

# MA

# Materiales Avanzados



Nueva época, año 2, número 1, enero 2016, revista fundada en 2003.



Materiales Avanzados, Publicaciones UNAM, es una publicación semestral del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Editor Responsable: Estrella Ramos Peña. Reserva de derechos al uso exclusivo del título ante el Instituto Nacional del Derecho de Autor de la Secretaría de Educación Pública 04-2003-041612533600-102. 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. ISSN 1665-7071.

# Directorio



## Universidad Nacional Autónoma de México

Dr. Enrique Luis Graue Wiechers

### Rector

Dr. Leonardo Lomelí Vanegas

### Secretario General

Dr. William Henry Lee Alardin

### 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

Larissa Alessandrova

Patricia Guadarrama Acosta

Ilich A. Ibarra Alvarado

Francisco Morales Leal

Guillermo Santana Rodríguez

### Producción

Editorial IIM

Editor Científico: Estrella Ramos Peña

Edición Digital: 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

1	<b>Portada</b>
6	<b>Presentación</b>
7	<b>Programa</b>
9	<b>Asistentes</b>
10	<b>Caracterización de nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> obtenidas por la técnica de síntesis hidrotermal</b>
16	<b>CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Selectividad y captura de CO<sub>2</sub> en presencia de vapor de agua en NOTT-400</b>
17	<b>Andamios Electrohilados para el Sistema Cardiovascular</b>
25	<b>Matrices poliméricas nanocompuestas que convierten la radiación infrarroja en fuerza</b>
27	<b>Fenómenos de Transporte en baterías de metal líquido</b>
29	<b>Aspectos Básicos de la Espectroscopia de Absorción de rayos-X para Usuarios Novatos</b>
40	<b>Materiales híbridos y sus aplicaciones: materiales fotovoltaicos, captura y separación de gases</b>
43	<b>Aplicación de arreglos de nanoalambres en dispositivos de micro-ondas</b>
45	<b>Desarrollo de nuevos materiales poliméricos a partir de materias primas renovables</b>
47	<b>Aleaciones base cobalto como biomaterial</b>
52	<b>Materiales cerámicos piezoeléctricos y fotocatalíticos</b>
54	<b>Estabilidad de una capa de fluido que desciende por una pared deformada con conductividad y espesor finitos, calentada o enfriada por abajo</b>



## Edición Especial 2º Claustro Académico del IIM

# Presentación

Materiales Avanzados es una revista universitaria de carácter científico, con arbitraje, de periodicidad semestral, enfocada en la difusión de artículos que contribuyen a la comprensión de la ciencia y la ingeniería de materiales.

Esta publicación, en su número 25 expone las memorias del Segundo Claustro Académico del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM que se llevó a cabo a principios del 2015. El objetivo fundamental de este encuentro fue propiciar el diálogo entre los miembros de la comunidad para buscar afinidades, temas de interés común y así impulsar la colaboración en el quehacer científico entre todos los que aquí laboramos.

Este número especial de la revista Materiales Avanzados está dedicado a mostrar algunos de los temas expuestos en el Claustro Académico 2015.

El número plasma algunos de los temas de investigación mostrados en el evento, que son tan variados que sería difícil tratar de describirlos en este espacio. Se muestran también fotografías que retratan instantes de la convivencia entre los miembros de la comunidad. De esta manera, se escribe la historia del Instituto y dejamos memoria de las actividades realizadas.



# Programa

HORA	LUNES 12	MARTES 13	MIÉRCOLES 14
9-10	Desayuno	Desayuno	Desayuno
10-10:30	Octavio Álvarez (Nano-partículas de ZrO <sub>2</sub> )	Karina Suárez (Almacenamiento de Hidrógeno)	Julio Juárez (cobalto)
10:30-11	Marel Monroy (Nano-alambres experimentales)	Diego Solís	Roberto Salcedo
11-11:30	Estrella Ramos (Nano-alambres teóricos)	Patricia Guadarrama	Rigoberto López
11:30-12	CAFÉ	CAFÉ	CAFÉ
12-12:30	Argel Ibarra (Captura de CO <sub>2</sub> )	Stephen Muhl (PlasNaMat: Mediciones tribológicas)	Omar Novelo, Josué Romero y Cecilia Delgado (LUME-Calidad-Nuevo equipo)
12:30-1	Heriberto Pfeiffer (Captura y transformación de CO <sub>2</sub> )	Joaquín de la Torre	Agileo Hernández
1-1:30	Ricardo Vera (Andamios-biomateriales)	Carlos Mendoza	Miguel A Canseco
1:30-2	Alfredo Maciel	Joel Vargas	Luis A. Dávalos
2-3:30	COMIDA	COMIDA	COMIDA
3:30-4	Francisco Sánchez	Sandra Rodil (VINCULACIÓN)	Mesa redonda (Políticas de contratación)
4-4:30	Elizabeth Chavira (Pruebas toxicológicas de nano-óxidos en crustáceos y microalgas)	Octavio Manero	
4:30-5	Alberto Beltrán	Ismeli Alfonso	



# Asistentes

ALEXANDROVA LARISSA  
ALVAREZ FRAGOSO OCTAVIO  
BELTRÁN MORALES ALBERTO  
CANSECO MARTINEZ MIGUEL A.  
CEDILLO VALVERDE GERARDO  
DAVALOS OROZCO LUIS ANTONIO  
DELGADO BRISEÑO MARÍA CECILIA  
GARCIA HIPOLITO MANUEL  
GUADARRAMA ACOSTA PATRICIA  
HERNÁNDEZ GORDILLO AGILEO  
JUAREZ ISLAS JULIO ALBERTO  
LIMA MUÑOZ ENRIQUE JAIME  
LÓPEZ MORALES SALVADOR  
MACIEL CERDA ALFREDO  
MARTINEZ VAZQUEZ ANA MARIA  
MONROY PELAEZ BETSABEE MAREL  
MUHL SAUNDERS STEPHEN  
PFEIFFER PEREA HERIBERTO  
RODIL POSADA SANDRA E.  
SALCEDO PINTOS ROBERTO R.  
SANSORES CUEVAS LUIS ENRIQUE  
SUÁREZ ALCÁNTARA KARINA  
TEJEDA CRUZ ADRIANA  
VARGAS ORTEGA JOEL  
WANG CHEN CHUMIN

ALFONSO LOPEZ ISMELI  
BALMASEDA ERA JORGE  
CABRERO PALOMINO DAMARIS  
CASTILLO DAVILA LUIS FELIPE DEL  
CHAVIRA MARTINEZ ELIZABETH  
DE LA TORRE MEDINA JOAQUÍN  
ESTRADA YAÑEZ MIRNA ROSA  
GONZÁLEZ SÁNCHEZ CAÍN  
HERNÁNDEZ CORDERO JUAN A.  
IBARRA ALVARADO ILICH ARGEL  
KAPLAN SAVITSKY ILYA  
LÓPEZ JUÁREZ RIGOBERTO  
LÓPEZ VIVAS ALBERTO  
MANERO BRITO OCTAVIO  
MENDOZA RUIZ CARLOS IGNACIO  
MORALES ROSALES JOAQUIN  
NAVARRO CHAVEZ ORACIO  
RAMOS PEÑA ANGÉLICA ESTRELLA  
ROMERO IBARRA JOSUÉ ESAÚ  
SÁNCHEZ ARÉVALO FRANCISCO M.  
SANTANA RODRÍGUEZ GUILLERMO  
SOLIS IBARRA DIEGO  
VALENZUELA MONJARAS RAUL  
VERA GRAZIANO RICARDO

# Caracterización de nanopartículas de $ZrO_2$ obtenidas por la técnica de síntesis hidrotermal.

Emmanuel Albanés, Roxana Calderón, Marco Álvarez, Manuel García, Octavio Álvarez.

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

Por el método de síntesis hidrotermal usando como reactivos el tetracloruro de circonio y el hidróxido de sodio, se obtuvieron partículas de  $ZrO_2$  en las fases cúbica y monoclinica con un tamaño de partícula menor a 20 nm para la fase monoclinica y menor a 10 nm para la fase cúbica. Se caracterizaron por Difracción de Rayos X (fases cristalinas y tamaño de grano) y por Microscopía de Transmisión Electrónica (morfología, patrón de difracción, cristalinidad y tamaño de grano)

## 1. Introducción

### 1.1 Propiedades óxido de circonio

El óxido de circonio también llamado circonia tiene propiedades que lo hace un candidato ideal para utilizarse como biomaterial [9,11,14,15]. En estado natural presenta tres fases cristalinas dependientes de la temperatura. La fase monoclinica se presenta entre una temperatura ambiente y 1200 °C, la fase tetragonal está presente entre los 1200 °C y 2370 °C, mientras que la fase cúbica se presenta a temperaturas mayores de 2370 °C y menores a 2700 °C [1]. Además, la circonia tiene puntos de fusión y ebullición altos, 2715 °C y 4300 °C respectivamente.

Es muy utilizado en la industria por ser un material con alta resistencia mecánica y por su alto soporte a la corrosión [7,11,14]. No es soluble en agua debido a que es un óxido anfótero, y por ello, se puede obtener por el método de síntesis hidrotermal.

El óxido de circonio se utiliza en prótesis dentales y óseas, debido a que es un material bionerte, es decir, que aunque el cuerpo no tiene la facultad de degradarlo, éste no interacciona ni química, ni biológicamente con los órganos y tejidos del cuerpo humano, y por ello es que se le considera un biomaterial.

### 1.2 Síntesis hidrotermal

El término síntesis solvotermal se refiere a las reacciones heterogéneas que ocurren en un medio acuoso a presiones superiores a 1 atm y temperaturas por encima de los 100 °C. Cuando el medio acuoso que se utiliza es el agua, la síntesis recibe el nombre de hidrotermal. [8]

El objetivo de esta técnica es disolver los componentes del sistema que son poco solubles en agua, como por ejemplo el ion hidronio  $[H_3O]^+$  y el ion hidróxido  $[OH]^-$  [8]. Para que se lleve a cabo la síntesis hidrotermal se requiere un horno y una autoclave, la cual debe de cumplir con ciertas propiedades:

- Ser inerte a los ácidos, bases y agentes oxidantes.
- Fácil de montar y desmontar.
- Tener suficiente longitud para obtener un deseado gradiente de temperatura.
- Ausencia de fugas con ilimitada capacidad para alcanzar la temperatura y presión requeridas.[8]



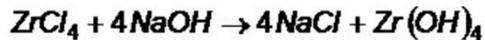
Fig. 1. Autoclave y horno utilizados para la síntesis hidrotermal.

## 2. Experimental

### 2.1 Síntesis

Se utilizaron como reactivos el tetracloruro de circonio ( $ZrCl_4$ ) y el hidróxido de circonio ( $NaOH$ ). Se colocaron 5g de  $ZrCl_4$  en 100 mL de agua deionizada, se agitó magnéticamente y después se agregó 1.5 g de  $NaOH$  a la solución, agitando la mezcla hasta que su pH cambió a 13. El cambio en el pH indica que existe una reacción de sustitución entre el cloro y el circonio, formándose como productos el cloruro de sodio ( $NaCl$ ), el cual es soluble en agua y el hidróxido de circonio ( $Zr(OH)_4$ ), el cual es insoluble en agua y debido a que tiene mayor densidad que el agua con sal se precipita en el fondo del recipiente.

La siguiente ecuación muestra la reacción de sustitución mencionada:



*Ec. 1. Reacción de sustitución entre el cloro y el circonio para obtener un producto soluble y uno insoluble.*

Se realizan entre cuatro y siete lavados para retirar el cloruro de sodio de la solución. Se extrajo el hidróxido de circonio colocando cantidades de 20 mL en la autoclave. Después, la autoclave se introdujo en el horno a una temperatura de 200 °C, durante un tiempo de 2 h.

En el horno ocurre que el ion hidronio  $[H_3O]^+$  y el ion hidróxido  $[OH]^-$  se vuelven solubles en agua, consiguiendo con ello que desaparezca el excedente que se tiene de cuatro hidrógenos y dos oxígenos en el hidróxido de circonio, formándose así el óxido de circonio.

Por último, el polvo que se obtuvo se secó a una temperatura de 150 °C, durante 2 h y después se trituro en un mortero.

Se repitió el proceso para diferentes concentraciones de tetracloruro de circonio y de hidróxido de sodio.

### 2.2 Caracterización

Por difracción de rayos X se corroboró que el polvo obtenido correspondía al óxido de circonio puro en sus distintas fases. Además, utilizando la fórmula de Scherrer (Ec.2), se obtuvo el tamaño aproximado de dichas partículas. [3]

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots Ec.2$$

Dónde:

$\tau$  : tamaño medio de los cristalitos.

K : es una constantes adimensional próxima a la unidad.

$\lambda$  : es la longitud de onda  $1.54 \times 10^{-10} m$ .

$\beta$  : es el ensanchamiento de la línea de difracción determinado a la mitad de la intensidad máxima (FWHM).

$\Theta$  : el ángulo de Bragg.

Utilizando Microscopía de Transmisión Electrónica se obtuvo la morfología del óxido de circonio, se corroboró el tamaño de grano y se halló usando la Ec.3 la distancia interplanar. Después, utilizando el negativo y la distancia interplanar se obtuvieron los índices de Miller.[3,6]

$$Rd = \lambda L \dots\dots\dots Ec.3$$

Dónde:

$\lambda$  = longitud de onda; L = 100 cm; d: distancia interplanar: R: radio medido en el negativo.

### 3. Resultados y discusión

El siguiente difractograma corresponde al óxido de circonio obtenido cuando se utilizaron las cantidades de 5g de  $ZrCl_4$  en 100 mL de agua deionizada con 1.5 g de  $NaOH$ .

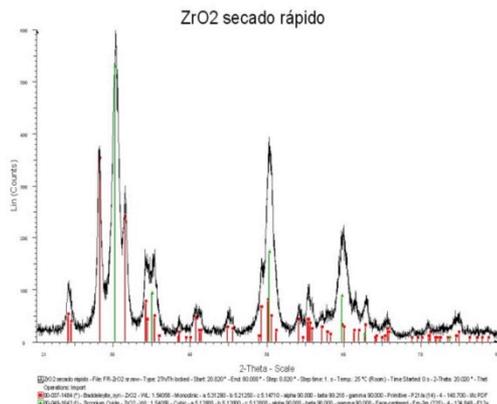
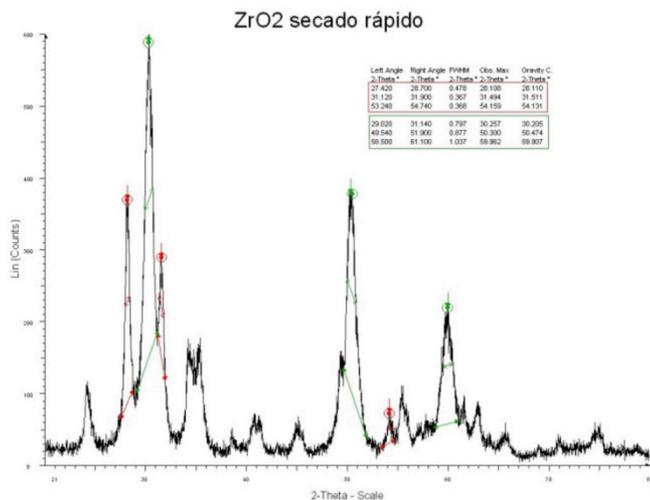


Fig. 2. El óxido de circonio obtenido corresponde a la fase monoclinica con  $a=5.31290$ ,  $b=5.21250$ ,  $c=5.14710$ ,  $\alpha=90^\circ=\gamma$ ,  $\beta=99.216^\circ$  y a la fase cúbica con  $a=b=c=5.12800$ ,  $\alpha= \beta = \gamma=90^\circ$ .

A continuación se agrega el FWHM, con el cuál se puede obtener el tamaño medio de grano. Se amplía el cuadro de los valores de los ángulos y del FWHM para que se pueda observar.



Left Angle 2-Theta *	Right Angle 2-Theta *	FWHM 2-Theta *	Obs. Max 2-Theta *	Gravity C. 2-Theta *
27.420	28.700	0.478	28.108	28.110
31.120	31.900	0.367	31.494	31.511
53.240	54.740	0.368	54.159	54.131
29.020	31.140	0.797	30.257	30.205
49.540	51.900	0.877	50.300	50.474
58.500	61.100	1.037	59.962	59.907

Fig. 3. FWHM para las cantidades de 5g de  $ZrCl_4$  en 100 mL de agua deionizada con 1.5g de NaOH. En él se observa que en la fase monoclinica para  $2\theta=28.108$  se tiene un FWHM de  $0.476^\circ$ , mientras que para la fase cúbica para  $2\theta=59.962$  se tiene un FWHM de  $1.037$ .

Utilizando la fórmula de Scherrer con los valores obtenidos en el FWHM para calcular el tamaño de las partículas en la fase monoclinica y considerando a la constante K como 1 (aunque para la fase monoclinica es un valor próximo a la unidad) se tiene que:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} = \frac{1.54 \times 10^{-10} \text{ m}}{(0.476^\circ) \left( \frac{\pi \text{ rad}}{180^\circ} \right) \cos \left( \frac{28.108^\circ}{2} \right)}$$

$$\Rightarrow \tau = 19.11 \text{ nm}$$

Haciendo lo mismo para la fase cúbica se obtiene:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} = \frac{1.54 \times 10^{-10} \text{ m}}{(1.037^\circ) \left( \frac{\pi \text{ rad}}{180^\circ} \right) \cos \left( \frac{59.962^\circ}{2} \right)}$$

$$\Rightarrow \tau = 9.82 \text{ nm}$$

Se observa que el tamaño de grano en la fase cúbica es menor al tamaño de grano en la fase monoclinica.

Al variar las concentraciones utilizando ahora 1 g de  $ZrCl_4$  en 100 mL de agua deionizada con 1 g de NaOH se obtiene el siguiente difractograma.

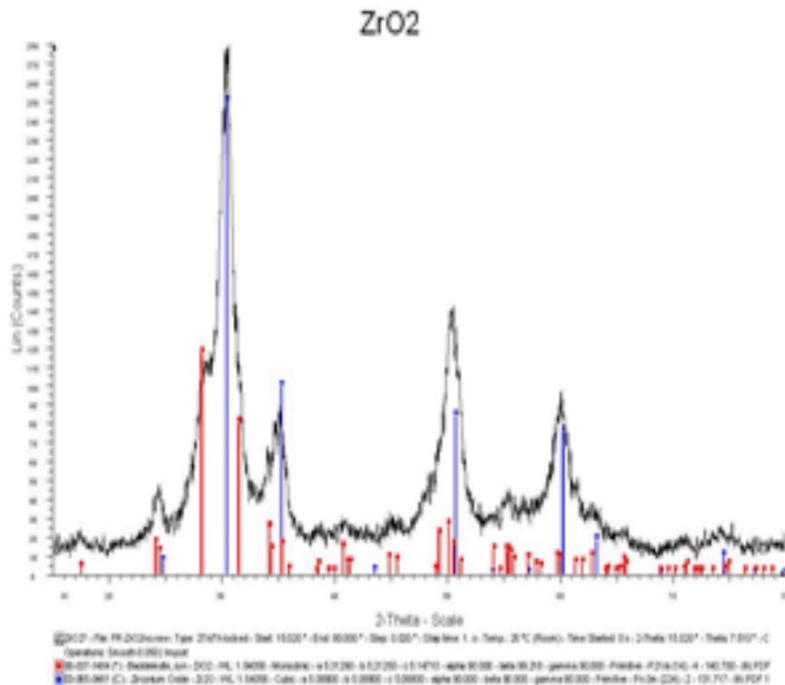
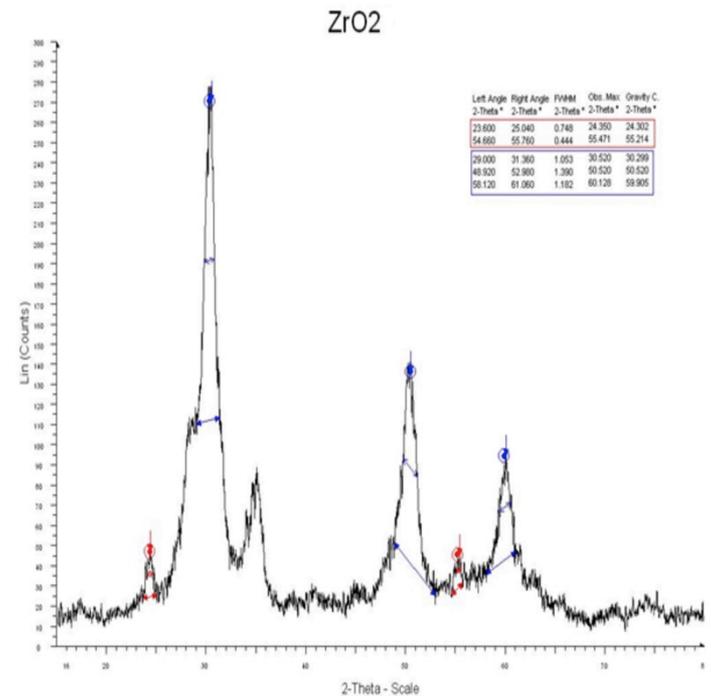


Fig. 4. El óxido de circonio obtenido corresponde a la fase monoclinica con  $a=5.31290$ ,  $b=5.21250$ ,  $c=5.14710$ ,  $\alpha=90^\circ=\gamma$ ,  $\beta=99.216^\circ$  y a la fase cúbica con  $a=b=c=5.08800$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ .

Nuevamente se obtienen dos fases del óxido de circonio, la fase monoclinica y la fase cúbica. La fase monoclinica es la misma que se obtuvo con las concentraciones de 5g y 1.5g, pero la fase cúbica cambia ya que se encuentra más compacta.

Se agrega el FWHM para poder conocer el tamaño de grano obtenido con estas concentraciones.



Left Angle 2-Theta *	Right Angle 2-Theta *	FWHM 2-Theta *	Obs. Max 2-Theta *	Gravity C. 2-Theta *
23.600	25.040	0.748	24.350	24.302
54.660	55.760	0.444	55.471	55.214
29.000	31.360	1.053	30.520	30.299
48.920	52.980	1.390	50.520	50.520
58.120	61.060	1.182	60.128	59.905

Fig. 5. FWHM para las cantidades de 1g de  $ZrCl_4$  en 100 mL de agua deionizada con 1g de NaOH. En él se observa que en la fase monoclinica para  $2\theta=55.471$  se tiene un FWHM de 0.444°, mientras que para la fase cúbica para  $2\theta=50.520$  se tiene un FWHM de 1.390°.

Calculando con estos valores el tamaño medio de grano para la fase monoclinica, se tiene que:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} = \frac{1.54 \times 10^{-10} \text{ m}}{(0.444^\circ) \left(\frac{\pi \text{ rad}}{180^\circ}\right) \cos\left(\frac{55.471^\circ}{2}\right)}$$

$$\Rightarrow \tau = 22.45 \text{ nm}$$

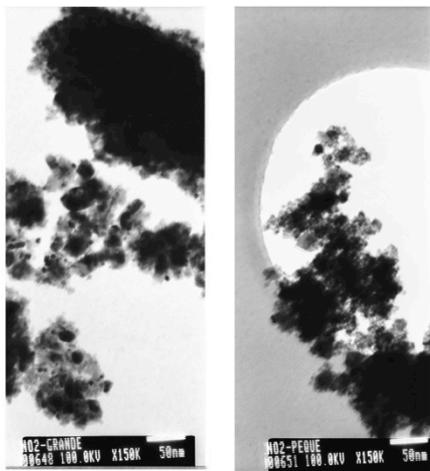
Haciendo lo mismo para la fase cúbica, se obtiene que:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} = \frac{1.54 \times 10^{-10} \text{ m}}{(1.390^\circ) \left(\frac{\pi \text{ rad}}{180^\circ}\right) \cos\left(\frac{50.520^\circ}{2}\right)}$$

$$\Rightarrow \tau = 7.02 \text{ nm}$$

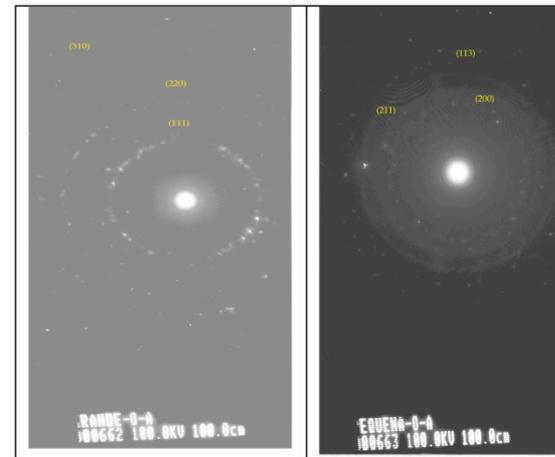
Cambiando las concentraciones se sigue obteniendo un tamaño de grano menor a los 10 nanómetros para la fase cúbica y muy cercana a los 20 nanómetros para la fase monoclinica. La fase cúbica sigue presentando un tamaño de grano menor al de la fase monoclinica.

Por Microscopía Electrónica de Transmisión se corroboró el tamaño de grano para la concentración de 5g de  $ZrCl_4$  en 100 mL de agua deionizada con 1.5 g de  $NaOH$ . Se utilizó una escala de comparación de 50 nm y un voltaje de 100 kV.



