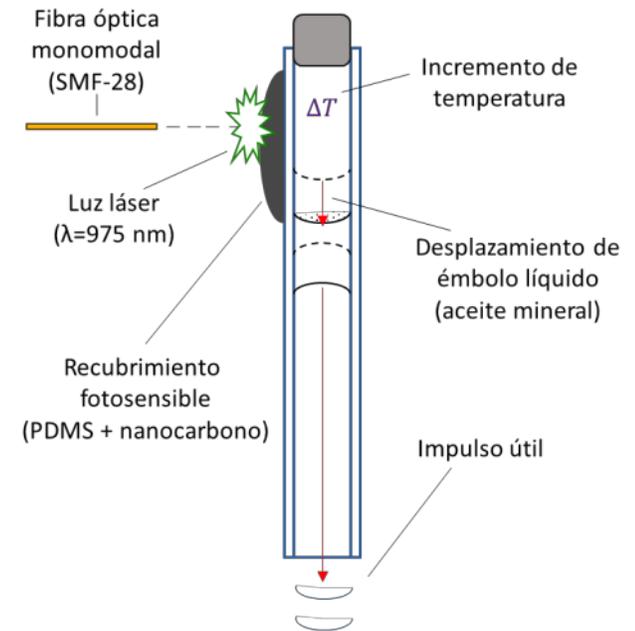


Figura 1.-Esquema del pistón opto-neumático.

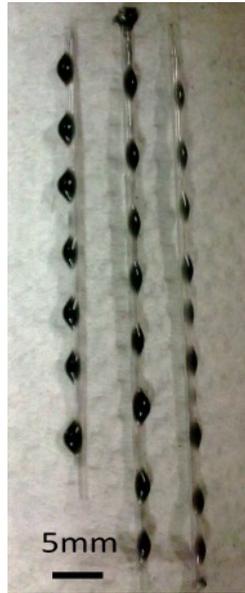


Figura 3.-Capilares recubiertos con una mezcla de PDMS y partículas de nanocarbono. La formación de gotas sobre la superficie de los capilares se debe a una inestabilidad hidrodinámica asociada a la energía superficial del sistema y que es conocida como la inestabilidad de Rayleigh-Plateau.

Caracterización experimental del pistón.

Mediante una serie de experimentos realizados con distintos diseños de pistón, se creó un registro a través del cual se obtuvieron los parámetros involucrados en la optimización del dispositivo. La gama de parámetros que pueden ajustarse para encontrar las mejores condiciones de desempeño incluyen el volumen de aire inicial para el trabajo de expansión térmica (del orden de μL), longitud del émbolo líquido (μm), el espesor del cúmulo de material fotosensible (μm), la distancia de separación entre la punta de la fibra óptica y el cúmulo de material fotosensible (μm) y la potencia óptica irradiada hacia el material fotosensible (mW). El rango de valores explorados se indica en la tabla 1.

Espesores en capa fotosensible [μm]	Tamaño de émbolo líquido [μm]	Volumen de aire confinado en reposo [μL]	Potencia óptica [mW]	Separación entre fibra óptica y recubrimiento [nm]
140 - 160	800 - 850	1.50 - 1.63	185	1500

Tabla 1. Intervalo de valores considerados para los parámetros de diseño del pistón opto-neumático.

Velocidad máxima del pistón y eficiencia.

Para complementar el análisis del dispositivo se calculó la velocidad máxima alcanzada para un conjunto de parámetros de optimización como los mostrados en la Tabla 1. La determinación de la velocidad se hizo mediante un ajuste lineal de los datos obteniendo de la curva de desplazamiento en función del tiempo (ver gráfico 1) durante la fase de activación de cada pistón.

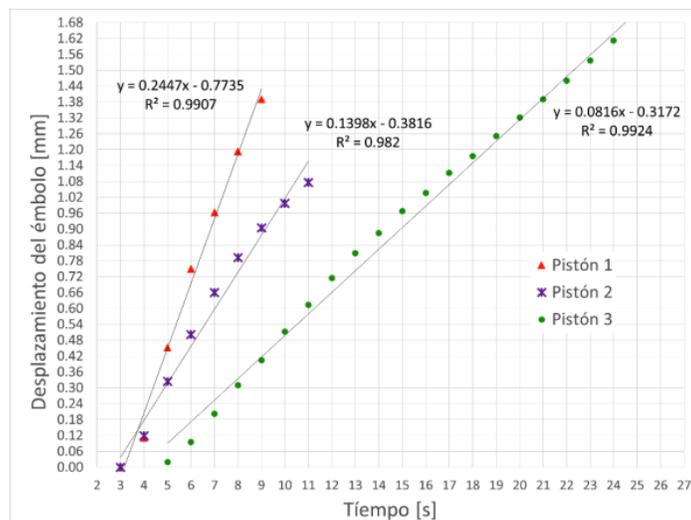


Gráfico 1.-Ciclos de activación que corresponden a los tres pistones estudiados, ver Tabla 2. El pistón 1 exhibe el mejor desempeño debido a la optimización experimental de sus características de funcionamiento.