Img. 1. La imagen de la izquierda corresponde al óxido de circonio en fase monoclinica y la imagen de la derecha corresponde al óxido de circonio en la fase cúbica. En dichas imágenes se puede observar que se tienen aglomerados del orden de los 10 nm.

Utilizando el patrón de difracción obtenido por Microscopía Electrónica de Transmisión, se midieron los radios en el negativo, se consideró que un voltaje de 100 kV corresponde a una longitud de onda de  $0.037013 \times 10^{-10} \text{ m}$  y sabiendo que para éste caso  $L = 100 \text{ cm}$ , se utilizó la Ec. 3 y se obtuvieron las distancias interplanares. Con estas distancias y las tarjetas correspondientes a las fases del óxido de circonio cúbica y monoclinica, se hallaron los índices de Miller. En la imagen dos se observa cuáles son las direcciones preferenciales de crecimiento. Para la fase monoclinica se obtuvieron los índices de Miller (111), (220), (310), mientras que para la fase cúbica se obtuvieron los índices (200), (211), (113).



Img. 2. La imagen de la izquierda corresponde a la fase monoclinica. Para el primer anillo  $r=12.92 \text{ mm}$ , para el segundo anillo  $r=20.82 \text{ mm}$  y para el tercer anillo  $r=23.24 \text{ mm}$ . La imagen de la derecha corresponde a la fase cúbica. Para el primer anillo  $r=14.10 \text{ mm}$ , para el segundo anillo  $r=17.74 \text{ mm}$  y para el tercer anillo  $r=25.26 \text{ mm}$ .

#### 4. Conclusiones

Se concluye que el método de síntesis hidrotermal utilizando como reactivos el tetracloruro de circonio y el hidróxido de circonio, es un método barato y eficiente para obtener óxido de circonio puro con en las fases monoclinica y cúbica. Además, aunque la fase monoclinica es superior en tamaño a la fase cúbica, se puede concluir que el valor medio de las partículas está por debajo de los 10 nm debido a que la mayoría del material que se obtuvo corresponde a la fase cúbica. Por otro lado, se observó que la variación en las concentraciones de tetracloruro de circonio y de hidróxido de sodio, no afectó las fases obtenidas de óxido de circonio, pero sí influyó en la cantidad total de zirconia obtenida.

Agradecimientos: Agradecemos el apoyo técnico de parte de Adriana Tejada; Raúl Reyes; Carlos Flores y Omar Novello.

#### Referencias.

- [1] Quan R., Yang D., Yan J., Li W., Wu X. and Wang H., *Materials Science and Engineering*. 2009; C 29 : 253-260.
- [2] Gutiérrez Wing C., Las Nanopartículas: pequeñas estructuras con gran potencial ¿Por qué el interés en estos materiales? ¿Qué aplicaciones tienen?, *El ININ hoy*.
- [3] Poole Jr. C., Owens F. (2007), *Introducción a la Nanotecnología*. Barcelona: Editorial Reverté.
- [4] Wang H., Ma X., Li Y., Jiang S., Zhai L., Jiang Shaotong, Li X. (2013), Synthesis, antimicrobial and release of chloroamphenicol loaded poly(1-lactic acid)/ZrO<sub>2</sub> nanofibrous membranes. *International Journal of Biological Macromolecules*.
- [5] González I.(2013), *Tesis: Síntesis y caracterización de matrices porosas obtenidas a partir de poli(ε-caprolactona) adicionadas con colágeno TI y polivinilpirrolidona*. México D.F.
- [6] Takeuchi N.(2009) *Nanociencia y Nanotecnología. La construcción de un mundo mejor átomo por átomo*. México: Editorial Fondo de Cultura Económica.
- [7] Sotoudeh A., et. al. (2013), Study on nano-structured hydroxyapatite/zirconia stabilized yttria on healing of articular cartilage defect in rabbit, *Wound Healing Vol. 28*.

[8] Mesa Rueda J., *Síntesis y Procesado de Materiales Híbridos*, Recuperado desde: [https://www.joseluismesarueda.com/documents/TEMA\\_3.pdf](https://www.joseluismesarueda.com/documents/TEMA_3.pdf)

[9] Vallet Regí M.(2000), *Biomateriales para sustitución y reparación de tejido*. Madrid.

[10] Asai T., Sakamoko W., Yogo T.(2012), Synthesis and optical properties of ZrO<sub>2</sub> with incorporated Ti nanoparticle/polymer hybrid. *J Nanopart Res* 14:1262.

[11] Piconi C., Maccauro G. (1999), Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*;C 20:1-25.

[12] Badwal SPS(1992) Zirconia-based solid electrolytes:microstructure, stability and ionic conductivity. *Solid State Ionics* ;C 52:23-32.

[13] Pamu D., Sudheendran K., Ghanashyam M., James Raju K.C., Bhatnagar A. (2008), Ambient temperature stabilization of crystalline zirconia thin films deposited by direct current magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 517 (2009) 1587-1591.

[14] Peshev P., et. al.(2003), Spray pyrolysis deposition of nanostructured zirconia thin films, *Materials Science and Engineering B97 :106\_110*

[15] Xiulin L., et. al. (2007), Preparation of ZrO<sub>2</sub> porous nanosolid and its composite fluorescent materials, *Materials Chemistry and Physics* 105 : 208-212, China.



## CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Selectividad y captura de CO<sub>2</sub> en presencia de vapor de agua en NOTT-400

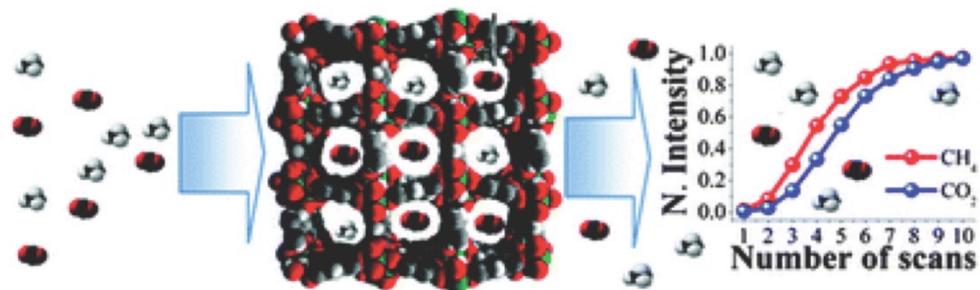
Argel Ibarra Alvarado

Actualmente, el constante y acelerado requerimiento de energía enfrenta el reto de la utilización de diferentes fuentes, más eficientes que las actuales; lo cual implica el perfeccionamiento de la 'cadena energética' en todos los aspectos: generación, almacenamiento y consumo. Las fuentes de energías renovables o 'limpias' han sido hasta ahora erráticas e inconstantes. Por lo tanto, el mejoramiento en la capacidad de almacenamiento y en el suministro de energías renovables y energías alternativas (como el CH<sub>4</sub>) resulta imprescindible.

Adicionalmente, una de las más grandes preocupaciones ambientales, que nuestra civilización enfrenta, es el acelerado incremento en los niveles de CO<sub>2</sub> en la atmósfera, resultantes de las actividades humanas. Estas emisiones de CO<sub>2</sub>, las cuales provienen fundamentalmente de la combustión de carbón y petróleo (aproximadamente el 80 % de las emisiones de CO<sub>2</sub> a nivel mundial), se estima continuarán incrementándose debido al crecimiento económico y al desarrollo industrial. Es claro entonces, que el desarrollo de nuevas tecnologías para la captura selectiva y reversible de CO<sub>2</sub>, adquiere un papel vital dentro de cualquier marco ambiental y estas a su vez, serán de actualidad hasta que existan modificaciones significativas a la infraestructura energética existente.

En años recientes el estudio de una nueva clase de nanomateriales porosos, constituidos por centros metálicos y ligandos orgánicos, se ha incrementado considerablemente. Estos materiales son conocidos como polímeros de coordinación porosos (PCPs) o más comúnmente, como redes metal-orgánicas (MOFs por sus siglas en inglés, Metal-Organic Frameworks).

En el siguiente proyecto de investigación se utilizó un PCP denominado NOTT-400 para la remoción de CO<sub>2</sub> de CH<sub>4</sub> en una mezcla equimolar de ambos gases así como la captura de CO<sub>2</sub> en condiciones de humedad relativa.<sup>1</sup> Ambos resultados pretenden mostrar el gran potencial de los PCPs tanto en la selectividad de gases así como en la captura de los mismos en condiciones más cercanas a la realidad.



From a binary equimolar gas-mixture of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>, NOTT-400 shows CO<sub>2</sub> separation from CH<sub>4</sub>. By kinetic uptake experiments, this material confirms a maximum of 4.3 wt% CO<sub>2</sub> capture at 30 °C and a significant 2-fold increase (~9.3 wt%) in CO<sub>2</sub> capture under 40% relative humidity of water vapour.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> M. R. Gonzalez, J. H. González-Estefan, H. A. Lara-García, P. Sánchez-Camacho, E. I. Basaldella, H. Pfeiffer and I. A. Ibarra, *New. J. Chem.*, 2015, 39, 2400-2403.

# Andamios Electrohilados para el Sistema Cardiovascular

Ricardo Vera Graziano

## Introducción

Ante la insuficiencia de tejidos y órganos sanos surgió la medicina regenerativa. Este tipo de medicina se vincula a diferentes áreas científicas como la terapia celular avanzada, la ingeniería genética y la ingeniería de tejidos. La terapia celular se basa en la inserción de un gen en una célula para sustituir o bloquear un gen defectuoso o ausente en las células. La ingeniería genética que se ocupa de genes para sustituir o bloquear un gen defectuoso o ausente en las células. La ingeniería de tejidos tiene como propósito desarrollar sustitutos bio-artificiales para mantener o mejorar la función de tejidos y órganos humanos.

La ingeniería de tejidos contribuye de manera importante al desarrollo de biomateriales que mimeticen las funciones de los tejidos nativos para regenerar los tejidos por medio del crecimiento orientado de células y la formación de la matriz extracelular con propiedades similares a la del tejido nativo. En la figura 1 se ilustra cómo funciona la ingeniería de tejidos [Agarwal S, et al, 2008, Yi-Fan, et al, 2013, Persson M, et al, (2013)]

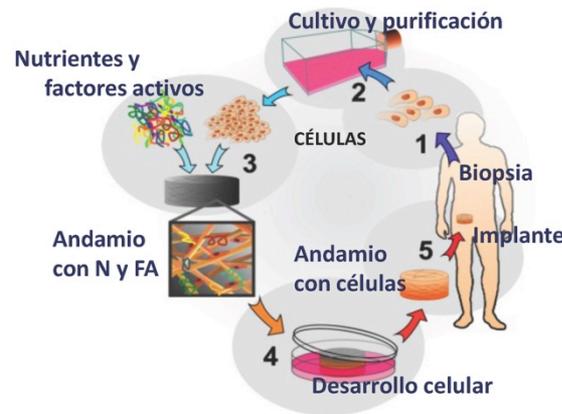


Figura 1. Esquema del ciclo de la ingeniería de tejidos. (1) se extraen células sanas del paciente. (2) Se aíslan y se cultivan. (3) Las células se siembran en un andamio. (4). Se coloca el andamio con las células en un biorreactor y se alimentan con nutrientes y se agregan factores de crecimiento. (5) El biorreactor promueve la adhesión de las células sobre el andamio así como su crecimiento y diferenciación. (6) Se implanta el andamio que contiene las células en la parte del organismo que se quiere regenerar.

La ingeniería de tejidos utiliza métodos de bioquímica, biomedicina y ciencia e ingeniería de materiales. En la práctica el término se relaciona con las aplicaciones para reemplazar o reparar parcial o totalmente tejidos y órganos.

En el grupo de investigación “síntesis y caracterización de polímeros para usos biomédicos” se orienta la investigación al desarrollo de andamios para ingeniería de tejidos, en donde se hace uso de células, materiales y factores activos. Se cultivan seis temas generales de investigación para el desarrollo de andamios celulares: (a) síntesis de polímeros, copolímeros, funcionalización de polímeros y compuestos, (b) Caracterización de polímeros, nanofibras y andamios, (c) preparación de andamios por electrohilado, (d) diseño y construcción de equipo de electrohilado, (e) modelamiento de propiedades mecánicas y (f) desarrollo de biovidrios.

Los andamios, pueden construirse con diferentes materiales como polímeros, cerámicos, metales e híbridos. En el grupo se trabaja con polímeros, copolímeros y compuestos. La elaboración de los andamios debe tomar en cuenta la morfología de las células y sus dimensiones. La forma de las células depende del tipo de tejido y sus dimensiones varían de centímetros a micras.

Para que los andamios mimeticen las funciones del tejido nativo deben tener ciertas características. Deben ser estructuras con poros interconectados para permitir el paso de los nutrientes y factores activos así como el desecho de metabolitos, el tamaño de los poros debe corresponder al tipo de células que se quiere desarrollar. Deben ser esterilizables, biocompatibles y no inmunogénicos. Su morfología debe permitir la adhesión, crecimiento y diferenciación celular. Además deben ser reproducibles viables económicamente.

Existen diferentes métodos para fabricar andamios como el electrohilado, colada con disolvente y lixiviación de sales, separación térmica de fases, moldeo en caliente, espumado, secado criogénico de emulsiones, entre otros.

En el grupo se desarrollan andamios por el método de electrohilado en solución debido a sus ventajas: Permite aprovechar una gran variedad de materiales poliméricos y compuestos útiles, combinar propiedades físicas, químicas y biológicas de diferentes materiales, desarrollar andamios hechos de micro y nanofibras con diámetros y relación superficie/volumen cercana a la de tejidos vivos, permiten la adhesión, crecimiento y diferenciación de varios tipos de células, el proceso de electrohilado permite controlar la morfología de nanofibras y andamios así como en su desempeño y el proceso es escalable de nivel laboratorio a nivel piloto e industrial.

También se han diseñado y construido varios equipos de electrohilado para producir andamios a nivel laboratorio. En la figura 2 se muestran los componentes principales de un equipo de electrohilado (2a) y diferentes tipos de colectores para elaborar andamios con características morfológicas específicas (2b).



Figura 2. (A) Equipo de electrohilado en donde se resaltan sus componentes principales: Fuente de poder, inyector, colector, controladores y cabina de seguridad. (B) Colectores para elaborar diferentes tipos de andamios. (a) de tambor rotatorio, (b) plano, (c) rotatorio con desplazamiento para tubos de diámetro menor a 5 mm, (d) de tubos de diámetro mayor a 1 cm, (e) con curvatura y (f) tubular rotatorio. Vera R, Montiel R, Maciel A, et al (2013).



Figura 3. Aplicaciones de los biopolímeros en Ingeniería de Tejidos. En amarillo se muestran los campos en que se está incurriendo.

## Elaboración de andamios para el sistema cardiovascular.

Las enfermedades cardiovasculares son generan altos índices de mortalidad y morbilidad a nivel mundial. Estas incluyen daños al corazón y a los vasos sanguíneos. Para contribuir a mitigar estos daños se estudian andamios para su aplicación en el sistema cardiovascular. A continuación se presentan de manera general los avances logrados en el desarrollo de tres tipos de andamios.

(A) *Andamios electrohilados de poli(carbonato - uretano) con fibronectina integrada.*

Si bien existen a nivel comercial vasos sanguíneos artificiales de diámetro mayor a 5 mm se detectó la carencia de arterias artificiales con diámetros interiores menores. [Y Nagaoka, H Yamada, et al, 2014]

Se desarrolló un sistema de electrohilado para fabricar tubos de poli(carbonato/uretano), PCU, con fibronectina, FN. El sistema incluye un colector tubular rotatorio con desplazamiento a lo largo del eje principal del tubo para fabricar vasos artificiales de diámetro menor a 5 mm. En la Figura 4 se muestra un andamio tubular de PCU con FN.

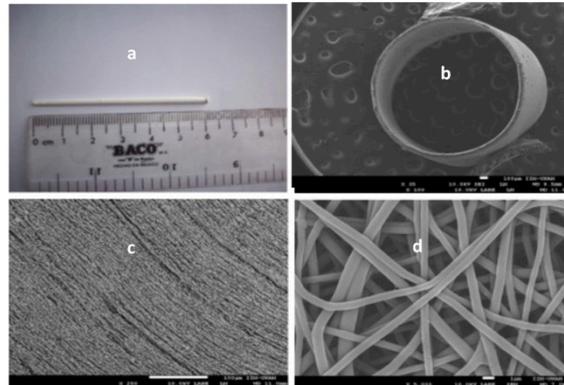


Figura 4. Andamio tubular de PCU con FN. (a) tubo delgado de 6 cm de longitud, (b) Vista axial, del tubo de 4 mm de diámetro interior. (c) Pared del tubo, 250X. (d) Nanofibras, 500X.

Se utilizó el PCU por ser un copolímero en bloque no biodegradable. Este copolímero tiene excelentes propiedades físicas, muestra buena adhesión y proliferación de células endoteliales, baja activación a la adhesión de plaquetas y monocitos y una gran resistencia a la degradación por hidrólisis. [Christenson, Dadsetan, Wiggings, Anderson, Hiltner, 2003. Christenson, Anderson, Hiltner, 2004. Shan-hui Hsu, 2004.]

La fibronectina, FN, es una glicoproteína que promueve la adhesión, crecimiento y la diferenciación celular. En la Figura 5 se muestran la estructura química del PCU y la composición de la fibronectina.

Para integrar la fibronectina, FN, a las fibras de PCU de forma permanente se prepararon soluciones de PCU con FN a diferentes concentraciones y se elaboraron los andamios para analizar sus propiedades fisicoquímicas y su viabilidad biológica. La integración de la FN en los andamios de PCU se detectó por espectroscopía infrarroja, analizando los grupos disulfuro (-S-S-) que unen los dos brazos de polipéptidos que constituyen la FN.

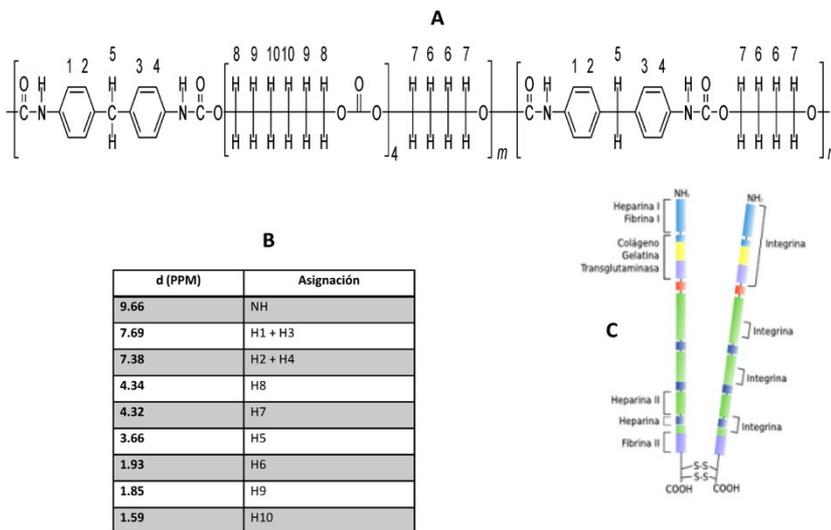


Figura 5. (A) Estructura química del poli(carbonato-uretano) en bloque (PCU), (B) asignación de los protones del PCU por RMN y (C) esquema de la composición de la fibronectina.

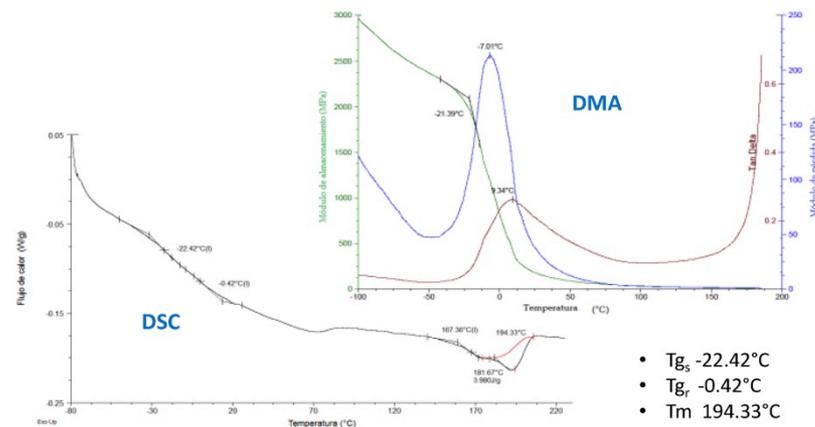


Figura 6. Transiciones térmicas de los andamios de PCU-FN detectadas por calorimetría diferencial de barrido, DSC, y análisis mecánico dinámico, DMA.

Los análisis de ángulos de contacto de agua en sobre los andamios de PCU mostraron que la fibronectina, en función de su concentración, cambió el carácter hidrofóbico del PCU a hidrofílico.

Los análisis por calorimetría diferencial de barrido, DSC, y análisis mecánico dinámico (Figura 6) confirmaron que el PCU es un copolímero en bloque y que cada bloque se segrega formando microdominios semicristalinos y amorfos. Las pruebas mecánicas a su vez mostraron que los andamios PCU/FN presentan un módulo de elasticidad y una resistencia a la ruptura mayor que los andamios que no tienen fibronectina.

Las pruebas de biológicas (Figura 7) indican que los andamios de PCU/FN presentan mayor confluencia celular que los andamios sin FN y que la viabilidad celular aumenta con el contenido de FN integrada a las fibras que constituyen los andamios de PCU.

**Avances.** El estudio realizado mostró que es factible fabricar andamios tubulares de poli(carbonato-uretano), PCU, y PCU/Fibronectina con diámetros menores a 5 mm por el método de electrohilado. La hidrofiliidad de los andamios aumenta en función del contenido de FN. El electrohilado de la solución PCU/FN garantiza que la FN no se elimine al estar en un medio biológico debido a que queda integrada al cuerpo de las fibras. La FN aumenta la bioestabilidad y la biocompatibilidad del PCU y también mejora sensiblemente la adhesión y proliferación de células HEK293. Los andamios tubulares PCU-FN son potencialmente útiles en la regeneración de vasos endoteliales. [Vera R, Avila L, Maciel A, Montiel R, Third US - Mexico Meeting "Advances in Polymer Science" MACROMEX 2014, Proc. (2015) 63-67.]

*(B). Andamios de poli(ácido láctico)/colágena para la reducción de infarto de miocardio con apoyo de oxígeno hiperbárico.*

El trasplante celular ha mostrado ser una gran promesa para la reparación y restauración del miocardio después de un infarto. Sin embargo, el potencial de la terapia celular para la reparación del tejido miocárdico es limitada, principalmente por la muerte temprana de las células en un medio con bajo aporte de nutrientes y oxígeno. La terapia con oxígeno hiperbárico mejora en parte la supervivencia de las células y sus efectos protectores. La aplicación de una membrana porosa en la zona infartada también coadyuva a la supervivencia celular. Aquí se muestra el efecto que tiene la aplicación de un andamio sembrado con células mesenquimales en la zona infartada de una rata Wistar.

Se hicieron andamios con una mezcla de poli(ácido láctico) y colágena por electrohilado en solución, se esterilizaron, se sembraron con células mesenquimales y se cultivaron durante 15 días. Conforme a un protocolo previamente aprobado se indujo un infarto agudo en el miocardio de una rata Wistar, mediante cirugía se colocó el andamio celular en una región de la zona infartada del corazón con dos puntos de sutura. Se aplicó oxígeno hiperbárico por 60 min con gradiente de presión. Posteriormente se examinó la zona infartada del corazón vivo de la rata (Figura 7). El examen mostró que la zona infartada que cubre el andamio está bien irrigada, que la respuesta inflamatoria es baja y que el andamio quedó bien adherido a la superficie del miocardio.

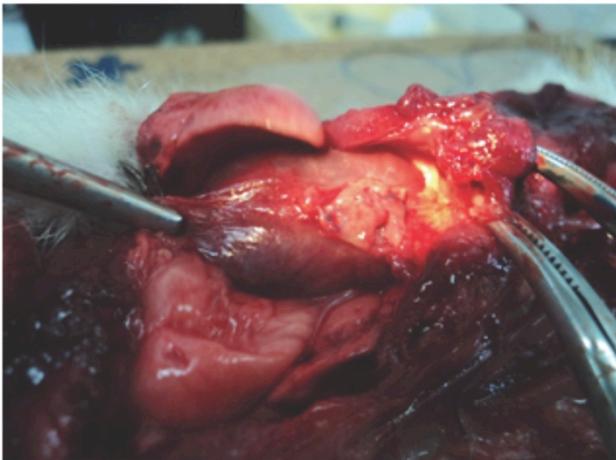


Figura 7. Andamio celular de poli(ácido láctico)/colágena tipo 1 sembrado con células mesenquimales y colocado en una región de la zona infartada del corazón vivo de una rata Wistar.



Figura 8. Corazón de la rata Wistar después de extraerlo. El infarto se redujo en la región en donde se colocó. La zona no cubierta por el andamio permaneció sin irrigación.

Posteriormente se extrajo el corazón para analizarlo. El estudio histológico mostró que se redujo el infarto en la región en donde se encontraba el andamio en tanto que la zona que no abarcó el infarto quedó sin irrigación.