Los parámetros relevantes para determinar la eficiencia de conversión de energía de cada pistón opto-neumático incluyen la presión del gas contenido en el capilar (P_o), el área de la sección transversal del tubo (A), la velocidad máxima de desplazamiento de la gota (V_{max}) y la potencia óptica suministrada por el láser (P)⁴. Explícitamente, la eficiencia (η) puede estimarse relacionando estos parámetros de acuerdo a la relación:

$$\eta = \frac{P_o A V_{max}}{P}$$

Las eficiencias calculadas con los datos mostrados en la Tabla 1 para tres diseños de pistón (pistón 1, pistón 2 y pistón 3) se incluyen en la Tabla 2. Para establecer una comparación con otros tipos de actuadores a estas escalas, podemos mencionar que algunos actuadores termoneumáticos desarrollados con otras tecnologías han presentado eficiencias del orden de 4×10^{-5} en por ciento, operando ya como parte de un sistema microfluídico. El pistón opto-neumático más eficiente que obtuvimos presenta una eficiencia de aproximadamente 4×10^{-3} en por ciento, que es claramente superior a las reportadas con elementos termoneumáticos. Sin embargo, hay que considerar que una comparación más directa requiere de evaluar la eficiencia del pistón como parte de un sistema microfluídico completo. De cualquier forma, estos resultados preliminares permiten reconocer el potencial de este tipo de sistemas para aplicaciones directas de microfluídica así como también justificar la búsqueda de diseños con una mayor eficiencia de conversión energética.

Cálculo	Porcentaje de eficiencia (% η)
pistón 1	4.2×10^{-3}
pistón 2	2.4×10^{-3}
pistón 3	1.4×10^{-3}

Prueba de funcionamiento como sistema de bombeo y como sistema de control abre/cierra

Se construyó una estructura microfluídica formada por una única pieza de acrílico con canales internos de sección circular de diferentes diámetros e interconectados como se muestra en la figura 4.

En una primera instancia, el actuador opto-neumático se utiliza para bombear pequeños volúmenes de líquido dentro de los microcanales. A la salida del dispositivo microfluídico se colocó una membrana de PDMS para poner a prueba la capacidad de bombeo del sistema cuando se presenta mayor resistencia a la salida, como puede apreciarse en el video 1. El video 2 muestra al pistón trabajando como válvula de cierre opto-neumática que obstruye la interconexión de los tres canales del sistema de prueba e impide el flujo del líquido mientras se encuentra activada. Una característica importante de este diseño es su versatilidad para trabajar en estas dos modalidades de operación, ya sea como sistema de bombeo o como válvula. Esto queda definido por la altura de la columna de líquido contenido en el reservorio del dispositivo (ver figura 5).

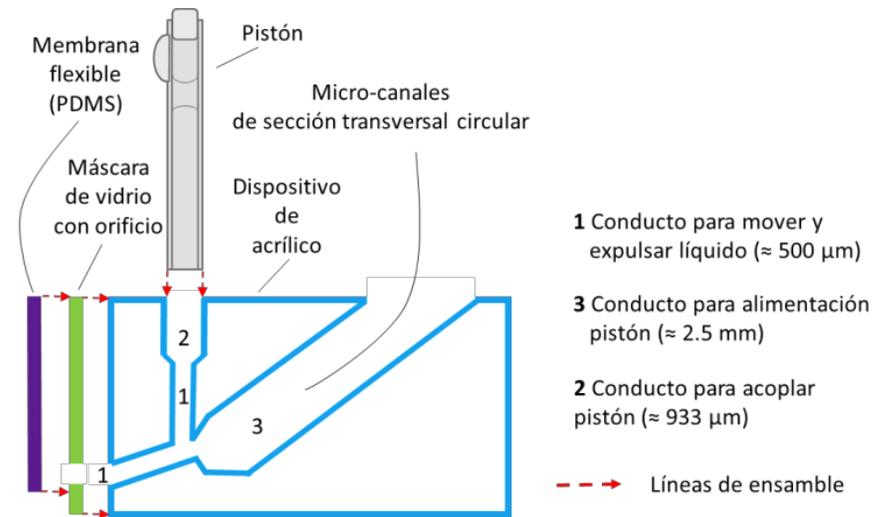
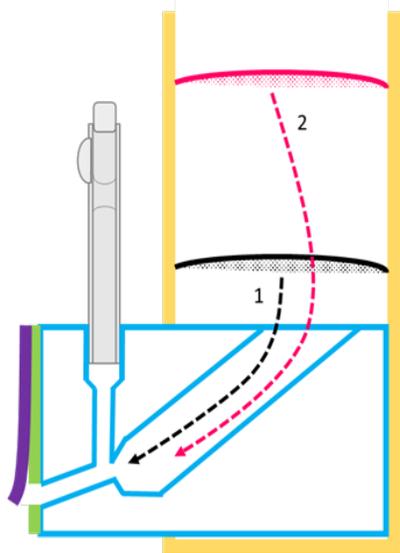


Figura 4.-Diseño esquemático (vista lateral a manera de sección) del dispositivo microfluídico para probar el pistón opto-neumático. La geometría de los microconductos permite la expulsión de líquido fuera del dispositivo y su realimentación a través del conducto de mayor diámetro conectado a un reservorio o contenedor abierto al ambiente.

Video 1.

Video 2.



- 1 Altura de la columna de agua para trabajar como bomba (≈ 14 mm)
- 2 Altura de la columna de agua para trabajar como válvula (≈ 38 mm)

Figura 5.- Esquema que indica las alturas necesarias para operar el pistón ya sea en modalidad de bomba opto-neumática o como válvula opto-neumática. Cuando la altura del líquido es suficientemente alta, el flujo en el ducto de salida se debe a la presión hidrostática más que al impulso generado por el pistón, sin embargo, bajo estas condiciones el pistón es capaz de desempeñarse como una válvula de cierre.

Los resultados de esta primera aplicación son muy prometedores porque muestran que es posible desplazar líquido dentro de canales utilizando este nuevo tipo de pistón. Operando como válvula los resultados son aún más impresionantes, ya que el pistón no sólo puede generar movimiento en micro vías, sino que también puede retener un flujo de líquido funcionando como una válvula unidireccional neumática de alta resistencia⁴. Esperamos que con algunas variantes en el diseño podamos desarrollar un dispositivo semejante que funcione como una bomba continua para sistemas microfluídicos. En un futuro cercano, estos dispositivos seguramente permitirán desarrollar sistemas que puedan ser controlados por señales luminosas, extendiendo así las capacidades y aplicaciones de la microfluídica.

Referencias

- [1] Tabeling P. Introduction to microfluidics. Oxford, 2005.
- [2] Abou-Hassan, A.; Sandre, O.; Cabuil, V. Microfluidics in organic chemistry. *Angewandte Chemie International Edition* 2010, 49, 6268-6286.
- [3] Vélez-Cordero, J. R.; Velázquez-Benítez, A. M.; Hernández-Cordero, J. Thermocapillary flow in glass tubes coated with photoresponsive layers. *Langmuir* 2014, 30 (18), 5326–5336.
- [4] Vélez-Cordero, J. R.; Pérez-Zúñiga, M. G.; Hernández-Cordero, J. An optopneumatic piston for microfluidics. *Lab on a Chip* 2015, 15, 1335-1342.

Referencias

Para revistas: Inicial del nombre y apellido de los autores, "Título del artículo", *Nombre de la Revista*, volumen (año): página inicial y final.

Para libros: Inicial del nombre y apellido de los autores, *Título del libro*, ciudad, editorial, año.

Información adicional

Estrella Ramos

Editor responsable de Materiales Avanzados

Instituto de Investigaciones en Materiales,

Ciudad Universitaria, UNAM.

04510 México, D.F.

Tel. +52 (55) 5622 4713

eramos@iim.unam.mx

Instrucciones para los autores

Materiales Avanzados es una revista de divulgación científica, cuyo propósito es mostrar y discutir los descubrimientos en el área de la investigación en materiales. Los artículos recurrirán al lenguaje científico especializado, necesario para mantener el rigor del tema. El principal objetivo de la revista es difundir información sobre materiales entre lectores habituados a los temas de investigación. La revista se publica en español cada seis meses.

Elaboración de los textos

Como se trata de una revista de divulgación científica, se recomienda que las fórmulas matemáticas o nomenclatura demasiado especializada se reduzcan al mínimo. El texto deberá tener un título y los nombres de los autores con su filiación y dirección electrónica. Podrá contener, además, un resumen, los subtítulos necesarios y las referencias bibliográficas.

Entrega de los textos

El texto se entregará en un archivo electrónico vía e-mail, en formato Word sin sangrías ni tabuladores.

En el texto se especificará el lugar donde deben incluirse las figuras. La lista de los pies de figura se incluirá al final del texto.

El material se enviará a la siguiente dirección:
revista@iim.unam.mx

El autor responsable de recibir correspondencia se indicará con un asterisco.

Figuras y videos

Las figuras deben estar en un archivo separado.

Los videos también deben ir por separado.