Avances.- Las pruebas realizadas muestran que funcionó el uso de los andamios de poli(ácido láctico)/colágeno sembrados con células mesenquimales y con terapia de oxígeno hiperbárico para reducir el infarto de miocardio en ratas Wistar. [Ospina-Orejarena et al, R, 3er Taller de Órganos Artificiales, Biomateriales e Ingeniería de Tejidos, SLABO (2014).]

(C). Andamios biodegradables de poli(glicerol sebacato)/poli(e-caprolactona)

Los hules o elastómeros tienen propiedades útiles como andamios para la regeneración de tejidos suaves. El poli(glicerol sebacato), PGS, es un elastómero biodegradable y biocompatible de interés creciente en el desarrollo de vasos sanguíneos bioartificiales. Ha sido probado como andamio para crecer células endoteliales y es hemocompatible *in vitro* e *in vivo* (Wang et al, 2002). La degradación del PGS en medio acuoso se da *in vivo* e *in vitro*, siendo más rápida *in vivo*. La acción enzimática hidrolítica promueve la ruptura de los enlaces éster del PGS y su resistencia mecánica cae linealmente con la degradación.

La poli(e-caprolactona), PCL, también es un polímero biodegradable y biocompatible probado en ingeniería de tejidos. La PCL puede mejorar algunas propiedades fisicoquímicas y biológicas del PGS. Por ejemplo aumenta la hidrofiliabilidad de los andamios PGS, puede mejorar la adhesión y crecimiento de células endoteliales y facilitar el proceso de electrohilado. Con base en estas características se estudió el sistema poli(glicerol sebacato)/poli(e-caprolactona), PGS/PCL, para la elaboración de andamios útiles en la regeneración de vasos sanguíneos. [Yadong Wang, et al, 2002 Shilpa Sant, et al, 2012- 2013]

El PGS se entrecruza fácilmente lo que limita su electrohilado en solución. Por ello se preparó una serie de prepolímeros lineales de PGS como se muestra en la figura 9.

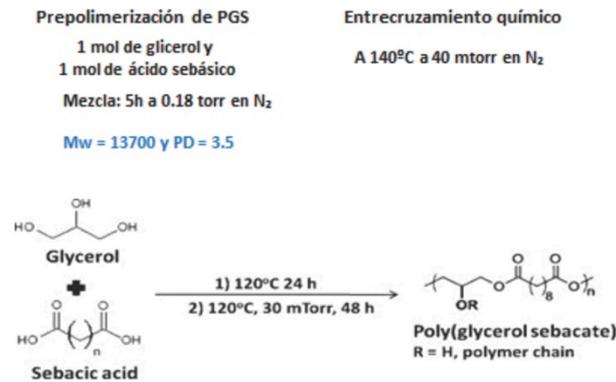
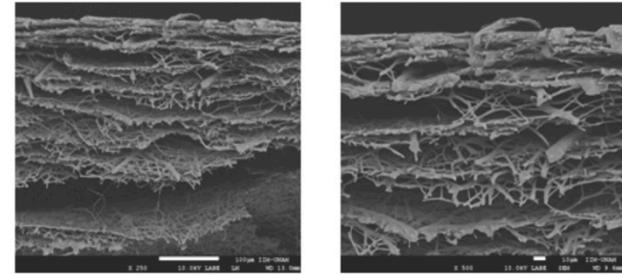


Figura 9. Condiciones de prepolimerización y entrecruzamiento químico de PGS.  
Esquema de la síntesis del PGS

El prepolímero PGS y la PCL se disolvieron en una mezcla de diclorometano, tetrahydrofurano y dimetilformamida a una concentración de 33% w/w para fabricar los andamios. Los andamios se prepararon por electrohilado utilizando un colector de vástago giratorio bajo los parámetros indicados en la figura 10. El diámetro interno del tubo depende del diámetro del vástago. El tubo PGS/PCL se forma por capas y el espesor de la pared depende del tiempo de electrohilado. En la figura 11 se observa que la pared del tubo está formada por capas de nanofibras



Figura 10. La mezcla PGS/PCL se disuelve en una solución de diclorometano, tetrahidrofurano y dimetilformamida para fabricar los andamios. El electrohilado se realiza en el colector del vástago giratorio, bajo los parámetros indicados arriba.



(a) 250

(b) 500x

Figura 11. Microfotografía de la pared del andamio tubular. Se observa que la pared está formada por capas de nanofibras de PGS/PCL.

Avances.- De acuerdo a los estudios y experimentos realizados los andamios PGS/PCL son potencialmente útiles en la fabricación de andamios tubulares elastoméricos y biodegradables. Las mediciones por ángulos de contacto,  $\theta$ , el andamio PCL es hidrofóbico ( $\theta > 90^\circ$ ) y el andamio PGS/PCL es hidrofílico ( $\theta = 0^\circ$ ). La hidrofiliidad es un factor muy importante para la adhesión y crecimiento celular, la absorción de proteínas y el tiempo de degradación. Las soluciones PGS/PCL se hicieron con solventes cuya toxicidad es diez veces menor a los usados por otros autores. El tipo de colector usado resultó más adecuado que los reportados, obteniéndose fibras más uniformes. Las propiedades mecánicas de los andamios son similares a las de vasos sanguíneos, lo cual es indispensable para el crecimiento y proliferación de nuevo tejido celular.

## Bibliografía

Agarwal S, et al, 2008, Yi-Fan, et al, 2013, Persson M, et al, (2013

Y Nagaoka, H Yamada, T Kimura, A Kishida, T Fujisato, K Takakuda1, J Med Dent Sci 2014, 61 33–40.

Christenson, Dadsetan, Wiggings, Anderson, Hiltner, 2003.Christenson, Anderson, Hiltner, 2004. Shan-hui Hsu, 2004.

Yadong Wang, et al, 2002, Shilpa Sant, et al, 2012- 2013

Vera-Graziano R, Maciel-Cerda A, Moreno-Rondon EV, Ospina A, Gomez-Pachón EY, *Modified polylactide microfiber scaffolds for tissue engineering*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1373, 2012, imrc 11.1376-s11-09.

Edwin Yesid Gómez-Pachón, Francisco Manuel Sánchez-Arévalo, Federico J. Sabina, Alfredo Maciel-Cerda, Raúl Montiel Campos, Nikola Batina, Israel Morales-Reyes, Ricardo Vera-Graziano, *Characterisation and modelling of the elastic properties of poly(lactic acid) nanofibre scaffolds*, Journal of Materials Science (2013) 48:8308–8319.

Villareal-Gómez Luis Jesús, Vera-Graziano Ricardo, Vega Ríos María Raquel, Pineda Camacho José Luis, Almanza Reyes Horacio, Mier Maldonado Paris Astrid, Cornejo-Bravo José Manuel, *In vivo Biocompatibility of Dental Scaffolds for Tissue Regeneration*, IV National Congress of Science and Materials Engineering, February 18-22, 2013, Pachuca, Hgo., Advanced Materials Research Vol. 976, 191-195 (2014).

Luis Jesús Villareal-Gómez, Ricardo Vera-Graziano, María Raquel Vega Ríos, José Luis Pineda Camacho, Horacio Almanza Reyes, Paris Astrid Mier Maldonado, José Manuel Cornejo-Bravo, *Biocompatibility Evaluation of Electrospun Scaffolds of Poly(L-lactide) with pure and Grafted Hydroxyapatite for Hard Tissue Regeneration*. Journal of the Mexican Chemical Society, (In Press, Ref: JMCS13130).

Luis Jesús Villarreal Gómez, José Manuel Cornejo Bravo, Ricardo Vera Graziano, *Biocompatibilidad de implantes para regeneración de tejido duro*, Verlag/Editorial: Publicia, (2015) Schaltungsdienst Lange o.H.G, Berlin, Alemania.

Karla A. Barrera-Rivera Ricardo Vera-Graziano, Erik López-Sánchez, Antonio Martínez Richa, *Characterization of Chain Dimensions of Poly( $\epsilon$ -caprolactone) Diols by Size-Exclusion Chromatography Couples with Multi-Angle Light Scattering (SEC-MALS)*. Journal of Polymer Research (2015), 22(1):1-8

Ospina-Orejarena A, Prado-Villegas G, Benítez-Arvizu G, Maciel-Cerda A, Castillo-Ortega M.M, Vera-Graziano R, *Andamio electrohilado de poli(ácido láctico)-colágena combinado con oxígeno hiperbárico para la reducción del infarto del miocardio*, 3er Taller de Órganos Artificiales, Biomateriales e Ingeniería de Tejidos, 26-28 de septiembre, OBI 2013, Viña del Mar, Chile. Libro de Trabajos Completos: Páginas 13-16, 13 de enero 2014, Sociedad Latinoamericana de Órganos Artificiales, Biomateriales e Ingeniería de Tejidos, SLABO.

Ricardo Vera-Graziano, Lizeth Ávila Gutiérrez, Raúl Montiel Campos, Atlántida Raya Rivera, Alfredo Maciel-Cerda, *PCU electrospun scaffolds for the vascular system*, Third US-Mexico Meeting "Advances in Polymer Science" and XXVII SPM National, MACROMEX 2014, Nuevo Vallarta, Mexico, Book of extended abstracts, (2015) 63-67.

## Agradecimientos

Este trabajo se presenta en nombre de los siguientes académicos y estudiantes que participamos en el grupo de investigación "síntesis y caracterización de polímeros para usos biomédicos".

### Colaboradores

Dr. Alfredo Maciel Cerda (IIM, UNAM), Dr. Filiberto Rivera Torres (Fac. Química, UNAM), Dr. Francisco Sánchez Arévalo (IIM, UNAM), Dr. Federico J. Sabina Siscar (IIMAS, UNAM), Dr. Antonio Martínez Richa (Universidad de Guanajuato), Dr. Raúl Montiel Campos (UAM-Iz), Dra. Atlántida Raya Rivera (Hospital Infantil de México), Dra. Cristina Velasquillo Martínez (Instituto Nacional de Rehabilitación), Dr. Luis Jesús Villareal Gómez (U. Autónoma de Baja California), Dr. Edwin Yesid Gómez Pachón (U. Pedagógica y Tecnológica, Colombia), Dra. Margarita García Garduño (Facultad de Odontología, UNAM), Dra. Patricia Oropeza, (Facultad de Odontología, UNAM), Dr. Rafael Herrera Nájera (Facultad de Química, UNAM), Dra. Margarita Navarrete Montesinos (Facultad de Ingeniería, UNAM), Dr. Juan Paulo Hiestroza Ardila (Universidad de Cornell, NY),

### Estudiantes

MC Alida Ospina Orejarena, MC Lizeth Ávila Gutiérrez, MC Vladimir Gómez Díaz, Q. María Eugenia Trejo Caballero, Q. Ángela Sánchez Cepeda, Q. Rodolfo de Jesús Romero Aragón, Andromeda A Louz Monroy Brera, Q. Pedro Salas Ambrosio, Ulises Edmundo Espinoza Nava (Diseño Industrial), David Josué Barrón Díaz, Yesica Carolina Cárdenas Pérez.

### Apoyo Técnico

Adriana Tejeda Cruz (DRX), Carlos Flores Morales (TEM), Damaris Cabrero Palomino (DSC, DMA, TGA), Gerardo Cedillo Valverde (NMR), Miguel Ángel Canseco Martínez (FTIR), Omar Novelo Peralta y Josué E Romero (SEM), Salvador López Morales (HPLC).

## Donativos

Proyecto PAPIIT-UNAM IN-108930

Proyecto CONACYT CNPq No: 174247

## Matrices poliméricas nanocompuestas que convierten la radiación infrarroja en fuerza

Por

Dr. Francisco Manuel Sánchez Arévalo  
Instituto de Investigaciones en Materiales  
Universidad Nacional Autónoma de México

En la actualidad el uso de nanopartículas en matrices poliméricas se ha vuelto muy popular. Uno de los principales objetivos de embeber las nanopartículas en dichas matrices, es mejorar las propiedades mecánicas del material compuesto. Recientemente se ha observado que la inclusión de dichas partículas no solamente pueden modificar propiedades mecánicas sino que también pueden conferirles nuevas propiedades a estos materiales y aplicarlos como sensores [1]. Un ejemplo claro es el polidimetilsiloxano (PDMS) por sus siglas en inglés. Este material es no conductor y sin embargo al agregarle nanopartículas de carbono tales como nanotubos multipared, de una sola pared o incluso nanohojuelas de grafeno convierten al PDMS en un buen conductor [2]. Como resultado, se han reportado algunas aplicaciones de este compuesto que van desde los sensores de deformación para piel humana hasta aplicaciones tan sofisticadas como el desarrollo de nano posicionadores basados en opto-actuadores de PDMS y nanotubos de carbono multipared [3-4]. Hasta el momento la mayoría de la investigación se ha centrado en los famosos nanotubos de carbono; sin embargo, existen otro tipo de partículas de carbono que han sido ignoradas para este tipo de aplicaciones. Se trata de las partículas generadas por una mala combustión de hidrocarburos y comúnmente a este subproducto de la combustión recibe el nombre de hollín [5]. Estas partículas las encontramos en chimeneas, calentadores de agua a base de gas y por su puesto en los escapes de los vehículos automotores. Si estas partículas salen a la atmósfera se convierten en una fuente contaminante importante. Es por eso que la tendencia hoy en día es capturar dichas partículas para disminuir el impacto ambiental de las mismas; una vez capturadas se pueden embeber en matrices poliméricas para dar lugar a un material compuesto con propiedades optomecánicas. El objetivo de este estudio fue evaluar las propiedades optomecánicas del compuesto mediante un experimento de relajación de esfuerzos del PDMS con nanopartículas de carbono. Se implementó un miniprobador mecánico, capaz de medir fuerza y desplazamiento, al cual se le acopló un microscopio óptico con cámara CCD y la óptica adecuada para captar imágenes de la superficie de la probeta en relajación de esfuerzos. Se utilizaron filtros para evitar que la radiación infrarroja del diodo laser (980 nm) dañara el CCD de la cámara durante los experimentos de conversión de radiación infrarroja en fuerza. También se utilizó un laser He-Ne con haz expandido para formar el patrón de intensidades aleatorias (Speckle) sobre la superficie de la muestra. El speckle ayudó a mejorar el índice de correlación entre pares de imágenes digitales que se adquirieron durante el experimento de relajación con los que

fue posible estimar las propiedades del compuesto a nivel micromecánico. En la figura 1a se muestra el montaje experimental para dichas mediciones.

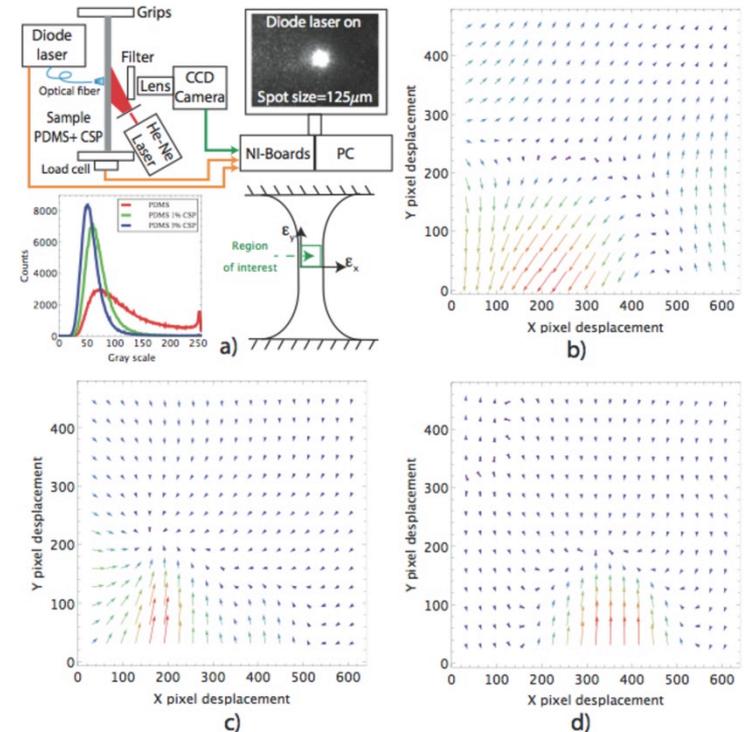


Fig. 1 Respuesta opto-mecánica del PDMS y PDMS-NPC. a) Montaje experimental para evaluar la respuesta opto-mecánica bajo la iluminación infrarroja (IR) b) Campo de desplazamiento vectorial para el PDMS puro c) Campo de desplazamiento vectorial para el PDMS 1%NPC bajo iluminación IR, d) Campo de desplazamiento vectorial para el PDMS 3%NPC bajo iluminación IR.

En la figura 1 se presenta el resultado de la respuesta opto-mecánica del material compuesto PDMS-NPC. Comparando las respuestas opto-mecánicas obtenidas por correlación de imágenes digitales y mostradas en las figuras 1b, 1c y 1d se observa que los campos de desplazamiento fueron notoriamente diferentes entre el PDMS puro y los compuestos. En el caso del PDMS puro predominó un campo de desplazamiento cortante mientras que en los materiales de PDMS con CSP los campos de desplazamiento mostraron una clara contracción del material. Las micro-deformaciones localmente inducidas por la irradiación del laser provocaron una fuerza. Esta fuerza fue registrada por la celda de carga del miniprobador mecánico. Esos valores se resumen en la tabla 1.

Tabla 1. Comportamiento micromecánico de PDMS-CSP bajo iluminación infrarroja.

Muestra	$\epsilon_{xx} * 10^{-6}$	$\epsilon_{yy} * 10^{-6}$	$\epsilon_{xy} * 10^{-6}$	Esfuerzo inducido por la radiación infrarroja
PDMS	-17±2	469±27	379±16	3.25±0.4
PDMS NPC 1%	-1341±88	-2854±120	-340±75	10±1
PDMS NPC 3%	-285±80	1390±108	74±7	16±0.5

Este estudio demuestra que el hollín puede aprovecharse en el desarrollo de materiales compuestos inteligentes que responden a un estímulo externo (radiación infrarroja). De acuerdo al esfuerzo inducido por la radiación infrarroja se observa que este tipo de compuestos resultó ser tan bueno como aquellos compuestos basados en PDMS y grafeno ya que los esfuerzos inducidos en ambos materiales fueron del mismo orden. En nuestro caso se encontró que al embeber las nanopartículas de hollín la respuesta opto-mecánica aumentó del orden de cinco veces respecto al material puro. Es por eso que se considera que este nuevo material compuesto de bajo costo puede tener un impacto importante en disciplinas donde se requieran sensores/actuadores operados a distancia y con contacto mínimo.

## Referencias

1. J. H. Kong, N. S. Jang, S. H. Kim, and J. M. Kim, "Simple and rapid micropatterning of conductive carbon composites and its application to elastic strain sensors," Carbon 77, 199 - 207 (2014).
2. S. Stassi, V. Cauda, G. Canavese and C. F. Pirri. "Flexible tactile sensing based on piezoresistive composites: A review," Sensors 14, 5296-5332 (2014).
3. Y. Jiang, H. Wang, S. Li and W. Wen "Applications of micro/nanoparticles in microfluidic sensors: A review," Sensors 14, 6952-6964 (2014).
4. J. Loomis, B. King, T. Burkhead, P. Xu, N. Bessler, E. Terentjev and B. Panchapakesan. "Graphene nanoplatelet-based photomechanical actuators," Nanotechnology 23, 045501 (2012).
5. P. R. Buseck, K. Adachi, A. Gelencser, E. Tompa and M. Po sfai, "Are black carbón and soot the same?" Atmo- spheric Chemistry and Physics Discussions 12, 24821-24846 (2012).

## Agradecimientos

Este trabajo fue desarrollado con el financiamiento otorgado por DGAPA-UNAM a través de proyecto PAPIIT no. IT100215.



## *Fenómenos de Transporte en baterías de metal líquido*

**Dr. Alberto Beltrán Morales**

La generación de energía eléctrica a través de fuentes de energía renovables ha contribuido a solventar la demanda energética mundial desde hace 40 años, siendo la tecnología solar fotovoltaica y eólica las principales exponentes. Dichas tecnologías, debido a la intermitencia en la generación, requieren el diseño, la construcción y el uso de dispositivos almacenadores de energía acoplados a la red eléctrica que reduzcan los problemas de variaciones de carga y ofrezcan una mejor gestión de la red, lo anterior al menor costo y de la mayor vida útil posible; dicha problemática ha vuelto necesario el desarrollo y búsqueda de nuevas tecnologías entre ellas las celdas galvánicas líquidas de tres capas, mejor conocidas como baterías de metal líquido (BML).

Las BML son uno de los avances tecnológicos más recientes para el almacenamiento de energía a gran escala; proyectada además como una tecnología prometedora que empezó a ser investigado como alternativa viable a finales de los años 60's [1], principalmente en el contexto de sistemas electroquímicos térmicamente regenerativos. El reciente interés por las BML viene acompañado de un considerable incremento de fondos por parte del gobierno de los Estados Unidos de América para investigación y desarrollo en esta área [2], así como de la creación de compañías enfocadas en su manufactura y comercialización [3].

A diferencia de las baterías convencionales donde los electrodos son placas metálicas (sólidas) inmersas en un líquido conductor (ácido) y donde el material sólido limita la conductividad y por lo tanto la cantidad de corriente eléctrica que puede fluir a través del sistema. Las recientes configuraciones experimentales propuestas para las BML consisten de un contenedor cilíndrico de un material aislante, en su interior, se tienen tres capas de líquidos conductores: los electrodos, que son metales fundidos, por ejemplo Mg y Sb (ánodo y cátodo respectivamente) y el líquido que conduce la electricidad entre ellos que es una sal fundida, por ejemplo la compuesta por  $MgCl_2$ -KCl-NaCl materiales usados en la batería desarrollada por Bradwell et al. [4], la cual opera a 700°C; sin embargo, otros desarrollos con distintos materiales predicen la posibilidad de hacerlo a temperaturas no mayores de 150°C [5]. Para todos los casos, dada la diferencia de densidades, dichas capas se estratifican horizontalmente y pueden considerarse inmiscibles. Dicha configuración resulta ser altamente flexible en términos de fabricación ya que prácticamente el sistema se autoensambla (reduciendo costos) y los electrodos pueden soportar corrientes eléctricas mayores que las presentes en baterías convencionales [6]; además, las interfaces líquido-líquido muestran una rápida transferencia de carga permitiendo densidades de corriente eléctrica y potencia elevadas [7].

Hasta ahora la mayoría de los estudios experimentales de BML han sido enfocados principalmente en la correcta selección de materiales para los metales que forman el ánodo, cátodo y el electrolito presente entre ellos; así como en los fenómenos electroquímicos presentes [8-11]; sin embargo, la posibilidad de escalamiento industrial de la tecnología de BML depende de lograr un entendimiento claro de todos los fenómenos involucrados en el funcionamiento y operación de éstas. Como se ha mencionado, las BML están compuestas de líquidos conductores a temperatura elevada a través de los cuáles se hace circular una corriente eléctrica durante el proceso de carga/descarga. El estudio de la interacción de metales líquidos (MLs) con campos magnéticos y/o corrientes eléctricas constituyen el campo de estudio de la Magnetohidrodinámica (MHD) [12]; adicionalmente, la presencia de corriente eléctrica ya sea inyectada o inducida en el ML produce calor por efecto Joule haciendo necesario el estudio de fenómenos de transferencia de calor.

Recientemente en la Unidad Morelia del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM se trabaja en el modelado de los fenómenos de transporte presentes en la tecnología de BML, dicha actividad se vuelve indispensable con objeto de poder predecir condiciones óptimas de desempeño o de fallo; sin embargo, dado el carácter multidisciplinario del problema: dinámica de fluidos, MHD y transferencia de calor, el hacerlo se convierte en todo un reto académico; lo anterior, debido a la necesidad de resolver de forma acoplada las ecuaciones de conservación de masa, cantidad de movimiento, de Maxwell y energía. La imposibilidad de encontrar soluciones analíticas al problema, hace necesario la búsqueda de soluciones numéricas; para dicho propósito se contempla el uso de software libre, en particular OpenFOAM, desarrollado por OpenCFD Ltd en el ESI Group y distribuido por la fundación OpenFOAM [13],

es usado por universidades y grupos de investigación alrededor del mundo [14]. Dicho software tiene la ventaja de poder incluir los modelos matemáticos en un lenguaje muy similar al escrito, esto gracias al tener programado prácticamente cualquier operador vectorial y/o tensorial, además, de poder realizar los cálculos numéricos en forma paralelizada y funcionar en sistemas operativos de libre acceso. Ha sido usado para una variedad de casos que involucran a la dinámica de fluidos, la transferencia de calor y también probado con éxito en problemas que involucran fenómenos MHD. Los resultados que se obtengan permitirán tener un mejor entendimiento de los fenómenos presentes en las BML. Investigación realizada gracias al programa UNAM-DGAPA-PAPIIT IA102315.

## Bibliografía

1. E. J. Cairns and H. Shimotake. High-temperature batteries. *Science*, 164, 1969.
2. D. Kramer. Doe names winners of long-shot energy research grants. *Physics Today*, 62(12), 2009.
3. Ambri Inc. <http://www.ambri.com/>
4. D. J. Bradwell, H. Kim, and D. R. Sadoway. Magnesium-antimony liquid metal battery for stationary energy storage. *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 2012.
5. D. R. Sadoway, G. Ceder, and D. Bradwell. High-amperage energy storage device and method. US Patent application, US 2008/0044725 A1, 2008.
6. H. Kim, D. A. Boysen, J. M. Newhouse, B. L. Spatocco, B. Chung, P. J. Burke, D. J. Bradwell, K. Jiang, A. A. Tomaszowska, K. Wang, W. Wei, L. A. Ortiz, S. A. Barriga, S. M. Poizeau, and D. R. Sadoway. Liquid metal batteries: Past, present, and future. *Chemical Reviews*, 113(3):2075 – 2099, 2013.
7. D. R. Sadoway, G. Ceder, and D. Bradwell. High-amperage energy storage device and method. US Patent application, US 2008/0044725 A1, 2008.
8. H. Kim, D. A. Boysen, D. J. Bradwell, B. Chung, K. Jiang, A. A. Tomaszowska, K. Wang, W. Wei, and D. R. Sadoway. Thermodynamic properties of calcium-bismuth alloys determined by emf measurements. *Electrochim. Acta*, 60:154–162, 2012.
9. S. Poizeau, H. Kim, J. M. Newhouse, B. L. Spatocco, and D. R. Sadoway. Determination and modeling of the thermodynamic properties of liquid calcium-antimony alloys. *Electrochim. Acta*, 76:8–15, 2012.
10. J. M. Newhouse and S. Poizeau, H. Kim, B. Spatocco, and D. R. Sadoway. Thermodynamic properties of calcium-magnesium alloys determined by emf measurements. *Electrochim. Acta*, 91:293–301, 2013.
11. H. Kim, D. A. Boysen, T. Ouchi, and D. R. Sadoway. Calcium-bismuth electrodes for large-scale energy storage (liquid metal batteries). *J. Power Sour.*, 241:239–248, 2013.
12. R. Moreau. *Magnetohydrodynamics*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 1990.
13. OpenFOAM Foundation 2012. [www.openfoam.org/](http://www.openfoam.org/).
14. Main Users. [http://openfoamwiki.net/index.php/Main\\_Users](http://openfoamwiki.net/index.php/Main_Users).



## Aspectos Básicos de la Espectroscopia de Absorción de rayos-X para Usuarios Novatos

Dra. Karina Suarez Alcántara

Unidad Morelia del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México

**1. Lo básico.** La espectroscopia de absorción de rayos X es una técnica de caracterización poderosa pues permite estudiar, inclusive con un solo experimento, la estructura electrónica y la estructura geométrica local de los átomos en las moléculas o compuestos. Las muestras pueden ser sólidos cristalinos, amorfos, líquidos o gases. En muchos sentidos, como técnica de caracterización puede ser más poderosa que la difracción de rayos X. Sin embargo, debido al acceso relativamente restringido a los sincrotrones, esta técnica no está ampliamente difundida. XAS, XANES, NEXAFS, XAFS (Tabla 1, Figura 1) son todas expresiones de un mismo fenómeno: la absorción de rayos X por parte de la materia. La cantidad física medida es el coeficiente (lineal) de absorción de rayos X,  $\mu(E)$ . El fenómeno físico detrás de la XAS es cuanto-mecánico: un fotón de rayos X con la energía adecuada que incide en un átomo de una muestra es absorbido, entonces libera un electrón de los orbitales internos (foto-electrón, por ejemplo del 1s). La onda de ese foto-electrón interactúa con los átomos situados alrededor del átomo “absorbedor” o central creando interferencias; dispersiones y retro-dispersiones (Figura 2). Estas interferencias causan una variación de la probabilidad de absorción de rayos X, la cual es proporcional a  $\mu(E)$  [1] Experimentalmente se ha encontrado que un rayo con una intensidad  $I_0$  que pasa por un muestra de espesor  $x$  se reducirá en intensidad  $I$ , de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \mu(E) * x \quad (1)$$

Si se usa el coeficiente de absorción másico ( $\mu/\rho$ , coeficiente que se identifica como la ausencia de interacción con otros átomos) se obtiene la ley de absorción másica:

$$\frac{I(\lambda)}{I_0} = \exp \left[ -\frac{\mu}{\rho} * \rho x \right] \quad (2)$$

$\mu/\rho$  disminuye con el decremento de la longitud de onda ( $\lambda$ ); excepto en ciertas energías donde el coeficiente de absorción se incrementa notoriamente: este es el borde de absorción. El borde ocurre cuando la energía de los fotones incidentes es suficiente para causar una excitación de los electrones del átomo absorbente. Estas energías son identificadas como bordes K, L, M, etc [2]. Normalmente no se reporta la longitud de onda del fotón incidente sino su energía en eV. El borde se describe que ocurre en  $E_0$ , que es el primer punto de inflexión de un gráfico de la primera derivada de  $\log(I/I_0)$  normalizada vs energía en eV.

Un análisis cualitativo de un espectro XAS incluye observar las características antes del borde, el borde y después del borde. Las características antes de borde (prepicos, hombros o ensanchamientos) indican una probabilidad de absorción de rayos-X debida a transiciones electrónicas prohibidas, pero observadas por pérdida de simetría o transiciones electrónicas hacia niveles parcialmente llenos [2. 3]. El borde proporciona información de las transiciones electrónicas hacia estados desocupados o el continuo. La posición del borde está influenciada por el estado de oxidación del átomo absorbedor. Pasando el borde, las ondulaciones obtenidas en el gráfico  $\log(I/I_0)$  normalizada vs energía en eV contiene información de la estructura geométrica del material estudiado (Figura 1). XAS es tan eficiente en la determinación de la estructura geométrica que aún en muestras química y estructuralmente similares (inclusive en solución acuosa u orgánica) es posible distinguir diferentes características (Figura 3).

Tabla 1. Técnicas de caracterización basadas en la absorción de rayos X [1,2].

Abreviación (en inglés)	Nombre (en inglés)	Comentario
XAS	X-ray Absorption Spectroscopy	Nombre genérico
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure	Típicamente $\pm 10$ eV respecto al borde. Contiene información electrónica del átomo absorbedor.
XAFS	X-ray Absorption Fine Structure	Contiene la información estructural del átomo absorbedor.
NEXAFS	Near Edge XAFS	Típicamente +50 eV respecto al borde, fotoelectrones con baja energía cinética.
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure	Desde +50eV hasta +1000 eV respecto al borde. Es posible obtener distancias de enlace por medio de transformadas de Fourier.

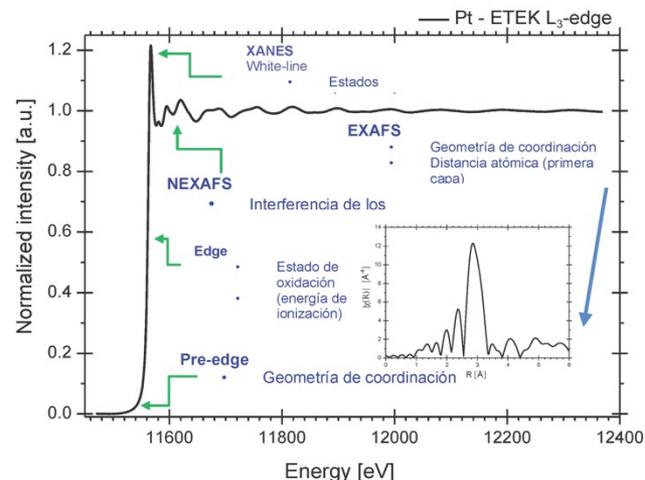


Figura 1.  $L_3$ -XAS de nanoparticulas de platino comunmente usadas como electrocatalizador en celdas de combustibe. Inserto: Transformada de Fourier de la señal en la region de EXAFS, el pico mas alto corresponde a la distancia de enlace Pt-Pt: 2.77 Å (tomado en Linea 811 del sincrotrón MAXlab)

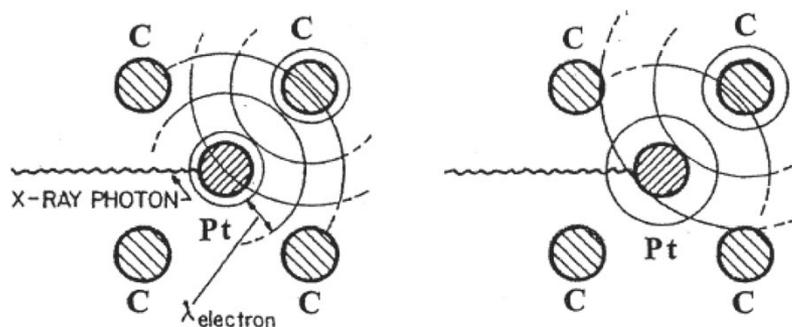


Figura 2. Representación esquemática de XAS. Un átomo absorbedor de Pt emite un foto-electrón como resultado de un evento de absorción de rayos-X, el foto-electrón emitido interactúa con átomos vecinos (de C) creando interferencias; dispersiones y retro-dispersiones. Tomado de F. Jalilehvand [2]

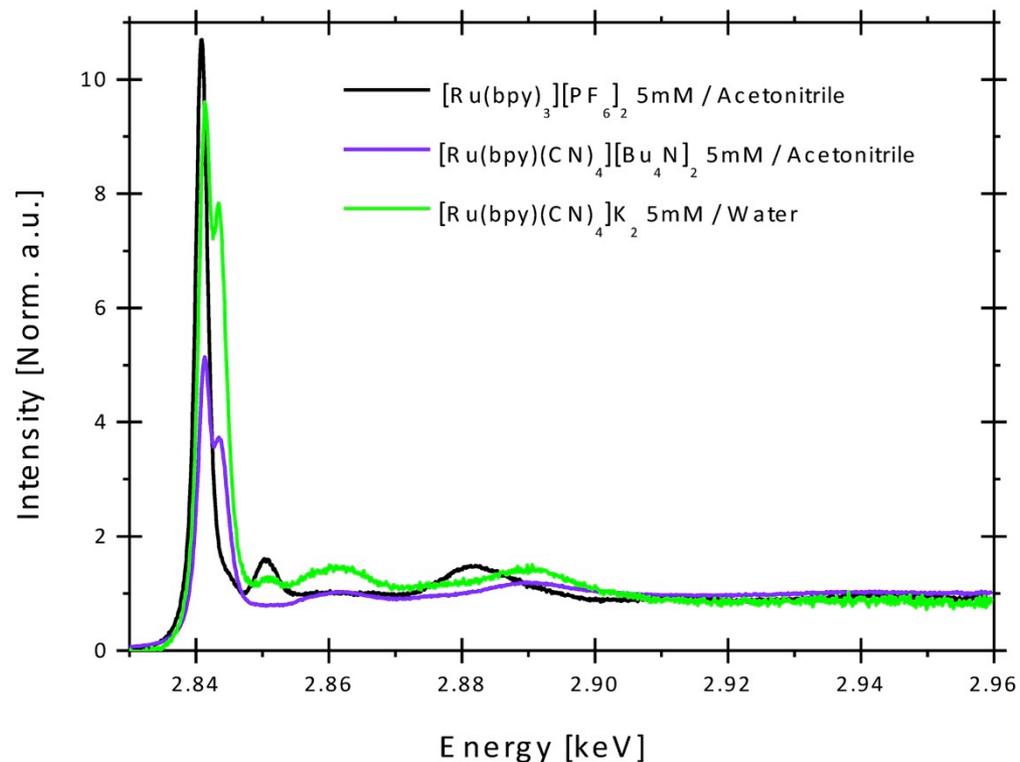


Figura 3. XAS de compuestos organometálicos de Ru. Se pueden observar cambios en el perfil de XAS con el cambio de ligantes, contra-ion y solvente. (tomado en Línea 811 del sincrotrón MAXlab)

**2. Planeación de los experimentos.** Ya explicado lo básico del XAS, se debe hacer una planificación cuidadosa de los experimentos. Es necesario pensar en qué información se quiere obtener (¿electrónica, estructural, ambas?). También es necesario pensar en las características de la muestra y en las posibles mediciones simultáneas como en el caso de experimentos *in-situ*, *operando* o *pump-probe*. Será necesario localizar el sincrotrón y la línea más adecuada a los requerimientos, es posible consultar la página <http://www.lightsources.org/>, la cual condensa información acerca de los sincrotrones, llamados a propuestas, noticias, eventos, cursos, información didáctica, tutoriales, etc. Será necesario elaborar una propuesta que será evaluada por un comité científico internacional. En caso de ser aprobada la propuesta se sugiere ponerse en contacto con el administrador o científico de línea para aclarar detalles experimentales antes de la fecha asignada para pruebas. La planeación de experimentos puede llevar de 6 meses a 1 año normalmente. Una vez en el sincrotrón, es normal recibir un pequeño curso de seguridad y un entrenamiento rápido del “*hutch*” (cabina de prueba y mando) y de los comandos de operación. En última instancia el usuario es el responsable del avance en la colección de datos, de su calidad y de la seguridad en la operación.

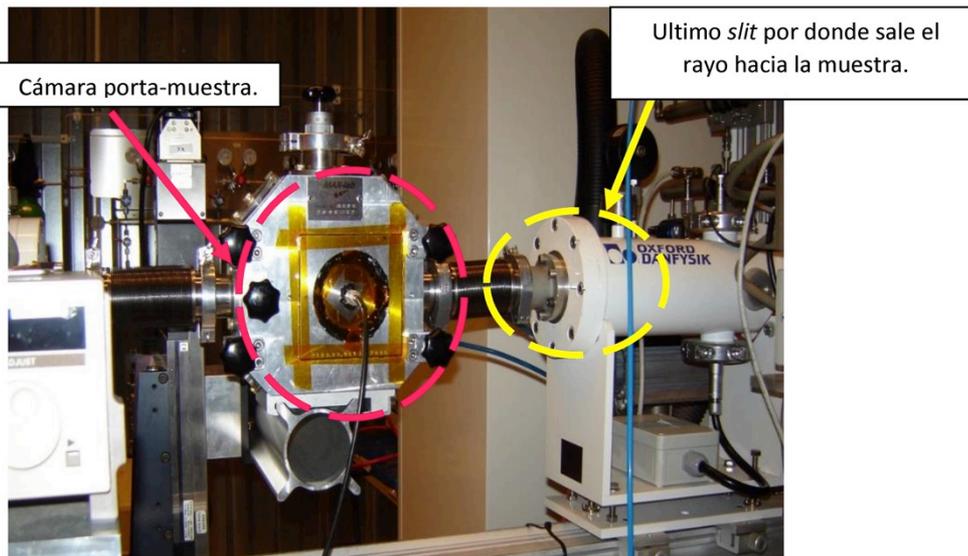


Figura 5. Vista frontal de la cámara porta-muestra de la línea 811 del sincrotrón MAXlab.

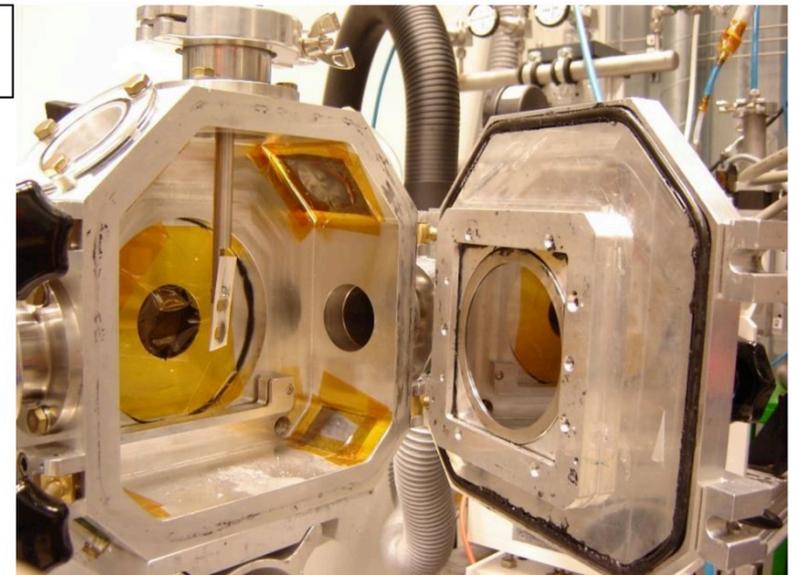


Figura 6. Cámara porta-muestra abierta de la línea 811 del sincrotrón MAXlab, a la derecha se puede apreciar un detector para trabajar en modo fluorescencia (detector Lytle).

c) Un detector adecuado. Los tres modos de operación de la XAS son: transmisión, fluorescencia y “*electron yield*”. El modo de transmisión es el más simple, involucra la medida del flux de rayos-X antes ( $I_0$ ) y después de que el rayo pasa por una muestra ( $I$ ). Cabe mencionar que aunque se trata de un flux de fotones, la cantidad física medida se reporta en términos de una intensidad de corriente en todos los casos, por el uso de fotodiodos, fotomultiplicadores, amplificadores de corriente, etc. En el modo de fluorescencia se mide el flux de rayos-X incidentes en la muestra y los rayos X que emite la muestra por fluorescencia ( $I_f$ ) después del evento de absorción de rayos X. Normalmente la muestra y el detector se colocan respectivamente a  $45^\circ$  y  $90^\circ$  del rayo incidente. En el caso de experimentos en fluorescencia se debe colocar un filtro antes del detector. El filtro es sencillamente una lámina de 3 o 6 mm de espesor de un elemento puro. La selección del filtro se realiza en base al borde a estudiar, el programa Hephaestus [4] es una guía rápida para la selección de muchos destalles experimentales. La Figura 7 muestra que para una muestra de rutenio se recomienda el uso de un filtro de molibdeno. En el modo de *electron yield* se miden el número de electrones que son emitidos desde la superficie de la muestra, la muestra se coloca propiamente en el detector, la corriente es colectada por medio de electrodos.

Ya teniendo la muestra preparada, montada, alineada y con el método de detección adecuado, es necesario seleccionar el gas de llenado en la cámara porta-muestras y en las cámaras de ionización (donde se mide  $I_0$  e  $I$ , antes y después de la muestra respectivamente). Se deben tener en cuenta las características de la muestra y el borde a probar. Normalmente se utiliza nitrógeno, helio, argón, kriptón o alguna mezcla de ellos. En caso de duda se debe consultar al científico de línea o bien consultar al programa Hephaestus para un cálculo rápido [4]. La figura 8 presenta como luce dicho programa para la estimación de la composición de gases de llenado, el programa brinda mucha información suplementaria.

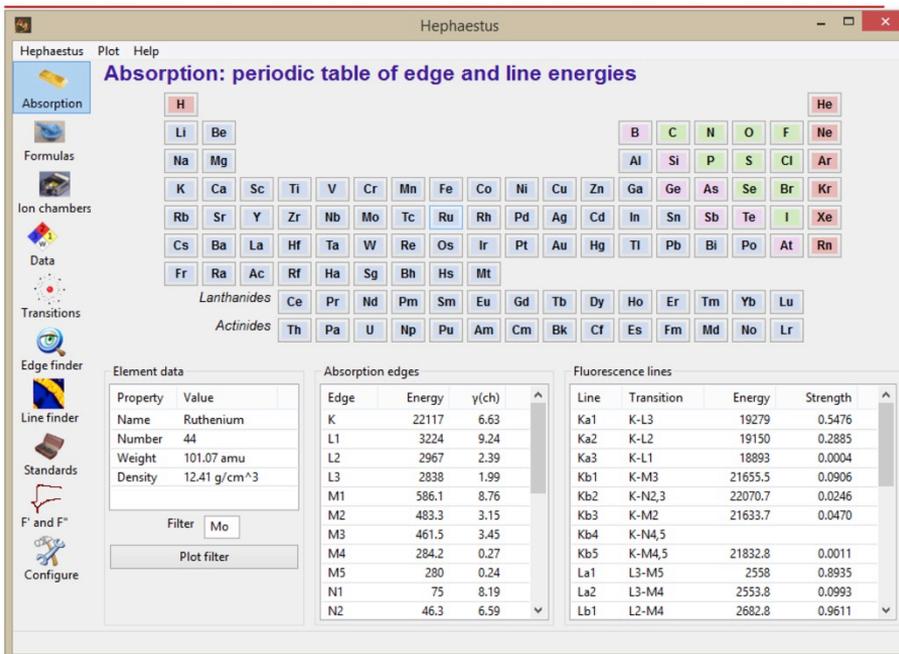


Figura 7. Programa Hephaestus mostrando tabla periódica y detalles de los bordes de absorción de Ru.

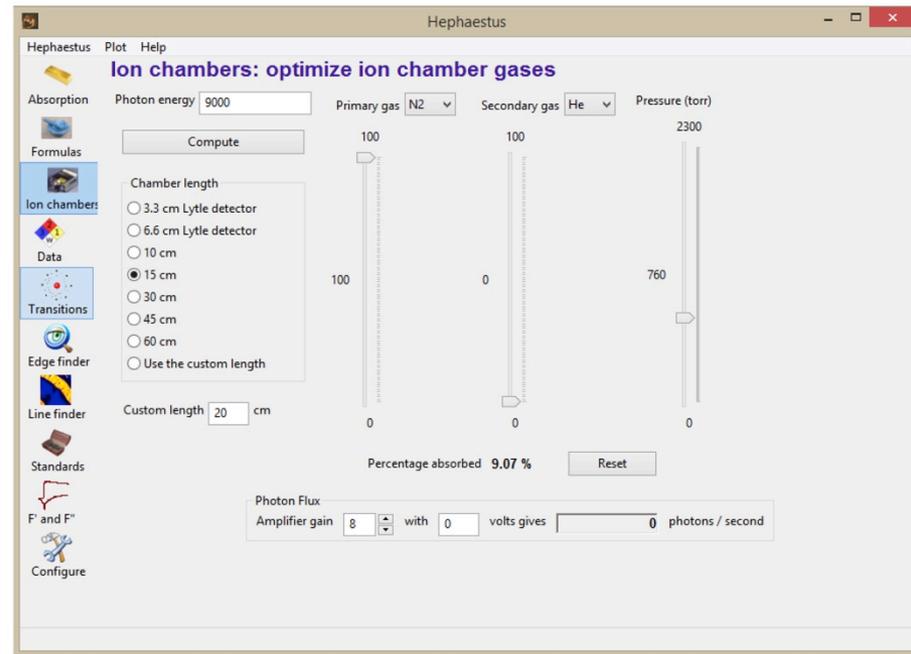


Figura 8. Programa Hephaestus para el cálculo de los gases de llenado.

Antes de la colección de datos es necesario ajustar la alineación y calibración de todo el sistema. Esta labor normalmente la realiza el científico de línea o bien usuarios experimentados. El objetivo es eliminar toda fuente de error en la energía (eV) de los fotones y optimizar las corrientes colectadas  $I_0$ ,  $I_i$  o  $I_f$  para minimizar el ruido. La programación del experimento es sencillo, sin embargo cada sincrotrón y cada línea han desarrollado su propio programa de control, la mayoría trabaja en ambiente Linux. Habrá que familiarizarse con los comandos de control, pero en general hay que dar el rango de energía en eV donde se coleccionará la información (antes y después del borde), el paso en eV, el tiempo de paso en eV/segundos y el número de repeticiones.

**4. Teoría.** La XAS cuenta con una teoría elaborada para explicar el fenómeno. Aunque es interesante, la explicación detallada está fuera del alcance del presente trabajo. Para mayor referencia se sugiere consultar: *Progress in the theory and interpretation of XANES* de J.J. Rehr y A.L. Ankudinov o *X-Ray Absorption* de D. C. Koningsberger y R. Prins. De forma muy resumida podemos decir que el XAS es un fenómeno cuanto-mecánico y el modo de extracción de la información contenida en el espectro se basa en la suma de las contribuciones de los eventos de interacción. El coeficiente de absorción  $\mu$ , es descrito como la contribución del átomo aislado  $\mu_0(E)$ , afectado por un factor de corrección  $\chi$  que representa las modificaciones inducidas por la presencia de átomos vecinos:

$$\mu = \mu_0(1 + \chi) \quad (3)$$

Stern, Sayers y Lytle [1], desarrollaron una expresión para  $\chi$  (a esta ecuación se le conoce como la ecuación de XAFS):

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2 \sigma_j^2}}{k R_j^2} \sin(2k r_i + 2\delta_i(k)) \quad (4)$$

Donde  $k = \sqrt{2m(E - E_0)/\hbar^2} \approx \sqrt{0.2656(E - E_0)}$ , es el número de onda del foto-electrón.  $f(k)$  y  $\delta(k)$  son propiedades de los átomos vecinos al átomo absorbedor (la amplitud y la fase respectivamente),  $N$  es el número de átomos vecinos,  $R$  es la distancia de los vecinos al átomo central y  $\sigma^2$  está relacionado al desorden en la distancia entre los vecinos y el átomo central [5].

**5. Análisis de datos.** Existen varios programas para el análisis de datos, se recomienda consultar la liga: <http://xafs.org/Software>, donde se enumeran varios programas útiles al gusto y capacidades del usuario. En este trabajo de difusión se utilizará el programa IFEFFIT (Athena, Artemis y Hephaestus, disponible en <http://bruceravel.github.io/demeter/>). La extracción de información sigue en general el siguiente procedimiento:

a) Remoción del fondo y normalización. La Figura 9(a) muestra los datos originales del borde K del Calcio en  $\text{CaH}_2$ . La Figura 9(b) muestra la función adecuada para la remoción del fondo, así como la función para la normalización. Una vez aplicadas estas funciones, el gráfico luce como en la figura 9c. El procesamiento se realizó con Athena [4].

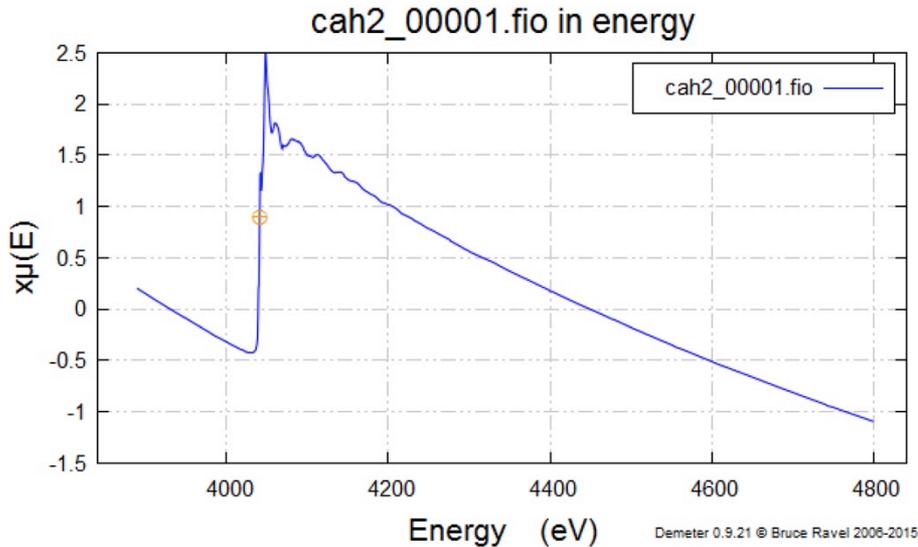


Figura 9(a). Datos originales del borde K del Calcio en  $\text{CaH}_2$ . El punto amarillo indica la posición del borde.

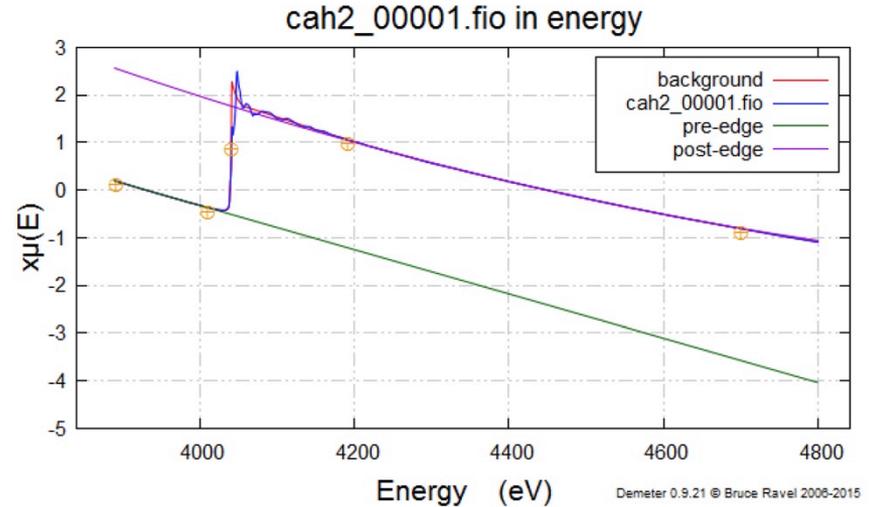


Figura 9(b). Función adecuada para la remoción del fondo y normalización.

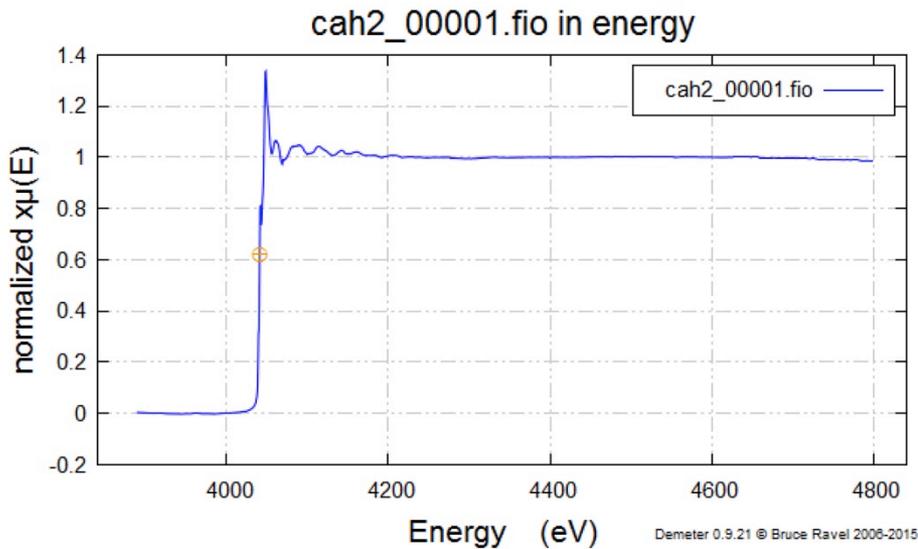


Figura 9(c). Datos normalizados.

b) Verificación de la calibración y desplazamientos de  $E_0$ . Adicionalmente a las muestras estudiadas se recomienda tomar el espectro XAS del elemento puro para verificación de la calibración. El  $E_0$  se ubicará como el primer máximo de la primera derivada de la señal  $\mu(E)$  y se deberá comparar con valores reportados. En caso de desviaciones, el programa Athena puede realizar las correcciones necesarias. En las muestras, dependiendo de su estado de oxidación, la posición de  $E_0$  variará en unos cuantos eV. La Figura 10 muestra la primera derivada de  $\mu(E)$  vs energía del borde K del  $\text{Ca}^{2+}$  en  $\text{CaH}_2$ .  $E_0$  se ubica en 4041.0 eV versus el valor del  $\text{Ca}^0$  de 4038.5 eV.

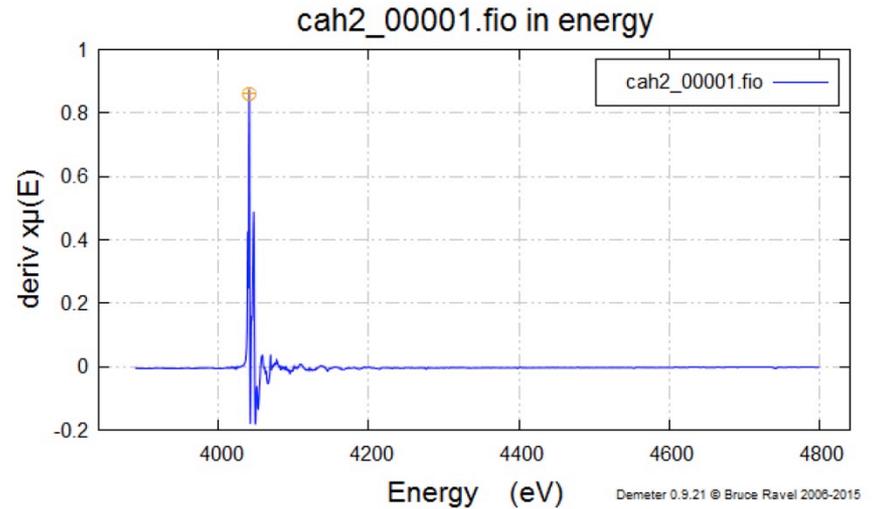


Figura 10. Primera de derivada de  $\mu(E)$  vs energía del borde K del  $\text{Ca}^{2+}$  en  $\text{CaH}_2$

c) Extracción de la información estructural. A través de las diferentes opciones en el programa Athena (Figura 11), y por medio de la selección de los parámetros adecuados, se puede obtener la información estructural de la muestra. Este procedimiento y particularmente la selección correcta de parámetros puede ser en cierto grado intuitivo y toma tiempo aprenderlo. Al final del proceso se podrán obtener gráficos como el mostrado en la Figura 12, donde se presenta un gráfico de la magnitud de  $\chi$  vs la distancia radial al átomo central. En la Figura 12 se pueden observar dos picos prominentes, uno situado a 1.99 Å y otro a 3.31 Å. Estos valores están en coincidencia con las distancias interatómicas Ca-H (primera esfera de coordinación) y Ca-Ca (segunda esfera de coordinación) de la estructura cristalina del  $\text{CaH}_2$  reportada en la base de datos ICSD como 157943 (P63/mmc, Figura 13). Los valores reportados son: 2.06 Å y 3.57 Å respectivamente. Normalmente la distancia estimada de la primera esfera de coordinación es confiable, mientras que la distancia estimada de la segunda esfera de coordinación es solo confiable cuando las condiciones experimentales son las adecuadas. Esto significa tomar el EXAFS hasta +1000 eV después de borde y un adecuado tratamiento de eliminación de fondo y normalización.

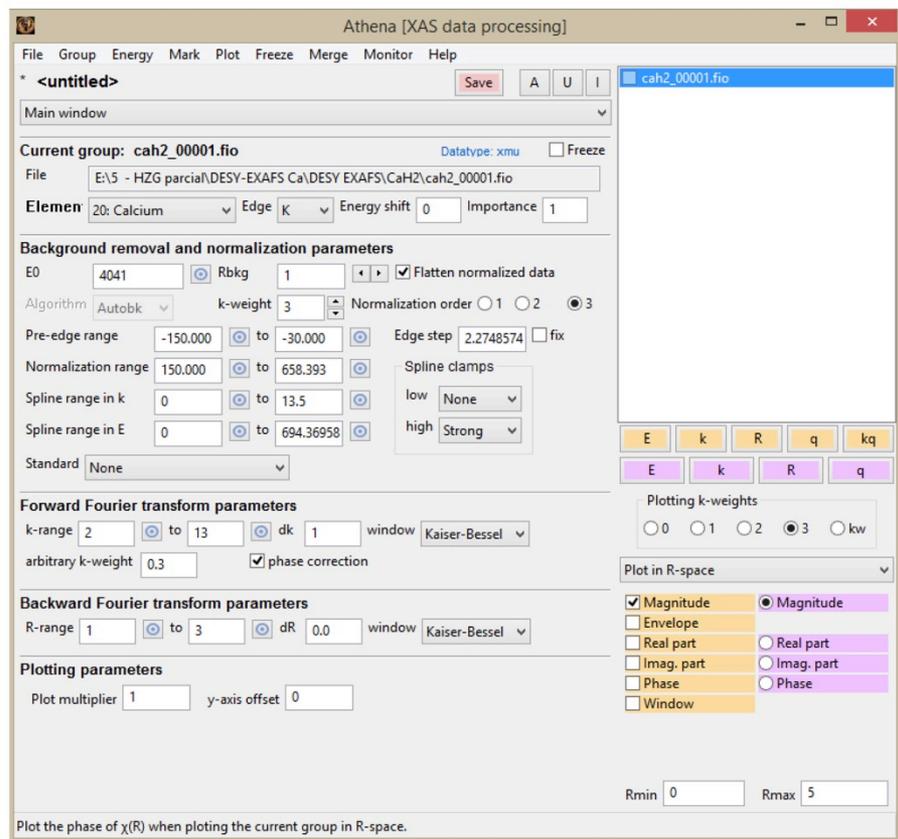


Figura 11. Parámetros en el programa Athena para la extracción de información estructural.

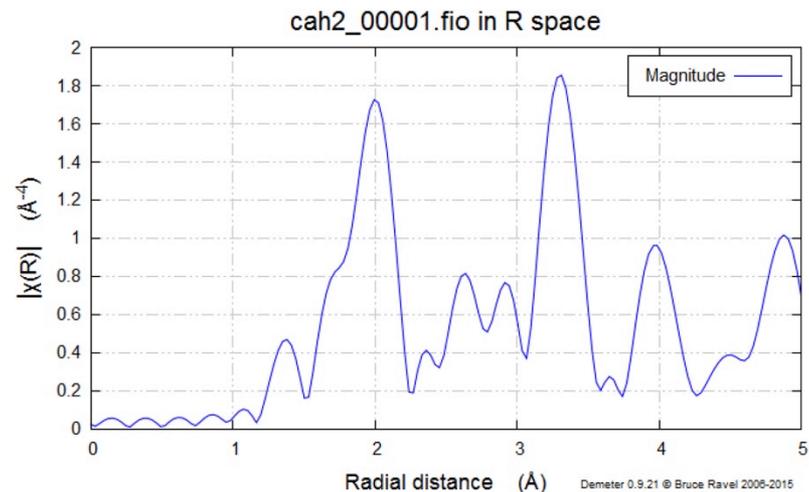


Figura 12. Distancia de enlace Ca-H en CaH<sub>2</sub> (ICSD-157943)

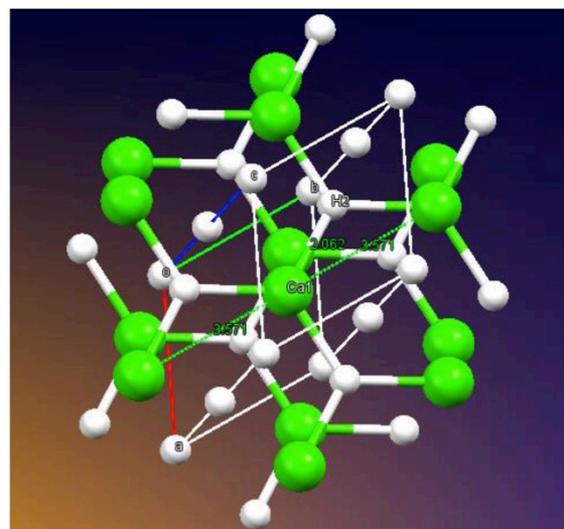
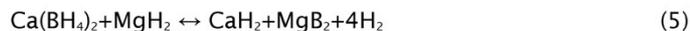


Figura 13. Estructura cristalina de CaH<sub>2</sub> (ICSD-157943)

En el ejemplo de extracción de datos no se ha usado una referencia cristalográfica. El programa Artemis [4] puede extraer información estructural más adecuadamente. En este caso partiendo de la estructura cristalina es posible calcular las trayectorias de las interacciones por medio del programa independiente FEFF, este modelo es entonces comparado y ajustado con los datos experimentales. FEFF (<http://www.fefferproject.org/fefferproject-feff.html>) es un programa tipo ab initio y usado adecuadamente hace posible inclusive la extracción de datos electrónicos de las muestras, por ejemplo la densidad de estados (DOS). Artemis + FEFF permiten determinar de forma adecuada los parámetros que aparecen en la ecuación (4) de XAFS.

**6. Un ejemplo experimental.** En el campo del almacenamiento de hidrógeno no existe un material que cumpla todos los requisitos necesarios para una aplicación práctica; es por ello que recientemente se ha propuesto el desarrollo de mezclas de materiales almacenadores de hidrógeno: las mezclas reactivas de hidruro. Estas mezclas tienen como objetivo ajustar las propiedades termodinámicas de las reacciones de hidrogenación y dehidrogenación. En este marco de referencia el sistema:



puede resultar interesante pues es posible almacenar 8.4 % peso de  $\text{H}_2$ . Sin embargo en la práctica se ha observado que el material no es completamente reversible, existe la formación de productos secundarios y tiene cinética lenta. Para intentar resolver estos problemas se han realizado diversos estudios donde se le han adicionado diferentes compuestos, entre ellos destaca cambiar parte del  $\text{CaH}_2$  por  $\text{CaF}_2$ . Aunque existe una ligera disminución de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno, se ha mejorado en cierto grado la cinética de hidrogenación/dehidrogenación. Sin embargo, un problema latente es la falta de reversibilidad a largo plazo. Se ha observado la formación de  $\text{Ca}_4\text{Mg}_3\text{H}_{14}$  como producto no esperado durante la hidrogenación y la formación no deseada de  $\text{CaB}_6$  durante la dehidrogenación. En términos prácticos no es sencilla la re-hidrogenación de mezclas que contienen  $\text{CaB}_6$ . Por otro lado el  $\text{CaB}_6$  no es fácilmente detectable por difracción de rayos X (convencional o con luz de sincrotrón) porque este material tiende a ser altamente amorfo además de estar bien disperso en las muestras. Como alternativa se han estudiado por XAFS en el borde K del Ca muestras del material hidrogenado y dehidrogenado (lado derecho e izquierdo de la reacción (5)).

El material fue producido por molienda mecánica de sus componentes. La reacción de hidrogenación se llevó a cabo exponiendo al material molido a una presión de 130 bares de hidrógeno y 350°C por 7 horas. La reacción de dehidrogenación se llevó a cabo a una presión de 1 bar de hidrógeno y 350°C por 7 horas. Cabe mencionar que a pesar de las bondades del XAS no existe una base de datos o referencias de diferentes compuestos (como si existe en la difracción de rayos X, por ejemplo la base de datos PDF); por lo que es necesario medir en la misma sesión experimental una serie de materiales que servirán como referencia propia.  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{CaB}_6$ ,  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + \text{MgH}_2$  y  $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$  se usaron como referencias internas, los materiales se usaron como fueron recibidos del proveedor. Para asegurar la homogeneidad de las muestras, los polvos fueron compactados hasta formar un pellet, el pellet fue cubierto con cinta Kapton para facilitar el manejo y evitar contaminación por contacto con aire y humedad. La colección de datos se llevó a cabo en la línea A1 de DESY (Deutsches Elektronen-Synchrotron). La colección de datos fue llevada a cabo en modo transmitancia con las cámaras de ionización y muestra llenas de Ar de alta pureza.

Los productos de la hidrogenación de  $\text{CaF}_2 + 9\text{CaH}_2 + 10\text{MgB}_2$  son  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + \text{MgH}_2$  además de  $\text{Ca}_4\text{Mg}_3\text{H}_{14}$ , como alternativa también se buscó la posible formación de  $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ . La Figura 14 muestra un acercamiento a la región de NEXAFS del borde K del Ca de la muestra hidrogenada y referencias. Los espectros presentan una rica estructura, particularmente el de  $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ . Las ondulaciones en el NEXAFS son coloquialmente conocidas como la huella digital de los compuestos. La muestra hidrogenada guarda una estrecha relación con  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + \text{MgH}_2$  y no existe la formación de producto fluorados como  $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ .

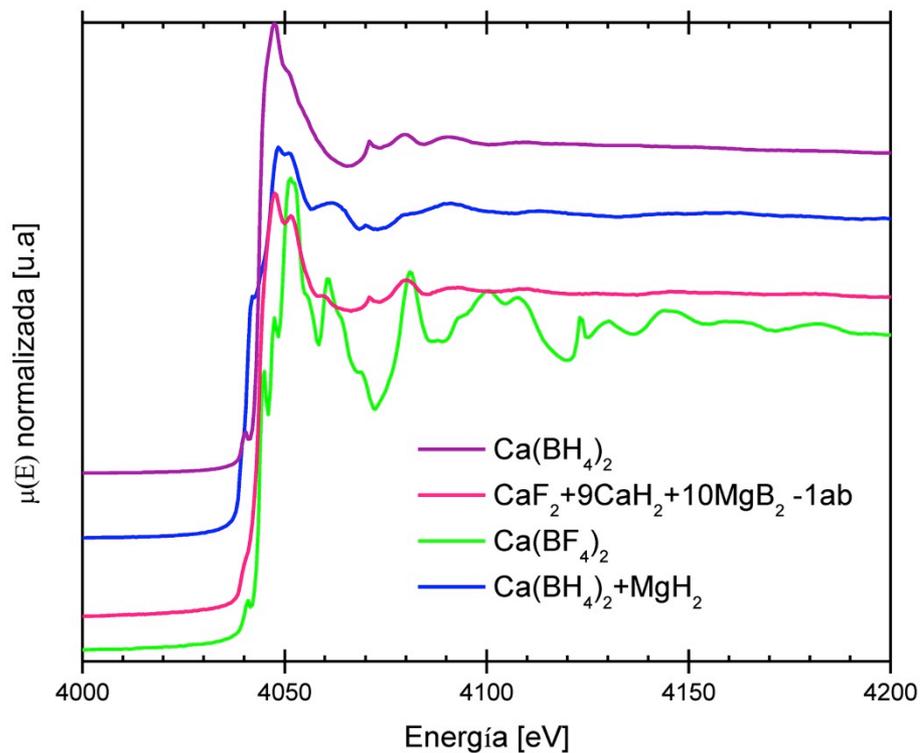


Figura 14. NEXAFS del borde K del Ca en la muestra hidrogenada.

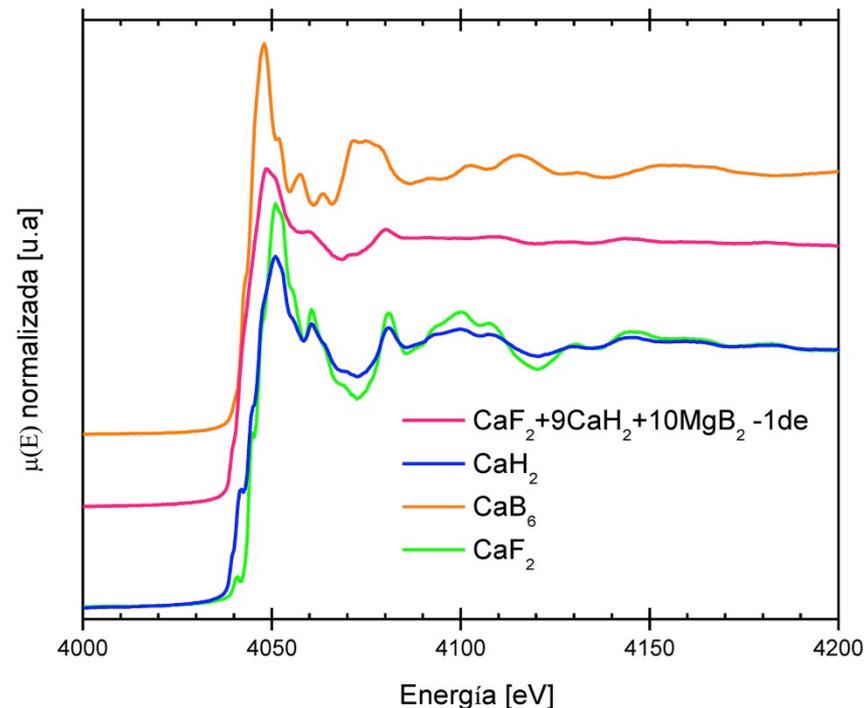


Figura 15. NEXAFS del borde K del Ca en la muestra dehidrogenada (ciclada) y referencias.

La Figura 15 muestra un acercamiento a la zona de NEXAFS del borde K del Ca de la muestra dehidrogenada (ciclada) y las referencias  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaH}_2$  y  $\text{CaB}_6$ . La muestra  $\text{CaF}_2+9\text{CaH}_2+10\text{MgB}_2-1\text{de}$  presenta características propias de cada material de referencia, por lo que se provecho la capacidad del XAS y del programa Athena para hacer un estudio de las contribuciones de cada material a la mezcla. La Figura 17 muestra el resultado grafico tal como se presenta en Athena. La línea roja es la respuesta simulada, abajo se copia el reporte producido, dando las composiciones fraccionales de cada compuesto. Es posible que para mejorar el ajuste sea necesario el uso de algún otro compuesto de Ca, por ejemplo  $\text{CaO}$ , como referencia. Sin embargo es factible obtener una composición de la mezcla, de forma rápida y no accesible por difracción de rayos X y análisis Rietved.

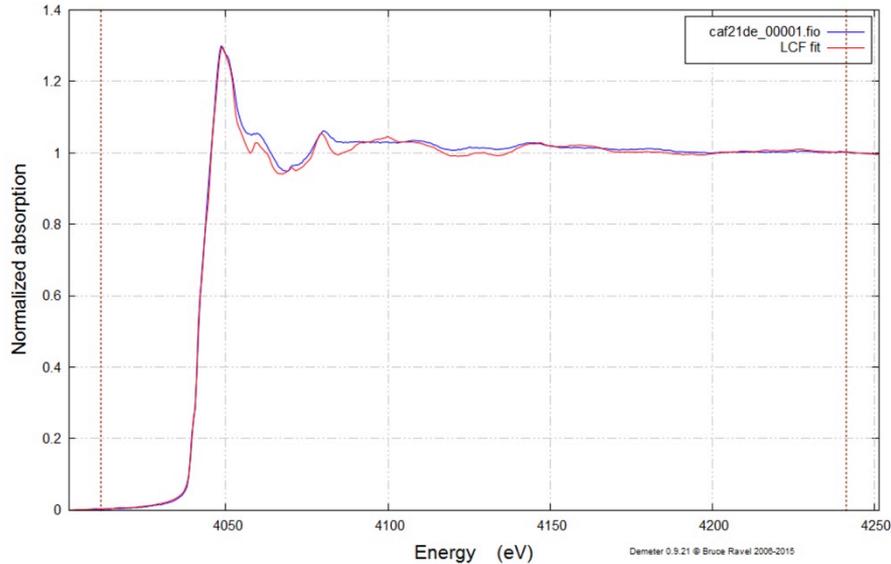


Figura 16. Resultado de la combinación lineal de espectros XAS.

```

Fit included 337 data points and 5 variables, and approximately
306.667 measurements
Weights sum to 1: yes
Weights forced between 0 and 1: yes
Overall e0 shift used: no
Noise added to data: 0
R-factor = 0.0014342
Chi-square = 0.07016
Reduced chi-square = 0.0002101

.   standard          weight          e0
=====
.   cab6_00001.fio    0.199 (0.010)    -1.306 (0.093)
.   caf2_00002.fio    0.280 (0.010)    -1.214 (0.062)
.   cah2_00001.fio    0.520 (0.021)     0.393 (0.042)

```

Figura 17. Reporte de ajuste realizado en el programa Athena.

**7. Conclusiones.** La XAS es una técnica poderosa para la caracterización de materiales. Sin embargo la experimentación, teoría y tratamiento de datos no es trivial. Es por ello que es necesario realizar una amplia difusión de las posibilidades de esta técnica.

## 8. Referencias

- [1] G. Bunker. Introduction to XAFS, a practical guide to X-ray absorption fine structure spectroscopy. Cambridge, 2010.
- [2] F. Jalilehvand. Structure of hydrated ions and cyanide complexes by X-ray absorption spectroscopy. Royal Institute of Technology, 2000.
- [3] D.E. Ramaker, D.C. Koningsberger. The atomic AXAFS and  $\Delta\mu$  XANES techniques as applied to heterogenous catalysis and electrocatalysis. Phys. Chem. Chem. Phys. 2010, 12, 5514-5534.
- [4] B. Ravel, M. Newville. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, Journal of Synchrotron Radiation 2005, 12, 537-541.
- [5] M. Newville. Fundamentals of XAFS. Consortium for Advanced Radiation Sources University of Chicago, Chicago, IL Revision 1.7 July 23, 2004 <http://xafs.org/Tutorials>

## Materiales híbridos y sus aplicaciones: materiales fotovoltaicos, captura y separación de gases

Diego Solis-Ibarra

Los materiales híbridos, compuestos constituidos por fragmentos orgánicas e inorgánicas, ofrecen la posibilidad de combinar propiedades físicas y químicas de ambas familias en un sólo material. Por ejemplo, la parte inorgánica puede proveer estabilidad térmica y conductividad electrónica mientras que la orgánica puede conferir al material propiedades plásticas y porosidad. Es así que en las últimas décadas la comunidad científica a tomado un especial interés en este tipo de materiales, pues gracias a su gran diversidad se han logrado importantes avances en el área, por ejemplo, en el caso de materiales como armazones metal-orgánicos (MOFs), polímeros de coordinación, hidróxidos de capa doble y clatratos de Hofmann, por mencionar algunos.<sup>[1]</sup>

Otra familia de materiales híbridos son las perovskitas híbridas, que aunque no han sido tan intensamente estudiadas, poseen un gran potencial gracias a la flexibilidad y la versatilidad de este tipo de materiales. Las perovskitas híbridas son materiales que se han conocido desde hace ya varias décadas, sin embargo, no fue hasta finales de los 90's que David Mitzi y colaboradores atrajeron el interés de la comunidad científica al mostrar que es posible modular la conductividad electrónica de estos materiales variando el "grosor" de la capa inorgánica.<sup>[2]</sup> A pesar de los grandes avances, el campo se encuentra aún en su infancia, lo que abre las puertas a muchas oportunidades y avenidas de investigación.

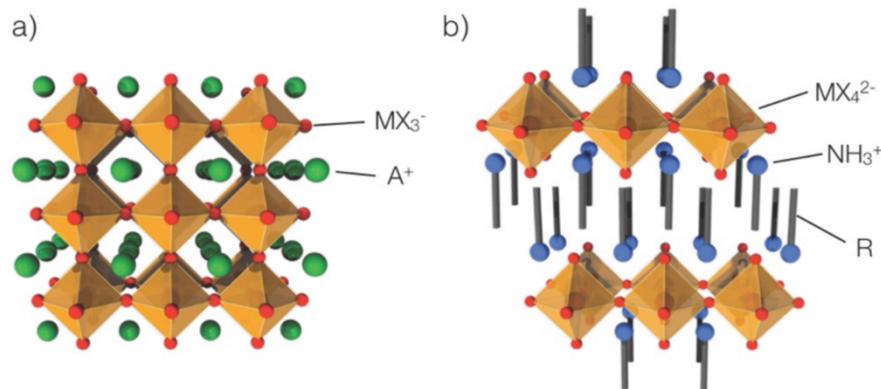


Figura 1. Representación esquemática de una (a) una perovskita tridimensional y (b) una perovskita bidimensional. R representa un grupo orgánico,  $A^+$  es un catión orgánico pequeño (e.g.  $CH_3NH_3^+$ ) o inorgánico (e.g.  $Cs^+$ ), M es un metal divalente y X es un halogenuro ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ).

En este contexto, hemos desarrollado nuevos materiales para aplicaciones en captura y separación de gases y para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos (celdas solares). A continuación se describen ambos campos.

### Captura y separación de gases

Para estas aplicaciones, hemos desarrollado una familia de perovskitas híbridas que contienen fragmentos orgánicos insaturados (alquenos y alquinos). Es así que hemos demostrado que estos materiales pueden absorber, reversible e irreversiblemente, yodo elemental, capturándolo dentro del material mediante procesos de quimisorción. Adicionalmente, dependiendo del tipo de materiales, podemos modular la afinidad por yodo y hacer materiales que liberen paulatinamente dicho compuesto.<sup>[3]</sup>

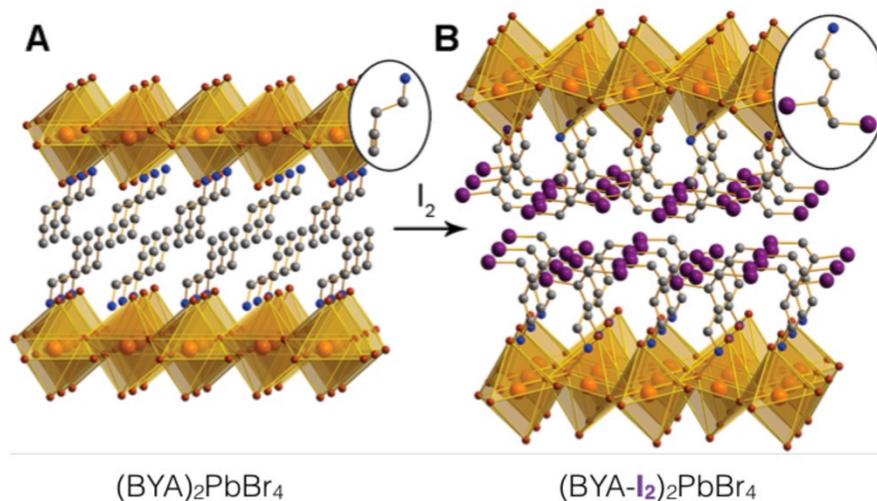


Figura 2. Estructuras cristalinas de a)  $(\text{BYA})_2[\text{PbBr}_4]$  y b) su producto de reacción con yodo:  $(\text{BYA-I}_2)_2[\text{PbBr}_4]$ . BYA = 3-butin-amonio,  $\text{BYA-I}_2$  = 3-buten-3,4-diodo-amonio. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos con fines de claridad. Pb naranja, I morado, Br café, N azul y C gris.<sup>[3]</sup>

Adicionalmente demostramos que estos materiales confieren una estabilidad térmica y química superior a la de los componentes aislados, por lo que son buenos candidatos para la captura de yodo radioactivo e impurezas de yodo en general.

De manera similar, hemos demostrado que estos materiales pueden reaccionar con bromo y cloro en fase gaseosa (Figura 3). Esta reactividad permite capturar estos halógenos y hacer separaciones entre ellos.<sup>[4]</sup>

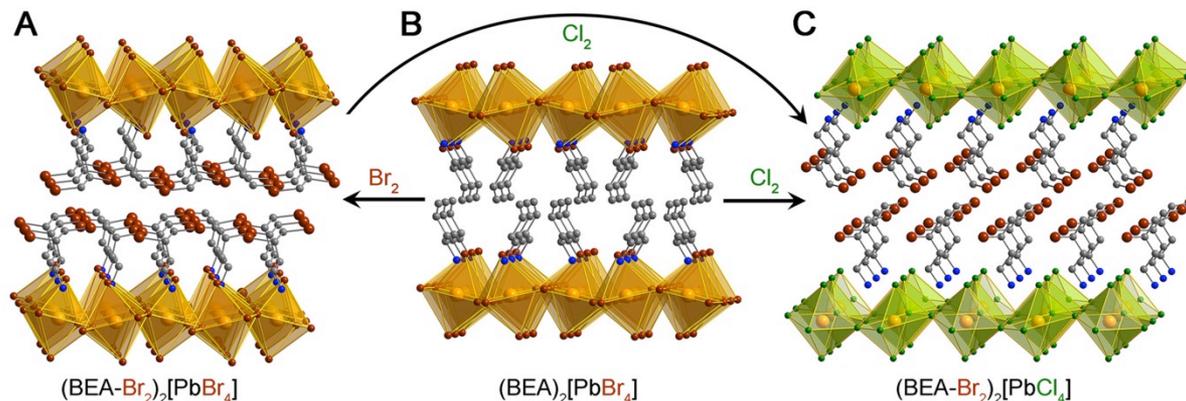


Figura 3. Reactividad de  $(\text{BEA})_2[\text{PbBr}_4]$  con bromo y cloro. Estructuras cristalinas de a)  $(\text{BEA-Br}_2)_2[\text{PbBr}_4]$ , b)  $(\text{BEA})_2[\text{PbBr}_4]$  y c)  $(\text{BEA-Br}_2)_2[\text{PbCl}_4]$ . BEA = 3-buten-amonio,  $\text{BEA-Br}_2$  = 3-butan-3,4-dibromo-amonio. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos con fines de claridad. Pb naranja, I morado, Br café, Cl verde, N azul y C gris.

## Materiales fotovoltaicos

En los últimos dos años, las perovskitas híbridas tridimensionales,  $(\text{MA})\text{MX}_3$  (donde MA = metilamonio; M = Sn, Pb; y X = Cl, Br, I), han sido intensamente estudiadas como materiales para celdas solares pues han superado en un tiempo récord el 20 % de eficiencia en conversión energética. Sin embargo, éstas presentan diversos problemas que necesitan ser solucionados antes de su posible implementación a nivel industrial y comercial.<sup>[5]</sup> Uno de los principales problemas a solucionar es la falta de estabilidad de estos materiales a condiciones del medio ambiente, en particular, su poca resistencia a la humedad.

Con esto en mente hemos desarrollado un nuevo material,  $(\text{PEA})_2(\text{MA})_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$ . PEA = fenetil-amonio, MA = metil-amonio (figura 1A), con las características necesarias para funcionar como absorbente en una celda solar y al mismo tiempo tener una mayor resistencia a la humedad (Figura 4).<sup>[6]</sup>

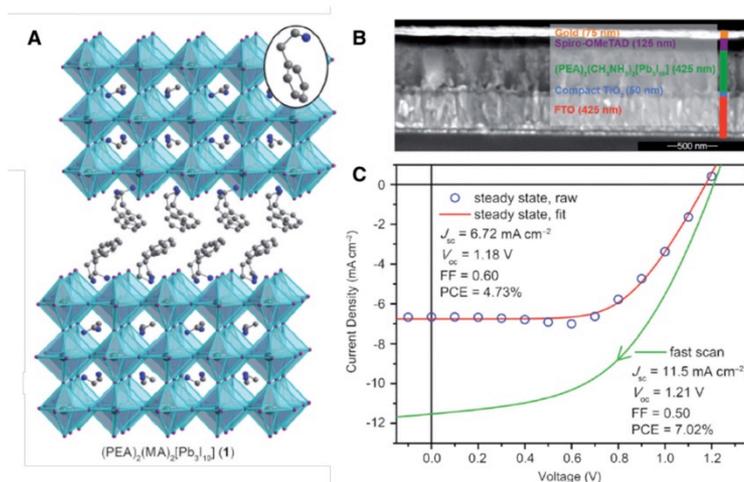


Figura 4. A) Estructura cristalina de  $(\text{PEA})_2(\text{MA})_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$ . PEA = fenetil-amonio, MA = metil-amonio. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos con fines de claridad. Pb azul, I morado, N azul y C gris. B) Micrografía de barrido electrónico de un dispositivo en una configuración plana, usando  $(\text{PEA})_2(\text{MA})_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$  como el absorbente. C) Curvas de corriente-voltaje para un dispositivo como el mostrado en (A).<sup>[6]</sup>

Los dispositivos hechos con  $(\text{PEA})_2(\text{MA})_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$  como absorbente mostraron un buen funcionamiento con una eficiencia de conversión del 4.73 % y adicionalmente mostraron ser mucho más estables a la humedad, pues en comparación con  $(\text{MA})[\text{PbI}_3]$ , que es el material más utilizado,  $(\text{PEA})_2(\text{MA})_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$  no fue afectado aún cuando fue expuesto por 46 días a una humedad relativa del 52%, mientras  $(\text{MA})[\text{PbI}_3]$  se descompuso casi totalmente en las mismas condiciones.<sup>[6]</sup>

En conclusión, hemos demostrado que los materiales híbridos de tipo perovskita tiene un gran potencial en diversos tipos de aplicaciones. En un futuro, optimizaremos los sistemas antes descritos y expandiremos las aplicaciones de estos materiales.

- [1] a) D. B. Mitzi, K. Chondroudis, C. R. Kagan, *IBM J. Res. Dev.*, **45**, **2001**, 29-45; b) G. Ferey, *Chem. Soc. Rev.*, **37**, **2007**, 191-214; c) G. Ferey, *Chem. Mater.*, **13**, **2001**, 3084-3098.
- [2] D. B. Mitzi, S. Wang, C. A. Feild, C. A. Chess, A. M. Guloy, *Science*, **267**, **1995**, 1473-1476.
- [3] D. Solis-Ibarra, H. I. Karunadasa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, **2014**, 1039-1042.
- [4] D. Solis-Ibarra; I. C. Smith; H. I. Karunadasa; *manuscrito enviado*.
- [5] a) S. D. Stranks, P. K. Nayak, W. Zhang, T. Stergiopoulos, H. J. Snaith, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, **2015**, 3240-3248; b) D. T. Moore, H. Sai, K. W. Tan, D.-M. Smilgies, W. Zhang, H. J. Snaith, U. Wiesner, L. A. Estroff, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, DOI: 10.1021/ja512117e.
- [6] I. C. Smith, E. T. Hoke, D. Solis-Ibarra, M. D. McGehee, H. I. Karunadasa, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **53**, **2014**, 11232-11235.

## Aplicación de arreglos de nanoalambres en dispositivos de micro-ondas

Joaquín De La Torre Medina

La búsqueda de nuevos métodos de síntesis para producir nano-objetos que provean control sobre características estructurales, geométricas y magnéticas específicas representa uno de los principales tópicos de interés en nanociencias. Particularmente, los arreglos de nanoalambres ferromagnéticos son sistemas que han recibido un particular interés por parte de la comunidad científica debido a su geometría y sus propiedades magnéticas, los cuales son adecuados para aplicaciones potenciales en espintrónica, dispositivos planos para micro-ondas, emisión de campo, sensores de gas y pH y en grabado magnético perpendicular de alta densidad. Los arreglos de nanoalambres embebidos en membranas nanoporosas como el que se muestra en el diagrama de la Figura 1, son interesantes para el desarrollo de dispositivos novedosos orientados a las tecnologías de prueba y medición, así como a las telecomunicaciones. Estos sistemas representan una alternativa interesante debido a sus frecuencias de operación altas, su geometría plana y tamaño reducido en comparación con dispositivos convencionales y robustos basados en ferritas. Los dispositivos basados en arreglos de nanoalambres como circuladores, aisladores y desfases han sido el objeto de estudios recientes, en los cuales se ha aprovechado el efecto girotrópico de la magnetización y el crecimiento selectivo de nanoalambres en zonas específicas.

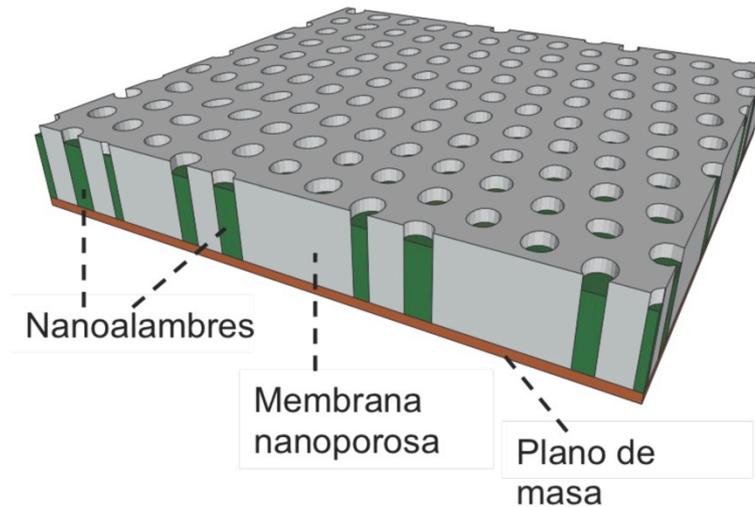


Figura 1. Diagrama de un arreglo de nanoalambres embebido en una membrana nanoporosa.

Particularmente, el control estructural en 3D en un arreglo de nanoalambres embebido en un dispositivo plano en geometría de línea de transmisión para la absorción de señales micro-ondas (ver el diagrama de la Figura 2), induce un efecto de no-reciprocidad de la señal transmitida en los sentidos de “ida y vuelta” a lo largo de la línea de transmisión. La operación no-recíproca de este tipo de dispositivos se basa en la acumulación de campo en uno de los bordes a lo largo de la línea de transmisión. Por consiguiente se requiere tener un control de parámetros geométricos como el área superficial del arreglo, la altura y empaquetamiento de los nanoalambres, así como de propiedades magnéticas como la anisotropía magnética y la interacción dipolar entre nanoalambres.

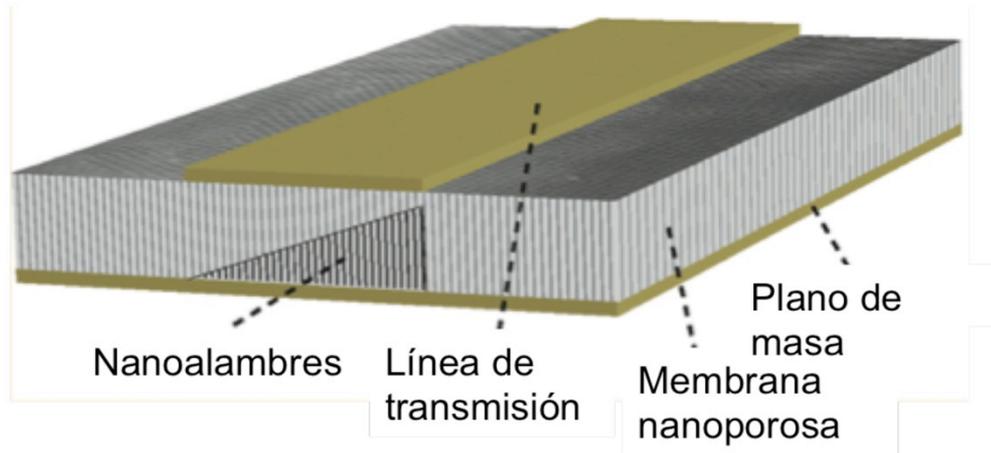


Figura 2. Diagrama de una línea de transmisión no-recíproca basada en una membrana nanoporosa conteniendo un arreglo de nanoalambres con perfil continuo de gradiente de altura.

El desafío que representa fabricar estos sistemas mediante el uso de técnicas versátiles y de bajo costo que permitan obtener un control en la nano-escala, ha llevado al desarrollo de técnicas basadas en experimentos adaptados de electrodeposición y “dip-coating”. Esto representa una solución adecuada para definir un crecimiento controlado de nanoalambres en regiones específicas y así inducir una propagación no-recíproca de señales micro-ondas de manera controlada. El comportamiento no-recíproco resulta en la presencia de una aislación y un desfase diferencial diferentes de cero, los cuales corresponden a las diferencias de las componentes reales e imaginarias de las señales micro-ondas medidas en los sentidos de “ida y vuelta”. Este efecto puede ser aprovechado por ejemplo para controlar flujo de energía, aislar eléctricamente componentes de sistemas de telecomunicaciones de alta frecuencia y para manipular señales en arreglos de antenas puestas en fase. Específicamente, recientemente se ha demostrado en la Unidad Morelia del IIM que la topología del arreglo de nanoalambres definida como un perfil continuo de gradiente de altura, no necesariamente lineal, influye drásticamente en las propiedades no-recíprocas como la aislación y el desfase diferencial.

Por otra parte, entre la amplia gama de dispositivos de micro-ondas que son ampliamente utilizados en el mismo tipo de aplicaciones tecnológicas que los mencionados anteriormente, se encuentran los filtros recíprocos que permiten seleccionar bandas de frecuencia en donde las señales micro-ondas son transmitidas completamente o parcialmente. Específicamente, estos filtros son: los filtros de paso bajo, de paso alto, de banda prohibida y de banda de paso. Por consiguiente, desarrollar sistemas de tamaño reducido, operando a altas frecuencias y que incorporen las funcionalidades de los cuatro tipos de filtros mencionados en un mismo dispositivo, es de un interés fundamental. Cabe mencionar que este problema se encuentra entre los objetivos de la investigación científica llevada a cabo en la Unidad Morelia del IIM, orientada al desarrollo de sistemas miniaturizados y sustentables energéticamente. Como alternativa, se ha desarrollado el concepto de dispositivos de micro-ondas configurables bajo campo magnético y basados en partículas magnéticas bi-estables. Este tipo de sistema tiene el potencial de permitir reconfigurar sus propiedades magnéticas y de absorción de micro-ondas mediante el ciclado en campo y la configuración magnética. Finalmente, las propiedades y características descritas hacen de los arreglos de nanoalambres bastante atractivos para el desarrollo de dispositivos de micro-ondas planos, compactos y multifuncionales a altas frecuencias.

## Desarrollo de nuevos materiales poliméricos a partir de materias primas renovables

Joel Vargas Ortega

La naturaleza ofrece un gran potencial sintético para desarrollar nuevos métodos que permitan incorporar fuentes renovables en los materiales poliméricos generando así nuevos productos para el consumidor ambientalmente más amigables. Los aceites vegetales como el de linaza, el nuevo aceite de colza (canola), el aceite de ricino y el aceite de semilla de palma, por mencionar algunos, son materia prima renovable para la ciencia polimérica y están constituidos principalmente por triglicéridos con composiciones variables de ácidos grasos. Un desarrollo reciente muy interesante en términos de la composición de ácidos grasos en aceites vegetales es el aceite de girasol de alto oleico con concentraciones de ácido oleico de hasta el 93%. Asimismo, el aceite de las umbelíferas, específicamente la semilla de cilantro, puede contener hasta un 90% de concentración de ácido petroselinico, un isómero del ácido oleico. Tales aceites vegetales son ideales como fuentes renovables para la síntesis de monómeros y polímeros debido a que pueden ser considerados como químicos con una pureza técnica y pueden ser utilizados para las transformaciones químicas sin la necesidad de consumir tiempo y energía en procesos de purificación.

Los materiales poliméricos renovables sintetizados a partir de productos vegetales exhiben propiedades térmicas y mecánicas comparables a aquellas de los hules comercialmente disponibles y de los plásticos convencionales así que pueden reemplazar a los polímeros basados en el petróleo en muchas aplicaciones, por ejemplo, en la tecnología de membranas poliméricas. Esta tecnología puede ser empleada eficazmente en la recuperación de subproductos gaseosos generados en algunos procesos productivos del sector energético, principalmente del petrolero, promoviendo así la eficiencia energética y reduciendo las pérdidas económicas al evitar la combustión y venteo de gases de alto valor económico a la atmósfera. Por otra parte, mediante la modificación sistemática de la estructura química en los polímeros renovables pueden ser obtenidos polielectrolitos, materiales con propiedades excepcionales que permiten su aplicación como membranas de intercambio protónico (PEM: Proton Exchange Membrane) en celdas de combustible. La celda de combustible es un dispositivo electroquímico que transforma continuamente la energía química de un combustible en electricidad. Esta tecnología para energía alternativa es silenciosa, eficiente, limpia y no produce ningún tipo de contaminación durante su operación. Los únicos subproductos son agua (con la suficiente pureza para ser utilizada como potable) y calor (el cual puede ser utilizado para calentar fluidos).

En este sentido, en la Unidad Morelia del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM se llevan a cabo investigaciones que permitan incorporar fuentes naturales, tales como derivados de aceites vegetales, en la obtención de nuevos polielectrolitos para celdas de combustible tipo PEM (Figura 1 y 2). Se estudia, por lo tanto, la generación de rutas más sustentables para la obtención de materiales poliméricos nuevos, o ya conocidos, a partir de materias primas renovables con aplicaciones en la tecnología de membranas con el propósito de disminuir el desperdicio, la contaminación, el alto consumo energético y muchas otras preocupaciones ambientales de nuestra sociedad. Para ello, se cuenta con el financiamiento del proyecto de investigación No. 239947 SEP-CONACYT Ciencia Básica 2014 y del proyecto No. IA102115 DGAPA-UNAM-PAPIIT-Convocatoria 2015.

En este grupo de investigación colaboran, el Dr. Mikhail A. Tlenkopatchev del IIM-UNAM; el Dr. Rubén Gaviño del IQ-UNAM, la Dra. Arlette A. Santiago y el Dr. Salomón Vázquez Ramiro de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH); el Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega del Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY); el Dr. Juan Manuel Sierra y el Dr. Mohamed Abatal de la Universidad Autónoma del Carmen (UNACAR); y la Dra. María del Mar López del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP-España).

Actualmente, dentro de esta investigación están realizando sus tesis de licenciatura las alumnas Ivette Aranda Suárez y Yuliveth Hernández García de la Facultad de Ingeniería Química de la UMSNH. En breve se espera la incorporación de dos estudiantes de maestría.

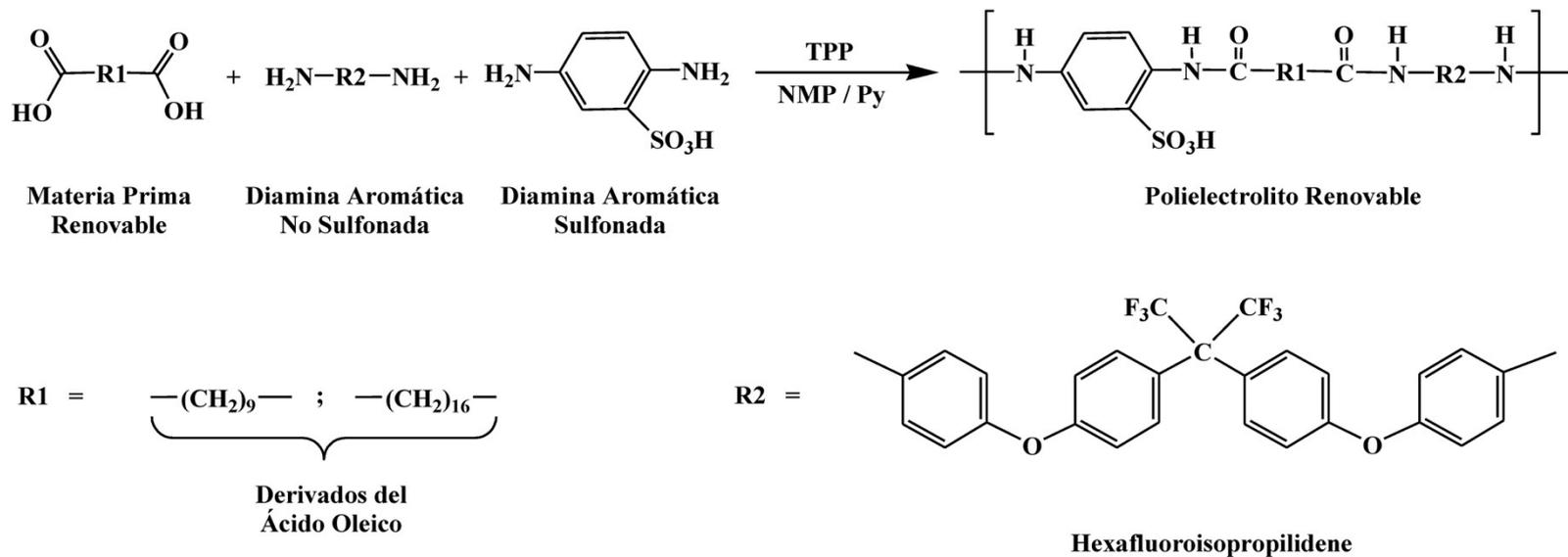


Figura 1. Síntesis de poliamidas iónicas a partir de derivados de materias primas renovables.

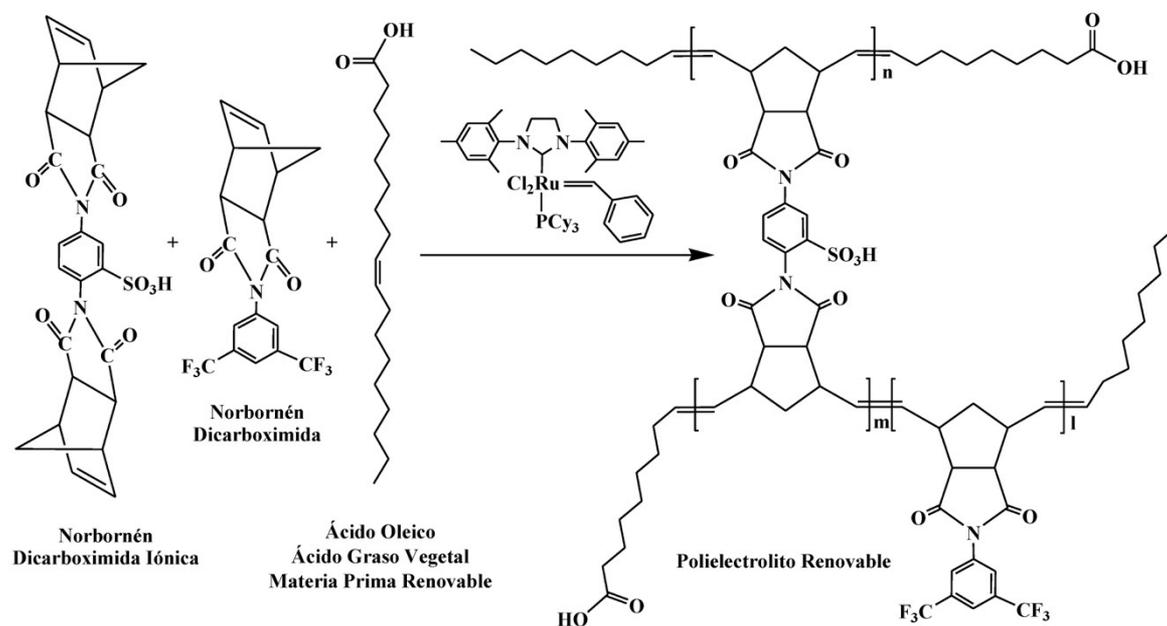


Figura 2. Síntesis de polinorbornén dicarboximida iónica entrecruzada a partir de la ROMP de cicloolefinas y un ácido graso de aceite vegetal renovable.

# ALEACIONES BASE COBALTO COMO BIOMATERIAL

JULIO ALBERTO JUAREZ ISLAS

## Introducción

La investigación en el campo de las aleaciones base-Co para aplicaciones en el campo de los biomateriales, se inicia con una colaboración con el Instituto Nacional de Cardiología, en donde se requería la fabricación de aleaciones de cobalto por métodos novedosos de solidificación, con el propósito de mejorar sus propiedades mecánicas y de corrosión, sin la adición del elemento níquel, ya que se ha identificado que este elemento es tóxico, causando alergias a pacientes.

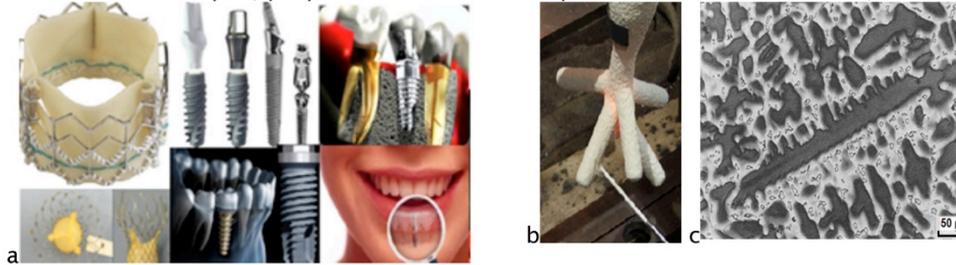
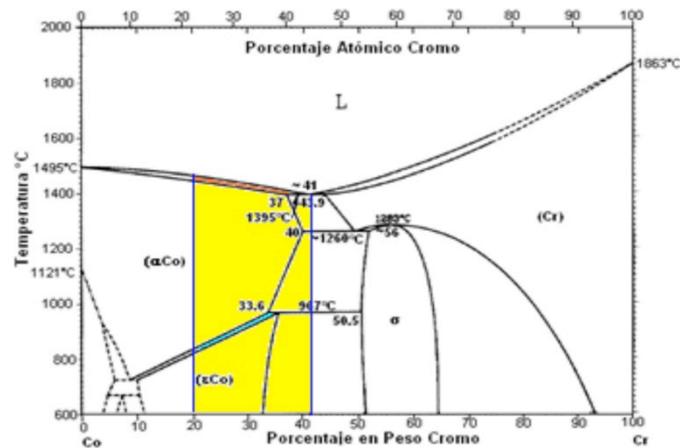


Fig. 1 a) Biomateriales, b) método de la cera perdida, c) microestructura de colada del proceso de solidificación de la cera perdida  
La meta a alcanzar es la de obtener mediante procesos de solidificación y tratamientos térmicos una elongación mayor que las de la familia ASTM F75 y libre de níquel, como se muestra en la tabla 1.

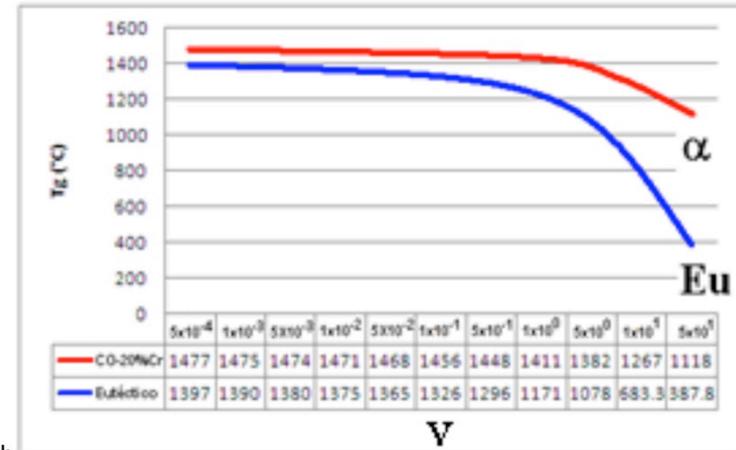
Tabla 1

PROPIEDADES MECANICAS DE ALEACIONES Co-Cr y Co-Ni				
Process description	$\sigma_{yield}$ (MPa)	$\sigma_{ult}$ (MPa)	% elong	$\sigma_{fatigue}$ ( $10^7$ )
<b>CoCrMo alloys</b>				
F 75 – cast + solution annealed	450–530	655–890	11–17	207–310
F 75 – cast + porous-coated	~490	~735	~11	150–207
F 799 – forged (low C)	875–995	1320–1450	19–26	670–800
F 799 – forged (low C)	~410	~815	~33	–
F 799 – forged (high C)	~1175	~1510	~10	–
F 799 – forged (high C)	600–840	1030–1280	~18	~240
P/M D-S (as-forged)	840	1280	–	690–895
<b>Co-Ni Alloy (MP35N) – F 562</b>				
Annealed (1050°C)	300	800	40	340
Cold-worked (50% red in area)	650	1000	20	435
Cold-worked + aged	1900	2050	10	405
<b>Other Co Alloys</b>				
F 1058 c-w + aged (wire)	1240–1450	1860–2275	–	–
F 563 c-w + aged	827–1172	1000–1310	12–18	–

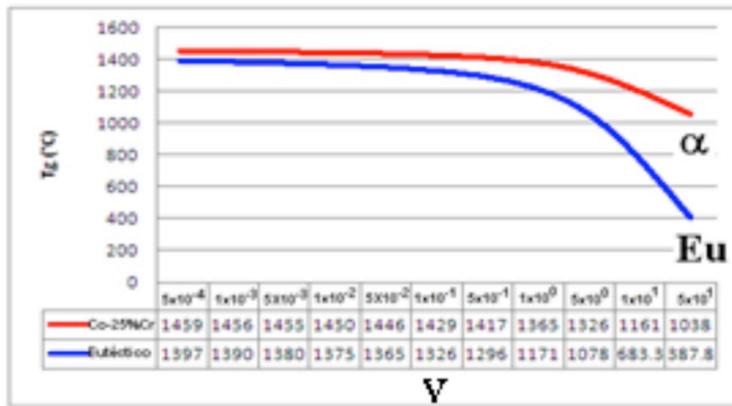
Por lo que la investigación se inicia con el modelado matemático del proceso de solidificación del sistema Co-Cr en el rango de composición de la solución sólida  $\alpha$ -Co hasta la composición eutéctica (ver figura 2). Primeramente, se lleva a cabo el modelado del crecimiento competitivo de las fases anteriormente mencionadas, ya que es posible predecir la microestructura durante la solidificación de las aleaciones Co-Cr en función de la velocidad de avance de la interfase sólido/líquido. Durante la solidificación, el crecimiento dendrítico se predice de acuerdo a:  $\Delta T_{G,d} = T_L - [2\pi^2 \Gamma m_L (k-1) C_0 / D_L]^{1/2} (V)^{1/2}$ . Esta ecuación se aplica tanto para el crecimiento dendrítico equiaxiado como columnar y se utiliza para determinar la temperatura crítica de los constituyentes que compiten entre sí. La temperatura de crecimiento eutéctico, se predice y se determina experimentalmente de acuerdo a:  $T_{G, Eu} = T_{Eu} - (319.14 \text{ K s}^{-1/2} / \text{m}^{-1/2}) V^{1/2}$ , donde  $k = C_S / C_L = 0.90$ ,  $m_L = -2.32 \text{ K/wt\%}$ ,  $D_{LCo-Cr} = 3.1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $\Gamma = 6.0 \times 10^{-7} \text{ K m}$ .



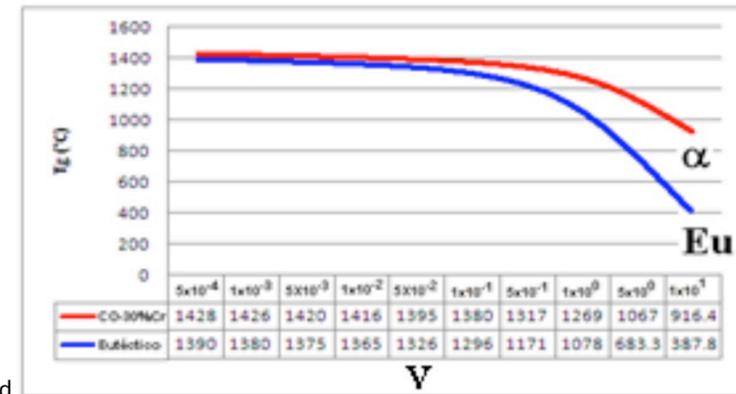
a



b



c



d

Fig. 2 a) Diagrama de fases Co-Cr, b)  $T_g$  vs V para Co-20% en peso Cr, c)  $T_g$  vs V para Co-25% en peso Cr, d)  $T_g$  vs V para Co-30% en peso Cr.

Y posteriormente se simula el crecimiento dendrítico de las aleaciones Co-Cr, utilizando un modelo matemático que describa el crecimiento direccional de dendritas y que pueda ser generalizado para cualquier tipo de aleación que tenga un proceso de solidificación forzada; dicho modelo incluye las velocidades de crecimiento en el intervalo de superenfriamiento constitucional al de estabilidad absoluta (Fig. 3).

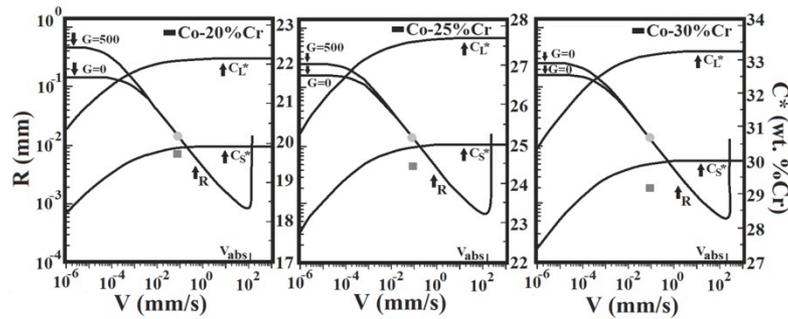


Fig. 3 Radio dendrítico y concentración de soluto en el líquida en función de avance de la interfase sólido/líquido para aleaciones base cobalto con contenidos de 20, 25 y 30 % en peso de cromo.

**Procedimiento Experimental.**

La obtención de aleaciones Co-Cr, se lleva a cabo en un horno de inducción al vacío, en crisoles de alúmina y colada en moldes en forma de V dentro de la cámara del horno, como se muestra en la figura 4.



Fig. 4 Fabricación de las aleaciones Co-Cr en horno de inducción y solidificada en molde de cobre.

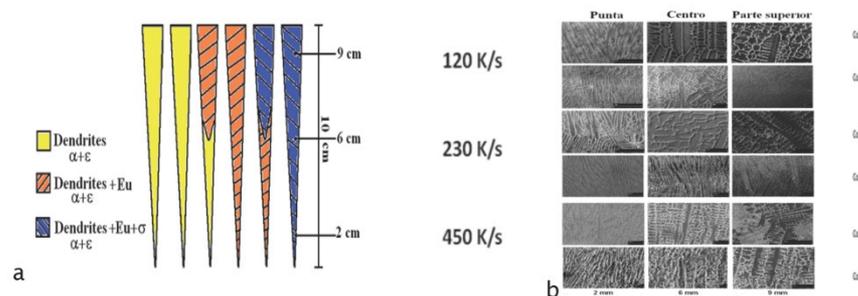


Fig. 5 a) Mapa de microestructuras y b) microestructuras observadas después de su solidificación en moldes en forma de V.

**Resultados y discusión**

La figura 5 muestra el mapa de microestructuras y estructuras obtenidas después de la solidificación de las aleaciones Co-Cr en moldes de cobre en forma de V. Los resultados obtenidos concuerdan con las predicciones, obteniéndose en el rango de 20 a 30% en peso de Cr estructuras dedriditas monofásicas, libres de segregación interdendrítica y con un contenido de precipitados  $<1 \times 10^{-3}$ . Con respecto a los efectos de la solidificación rápida sobre las aleaciones Co-Cr, se

observaron efectos microestructurales como lo es el refinamiento del brazo dendrítico y efectos constitucionales, como lo fue la extensión de la solución sólida a concentraciones eutécticas.

La figura 6 muestra la microestructura de la aleación Co-20% en peso de Cr, en la condición de colada, en donde se observa un fenómeno no reportado, el cual corresponde a la generación de una cantidad importante de fallas de apilamiento las cuales sirven como puntos de enucleación y crecimiento de la fase hcp  $\epsilon$ -Co, la cual es la microestructura que da mejores propiedades de elongación.

Con respecto al efecto de los elementos en la transformación de la fase  $\alpha$ -Co a la fase  $\epsilon$ -Co, se tiene que en la cinética de transformación, las adiciones de Cr y Mo tienden a estabilizar la estructura  $\epsilon$ -Co mediante la disminución de las falla de apilamiento de la red cristalina. Estas fallas de apilamiento son los sitios de transformación de la fase  $\alpha$ -Co a  $\epsilon$ -Co, el Ni es adicionado (5 a 15%) para estabilizar la fase  $\alpha$ -Co y mejorar su ductilidad y trabajado mecánico, sin embargo, este elemento se ha desechado como elemento en Biomateriales debido a su reacciones alérgicas en pacientes.

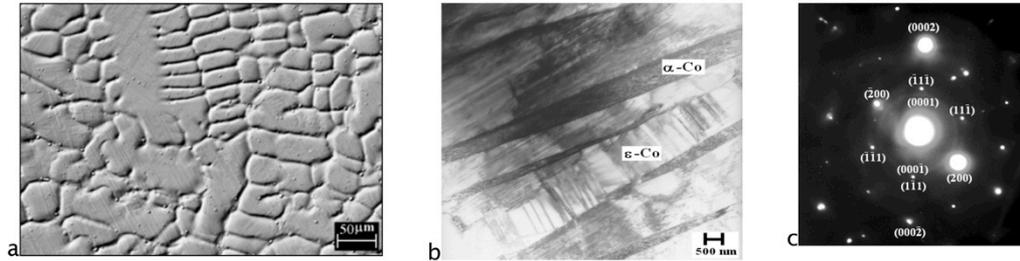


Fig. 6 Microestructura de colada Co-20% en peso de Cr.

Con el propósito de incrementar su propiedad mecánica, en especial su valor de ductilidad, se aplico un tratamiento térmico a 750°C por 60 segundos, ya que la transformación de la fase  $\alpha$ -Co a  $\epsilon$ -Co puede ser inducida por deformación plástica o por tratamiento térmico. El mecanismo involucrado en la transformación de la fase  $\epsilon$ -Co ha sido relacionado a la reducción de la energía de la falla de apilamiento lo cual promueve la formación de dislocaciones parciales de Shockley.

La figura 7 muestra la curva tensión-deformación para la aleación Co-20 % en peso de cromo en la condición de colada y con tratamiento térmico (750 °C, 60 min), en donde se obtienen valores de Y.S = 270 MPa, UTS = 362 MPa y El=4.52 % para la aleación en la condición de colada (fig. 7a), la fractura que se observa es frágil e intergranular, mientras que en la condición de recocido se obtienen calores de Y.S = 350 MPa, UTS = 685 MPa, El=30 % y se observa una fractura dúctil. Como se puede observar, se obtiene un importante incremento en el valor de elongación pasando de un valor de 4.52 en la condición de colada a un valor de 30 con tratamiento térmico y lo más importante es que no se le adiciono níquel para incrementar este valor de elongación.

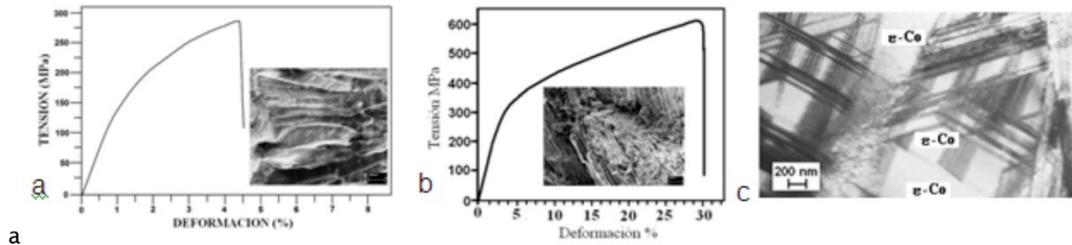


Fig. 7 Curva Tensión-deformación a) en la condición de colada. Y.S=270 MPa, UTS=362 MPa, El=4.52 % y fractura frágil intergranular, b) en la condición de recocidos=350 MPa, UTS=685 MPa, El=30 % y fractura dúctil, c) microestructura después de su tratamiento térmico.

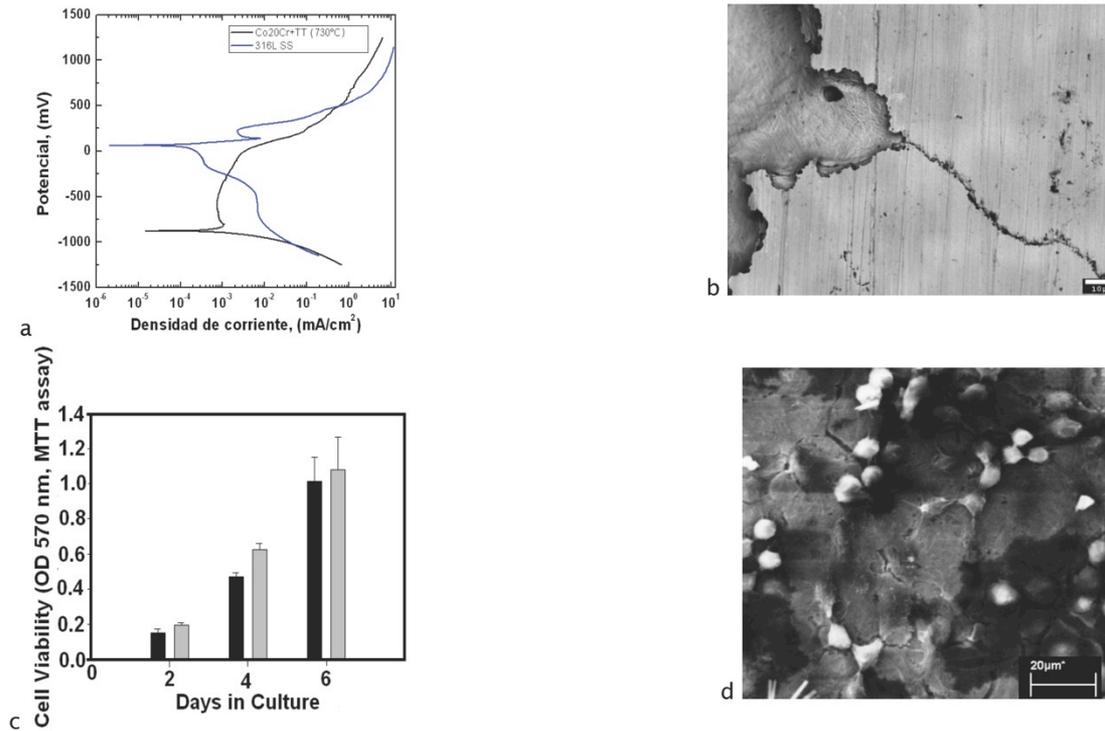


Fig. 8 a) Curva de polarización para la aleación Co-20%Cr en la condición de colada y recocida, b) superficie después de la prueba de corrosión, c) Viabilidad celular en función del tiempo, d) crecimiento de células osteoblastos.

La figura 8 muestra la curva de polarización para la aleación Co-20 % en peso de Cr, Fig. 8 a) Curva de polarización para la aleación Co-20%Cr en la condición de colada y recocida, en donde se cuantifica una velocidad de corrosión de  $V_c=9 \times 10^{-4}$  mm/año en la condición de recocido y se confirma su biocompatibilidad.

### Conclusiones

Se obtiene la ruta experimental para la obtención de aleaciones Co-Cr, las cuales presentan después de su tratamiento térmico una microestructura de fase  $\epsilon$ -Co con un valor de elongación de 30%, un valor de corrosión de  $9 \times 10^{-4}$  mm/año y una respuesta positiva a su biocompatibilidad, por lo que pueden ser utilizadas como biomaterial.

### Bibliografía representativa

1. R. Kaiser, K. Williamson, C. O'Brien, D. J. Browne. Effects of Section Size, Surface Cooling Conditions, and Crucible Material on Microstructure and As-Cast Properties of Investment Cast Co-Cr Biomedical Alloy. Metallurgical and Materials Transactions A Vol. 44A, (2013) pp. 5333-5342.
2. A. Bogno, H. Nguyen-Thi, G. Reinhart. Growth and interaction of dendritic equiaxed grains: In situ characterization by synchrotron X-ray radiography. Acta Mater, 61 (2013) 1303-1315.
3. K. Kishinawa, H. Honjo, H. Sakaguchi. Scale-invariant competitive growth of side branches in a dendritic crystal. Phys Rev E, (2008), 77
4. S. Youssef, Al Jabbari, Physico-mechanical properties and prosthodontic applications of Co-Cr dental alloys: A review of the literature. J Adv Prosthodont. 6(2) (2014) 138-145.

## Materiales cerámicos piezoeléctricos y fotocatalíticos

Rigoberto López Juárez

En la actualidad se están estudiando de manera intensiva materiales piezoeléctricos libres de plomo, esto debido a la necesidad de reemplazar los materiales piezoeléctricos que contienen plomo ( $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  - PZT). Estos materiales con plomo se producen industrialmente en grandes cantidades para satisfacer la demanda de la industria electrónica, ya que estos materiales tienen aplicaciones como actuadores, sensores, filtros electromagnéticos, etc. Durante el procesamiento, el óxido de plomo se evapora y produce problemas de contaminación. El plomo es un elemento muy tóxico que puede producir cáncer y otros problemas de salud.

Por otro lado, para la producción de hidrógeno de manera limpia, se han propuesto varios materiales, entre los que destacan, algunos niobatos y tantalatos con estructura perovskita. El que ha dado mejores resultados es el tantalato de sodio dopado con lantano.

Pareciera que hay poca o nula relación entre estos dos tipos de materiales para aplicaciones distintas, sin embargo, en la síntesis y varias de sus propiedades, están relacionados íntimamente. La estructura perovskita confiere la ferroelectricidad a los materiales piezoeléctricos, mientras que a los fotocatalíticos los afecta en su ancho de banda.

En relación con la búsqueda de materiales sustitutos del PZT, se han estudiado varias soluciones sólidas de  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNT),  $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  (BT) y  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  (KNN). De estos materiales, el KNN con adiciones de tantalato, litio y antimonio ha dado buenos resultados. En particular se están estudiando materiales derivados del KNN con adiciones de litio, antimonio, bario y circonio, así como la relación composición-estructura-propiedades.

Las composiciones propuestas se han sintetizado mediante el método en estado sólido a partir de los carbonatos y óxidos de los elementos deseados. Los resultados hasta ahora obtenidos en estas composiciones han sido lo suficientemente altos como para poder sustituir al PZT en varias de sus aplicaciones. El valor de  $d_{33}$  medido ha rondado los 400 pC/N que son valores comunes en composiciones de PZT suaves, y superiores a otras composiciones libres de plomo (como se muestra en la tabla I) [1-4]. Sin embargo aún pueden mejorar modificando las composiciones hasta ahora estudiadas, y esto se está llevando a cabo.

<b>KNLN<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>-BZ</b> (mol%)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\epsilon_{33}^T$	$\tan(\delta)$	$-g_{31}$ (10 <sup>-3</sup> Vm/N)	$Q_m$	$k_p$	$d_{33}$ (pC/N)	$-d_{31}$ (pC/N)
<b>0.00</b>	4.47	1110	0.030	10.5	65	0.47	237	103
<b>0.05</b>	4.54	1582	0.033	8.7	87	0.46	289	125
<b>0.06</b>	4.59	1957	0.040	9.5	53	0.52	313	160
<b>0.07</b>	4.52	2565	0.031	7.5	42	<b>0.48</b>	<b>398</b>	<b>175</b>
<b>0.08</b>	4.56	2785	0.034	6.2	40	0.43	343	155
<b>Pz27<sup>[1]</sup></b>	---	1800	0.017	11	80	0.58	425	170

Tabla I. Densidad, propiedades eléctricas y electromecánicas de materiales  $\text{KNLN}_{1-x}\text{Sb}_x\text{-BZ}$ .

El mejoramiento de las propiedades en estos materiales, se debe principalmente a la coexistencia de fases rombohedral-tetragonal a temperatura ambiente. La coexistencia de fases permite que la polarización pueda orientarse en más direcciones que si se tuviera una sola fase, mejorando así las propiedades. Respecto de los materiales fotocatalíticos se han preparado niobato de sodio ( $\text{NaNbO}_3$ ) y tantalato de sodio ( $\text{NaTaO}_3$ ) mediante estado sólido e hidrotermal. Estos dos métodos permiten obtener materiales con tamaños de cristal muy distintos, y de esta manera se pueden modificar de manera muy importante las propiedades fotocatalíticas. Básicamente, la actividad fotocatalítica está relacionada con el área superficial, cristalinidad y la cantidad de defectos en los materiales. Mediante el método de estado sólido, se obtienen muestras muy cristalinas, pero con baja área superficial. Por otro lado, el método hidrotermal, permite disminuir el tamaño promedio de cristal, al mismo tiempo que la cristalinidad de los polvos obtenidos es alta. Actualmente se están evaluando las propiedades fotocatalíticas de estos dos sistemas para determinar la influencia del método de síntesis sobre estas propiedades. En resumen, los materiales piezoeléctricos y fotocatalíticos con estructura perovskita han mostrado buenas propiedades, las cuales están relacionadas íntimamente a la estructura cristalina de los materiales estudiados.

## Referencias

- [1] Ferroperm Piezoceramics. "High Quality Components and Materials for Electronic Industry". Website: [www.ferroperm-piezo.com](http://www.ferroperm-piezo.com)
- [2] Feng, S., Xiao, D., Wu, J., Xiao, M., J. Zhu, J. *Lead-free  $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3\text{-Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{ZrO}_3\text{-BaZrO}_3$  ternary system: Microstructure and electrical properties*. Journal of Alloys and Compounds 619 (2015) 560-563.
- [3] Li, F., Xiaon, D., Wu, J., Wang, Z., Liu, C., Zhu, J. *Phase structure and electrical properties of  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-(Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{ZrO}_3$  lead-free ceramics with a sintering aid of ZnO*. Ceramics International 40 (2014) 14601-14605.
- [4] Zhao, P., Zhang, B.P., Tu, R., Goto, T. *High Piezoelectric  $d_{33}$  Coefficient in Li/Ta/Sb-Codoped Lead-Free  $(\text{Na},\text{K})\text{NbO}_3$  Ceramics Sintered at Optimal Temperature*. Journal of the American Ceramic Society 91 (2008) 3078-3081.



## Estabilidad de una capa de fluido que desciende por una pared deformada con conductividad y espesor finitos, calentada o enfriada por abajo.

Luis Antonio Dávalos-Orozco.

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México.

El recubrimiento de superficies se realiza en muchas ocasiones por medio de líquidos, a diferencia de otros medios que usan las instituciones de investigación y la industria.

Cuando se usa un fluido, este se puede distribuir por toda la superficie por medio de la rotación de la pared. Se han hecho cálculos analíticos del problema no lineal (Dávalos-Orozco 2002) para una aproximación del flujo lejos del eje de rotación. Otra posibilidad es que el fluido se deje descender por una pared inclinada o vertical. Se espera que, al final, el espesor de la capa de fluido quede distribuida uniformemente. Otro de los objetivos es que no existan zonas secas donde no haya recubrimiento. De ahí la importancia de estudiar la estabilidad del flujo en diversas condiciones de frontera (ver revisión en Dávalos-Orozco 2013a).

Puede ocurrir que la capa de fluido sea calentada o enfriada por la pared. Si la pared caliente es plana se sabe que la capa de fluido es aun más inestable que en el caso isotérmico. Así, puede suceder que el fluido deje de mojar la pared cuando la inestabilidades termocapilares sean importantes. Para ello se requiere incrementar el gradiente de temperatura creado entre las temperaturas de la pared y la atmósfera que teóricamente se supone como un fluido inviscido. Si la capa de fluido se enfría por la pared plana, se sabe que el flujo puede estabilizarse en condiciones que van de acuerdo a la magnitud de los parámetros del sistema. Si el fluido tiene características distintas a las del fluido Newtoniano (como el agua, etc) se dice que es no Newtoniano. Para fluidos viscoelásticos se ha demostrado que la estabilidad es aún más difícil de obtener.

Esto trae la necesidad de buscar un método por el cual el flujo se pueda estabilizar de modo que el terminado de los recubrimientos quede uniforme después de la solidificación. Entre otros métodos, se ha encontrado que dando un perfil senoidal al lado de la pared en contacto con el fluido es posible estabilizar el flujo en circunstancias particulares. Se encuentra (Dávalos-Orozco 2007, 2008) que cuando la longitud de onda de la deformación de la pared se aproxima a la longitud de onda de las perturbaciones superficiales de la capa de fluido, es posible estabilizar las perturbaciones en el espacio y en el tiempo. A esto se le ha llamado resonancia espacial. Dicha resonancia también se ha encontrado cuando el fluido es viscoelástico y desciende por un pared con deformación senoidal (Dávalos-Orozco 2013b). Se puede decir que la

deformación de la pared trabaja como filtro de las perturbaciones superficiales del fluido.

Se han hecho cálculos no lineales del problema de una capa calentada por la pared con la aproximación de lubricación (Dávalos-Orozco 2013a). Se encontró que, para los gradientes de temperatura investigados, todavía es posible estabilizar mediante resonancia las perturbaciones termocapilares de la superficie libre de la capa de fluido.

La aproximación de lubricación sólo permite usar números de Reynolds  $Re$  pequeños. El  $Re$  es un número adimensional que representa la velocidad del flujo. Además, resulta que el incremento del gradiente de temperatura lleva al sistema con facilidad fuera de los alcances de ésta aproximación. Por ello, es necesario usar números de Marangoni  $Ma$  relativamente pequeños. El  $Ma$  es un número adimensional que representa la variación de la tensión superficial con la temperatura y contiene además el gradiente de temperatura a través de la capa.

Ya se han realizado cálculos no lineales (Dávalos-Orozco 2012) cuando la pared es plana y su espesor y conductividad térmica se toman en cuenta. Se encuentra que los cocientes de espesores  $d$  y de conductividades térmicas  $Q_c$ , de la pared y el fluido, aparecen en la ecuación no lineal como un solo parámetro  $d/Q_c$ . Si este parámetro crece el flujo se puede estabilizar respecto a perturbaciones termocapilares.

Resultados recientes muestran que si el espesor de la pared no se toma en cuenta, la deformación de la pared no aparece en el término termocapilar de la ecuación de evolución de las perturbaciones superficiales (Dávalos-Orozco 2013a). El cálculo numérico de la ecuación de evolución de las perturbaciones superficiales de una capa de fluido calentada por una pared deformada con espesor finito (Dávalos-Orozco 2014) llevo a que la deformación de la pared aparece en el numerador y el denominador del término termocapilar. De esta forma, al tomar las derivadas espaciales correspondientes se tiene la posibilidad de que el parámetro  $d/Q_c$ , que solo aparecía en el denominador en el caso de la pared plana (Dávalos-Orozco 2012), aparezca ahora en el numerador de algunos términos. Esto es importante pues, como se mostrará más adelante, el parámetro  $d/Q_c$  tiene posibilidades de desestabilizar en ciertas condiciones.

Por todo esto, se toma la tarea de investigar (Dávalos-Orozco 2014) el comportamiento de las perturbaciones no lineales en las condiciones de flujo descendente por una pared deformada con espesor y conductividad finita. Se observa que cuando el cociente de espesores es pequeño  $d = 0.11$  y el cociente de conductividades también (entre  $d/Q_c = 0.01$  y  $0.05$ ), se encuentran resultados inesperados.

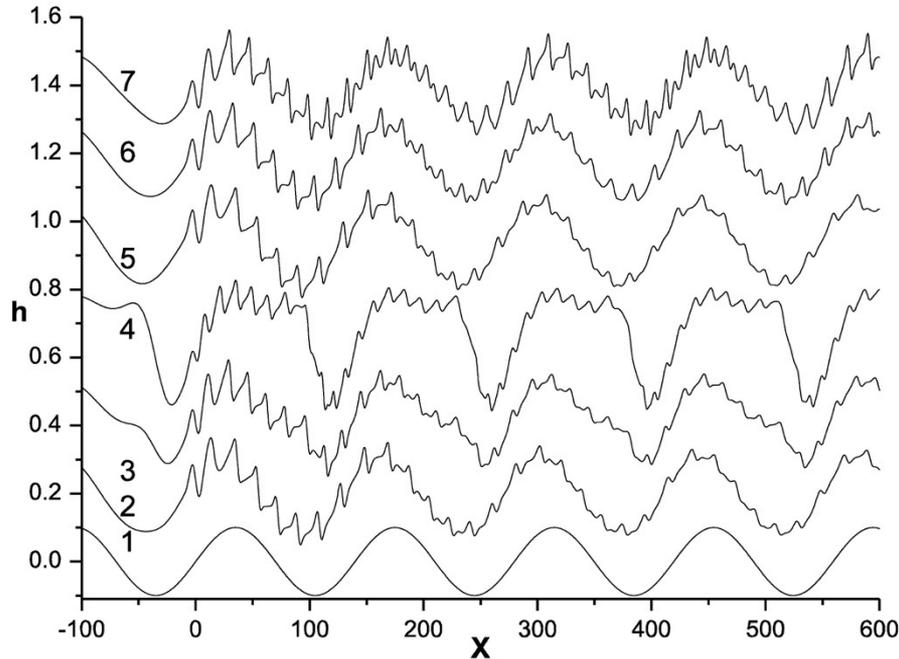


Fig. 1 :  $\omega = 0.5$  y  $Re = 1.391$ ,  $L = 8$ , (1) Pared,  $Q_c = 0.01$ : (2)  $Ma = 10$ , (3)  $Ma = 50$ , (4)  $Ma = 100$ ,  $Q_c = 0.05$ : (5)  $Ma = 10$ , (6)  $Ma = 50$ , (7)  $Ma = 100$ . Notar la respuesta pura desde  $x = -100$  hasta 0.

El número de parámetros es grande por lo que algunos permanecerán fijos en los cálculos. Se fija el número de Prandtl (cociente de la viscosidad cinemática entre la difusividad térmica) en  $Pr = 7$  y el número capilar (que representa la tensión superficial, que además está escalado) en  $S = 1$ . Además, se supone que la pared es vertical, aunque por razones de presentación, las graficas se presentan horizontales. En las Figs. 1 y 2 se fija el número de Biot (que representa el flujo de calor por la superficie libre) en  $Bi = 0.1$ . En la Fig. 1 la frecuencia adimensional de las perturbaciones es  $\omega = 0.5$  y  $Re = 1.391$ . Es importante notar que la parte superior de la pared corresponde a la curva 1. El

límite inferior de la pared es el eje de las abscisas. Las curvas 2, 3 y 4 son para  $Q_c = 0.01$  y las 5, 6 y 7 son para  $Q_c = 0.05$ . Las curvas deberían estar a una distancia 1 del origen del eje vertical, pero por razones de presentación se agrupan como se ve en las figuras. El cociente de la longitud de onda de la pared respecto al de las perturbaciones superficiales es  $L = 8$ , que se encuentra fuera del valor de resonancia. Por ello, las perturbaciones periódicas que se imponen en el origen  $x = 0$  se propagan hacia abajo (hacia la derecha de la figura por ser una pared vertical) sin atenuación alguna. Para  $Q_c = 0.01$  las curvas 2, 3 y 4 tiene un incremento del número de Marangoni de 10, 50 y 100, respectivamente. A la izquierda del origen  $x = 0$  se puede ver la respuesta de la superficie libre del fluido sin perturbaciones. A esta respuesta se le superponen las perturbaciones a la derecha del origen. Es de interés observar que en comparación con lo que sucede con la respuesta de la superficie libre en otras condiciones, aquí la amplitud decrece al incrementar  $Ma$ . Lo mismo se ve en las curvas 5, 6 y 7 de  $Q_c = 0.05$  con  $Ma = 10, 50$  y  $100$ , respectivamente. En otras palabras, contrario a lo esperado, el incremento del gradiente de temperaturas produce una estabilización de la respuesta de la superficie libre a la deformación de la pared. Pero no se estabilizan las perturbaciones impuestas en el origen y que se propagan hacia abajo.

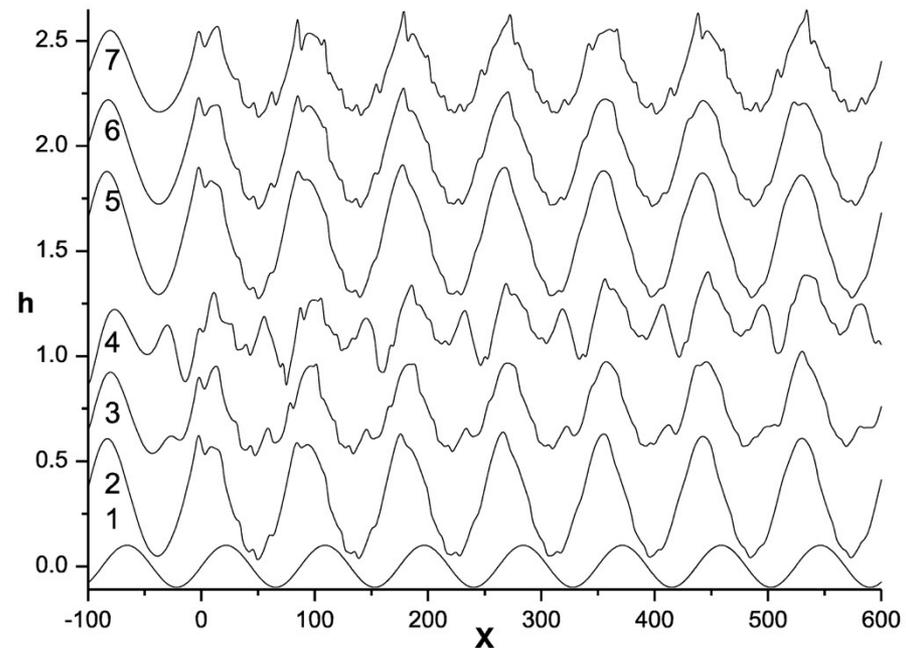


Fig. 2 : Lo mismo que en la Fig. 1 pero aquí  $L = 5$ . Resonancia. La respuesta de la superficie decrece con  $Ma$ . Notar la respuesta pura desde  $x = -100$  hasta 0.

En la Fig. 2 se muestra cómo la resonancia (Dávalos-Orozco 2007) permite estabilizar las perturbaciones con la distancia pero la respuesta de la superficie libre sigue decreciendo conforme se incrementa  $Ma$ . Observe cómo en la respuesta aparece una protuberancia, que ya no es tan clara en las curvas de  $Q_c = 0.05$ . En ellas sólo se ve una reducción de la amplitud de la respuesta al crecer  $Ma$ . Esa protuberancia se parece a las que suceden generalmente cuando una capa de fluido se calienta de manera repentina, por ejemplo, como cuando entra sobre una placa muy caliente. La protuberancia se presenta precisamente poco antes de ingresar a la placa debido a un flujo de corte hacia arriba ocasionado por las fuertes diferencias de tensión superficial entre el líquido cerca de la región delgada y aquel cerca de la región gruesa de la pared. La relación que esto tiene con nuestro problema es que aquí el espesor de la pared cambia en la dirección  $x$ . La capa de fluido percibe como muy caliente la parte más delgada de la pared donde la conducción relativa de calor mejora considerablemente. Por ello, poco antes de la parte más delgada se produce una protuberancia que contribuye a decrecer la amplitud de la respuesta de la superficie libre a la deformación de la pared. Conforme el número de Marangoni crece, la protuberancia es mayor y por tanto más decrece la amplitud de la respuesta. Claramente éste es un efecto estabilizador para la respuesta de la superficie.

De aquí surgió la pregunta sobre qué sucedería si en lugar de calentar la pared esta se enfría. Es muy conocido que, cuando la pared es plana, las perturbaciones se estabilizan. Entonces parecería inútil hacer los cálculos del problema presentado en las líneas anteriores (Dávalos-Orozco 2014) cuando la pared se enfría. Sin embargo, los esfuerzos dieron frutos (Dávalos-Orozco 2015). En este caso, también se toman los valores fijos  $Pr = 7$  y  $S = 1$  pero con  $Bi = 1$ . El ejemplo que se presenta en las siguientes figuras tiene  $\omega = 2$  y  $Re = 2.783$ . También se usa un cociente de espesores  $d = 0.11$  junto con los dos casos de los cocientes de conductividades  $Q_c = 0.01$  y  $Q_c = 0.05$ . Aquí hay una diferencia importante pues los números de Marangoni son negativos. Así, para  $Q_c = 0.01$  las curvas 2, 3 y 4 corresponden a  $Ma = -10, -50$  y  $-100$ , respectivamente, y para  $Q_c = 0.05$  las curvas 5, 6 y 7 corresponden a  $Ma = -10, -50$  y  $-100$ , respectivamente. En la Fig. 3  $L = 11$  y se observa que, como se esperaba, las perturbaciones aplicadas alrededor de  $x = 0$ , decrecen en el espacio y en el tiempo debido a que la capa de fluido se enfría por abajo. Esta estabilización es más importante conforme  $Ma$  negativo crece en magnitud. Sin embargo, se puede observar, que la respuesta de la superficie libre a la deformación de la pared crece conforme se incrementa la magnitud negativa del número de Marangoni. Esto se aprecia claramente en el intervalo que va desde  $x = -150$  hasta  $0$ , donde no hay perturbaciones superficiales. La Fig. 4 presenta resultados para el caso de resonancia con  $L = 8$ . Es claro que las perturbaciones desaparecen más fácilmente cuando el sistema está en resonancia que cuando simplemente se enfría la capa de fluido.

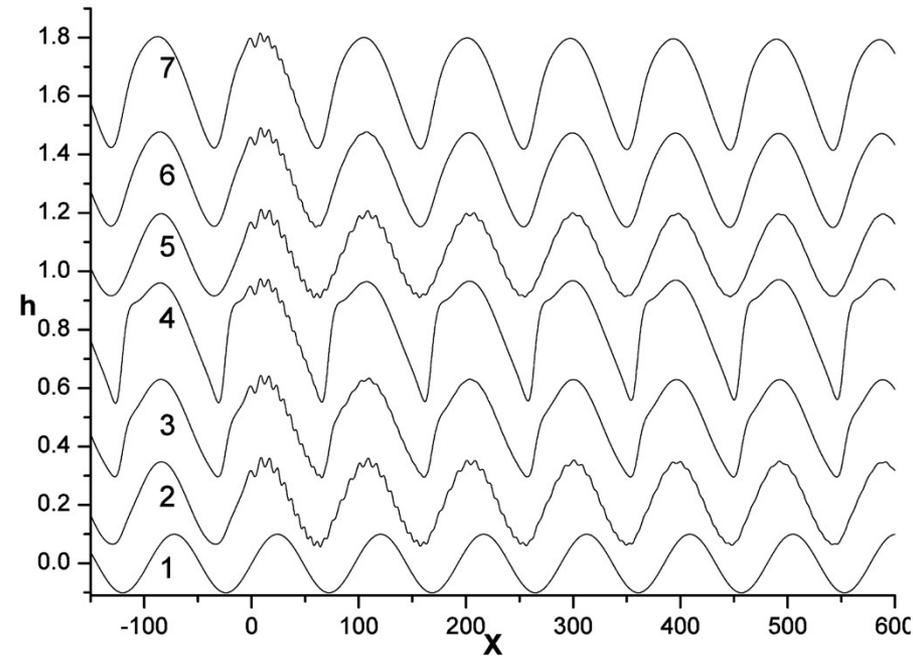


Fig. 3 :  $\omega = 2$  y  $Re = 2.783$ ,  $L = 11$ , (1) Pared,  $Q_c = 0.01$ : (2)  $Ma = -10$ , (3)  $Ma = -50$ , (4)  $Ma = -100$ ,  $Q_c = 0.05$ : (5)  $Ma = -10$ , (6)  $Ma = -50$ , (7)  $Ma = -100$ . Notar la respuesta pura desde  $x = -150$  hasta  $0$ .

Se sabe (Dávalos-Orozco 2007) que el efecto estabilizador de la resonancia se debe a que la respuesta de la superficie libre adquiere una amplitud mayor que en otras circunstancias. Por ellos queda claro que en la Fig. 4 la amplitud de la respuesta sea mayor que cuando el sistema se encuentra fuera de resonancia en la Fig. 3. El incremento de la amplitud de la respuesta por el enfriamiento de la pared es una nueva inestabilidad que se debe al repentino enfriamiento que la capa de fluido percibe en la parte más delgada de la pared. Ahí la tensión superficial es más fuerte que en la parte más elevada de la respuesta. Esto produce un esfuerzo de corte que a su vez genera un flujo de arriba hacia abajo que lleva al fluido hacia la parte más delgada de la pared. Ese flujo incrementa la depresión de la respuesta que hace que incremente su amplitud en el valle de la ondulación superficial.

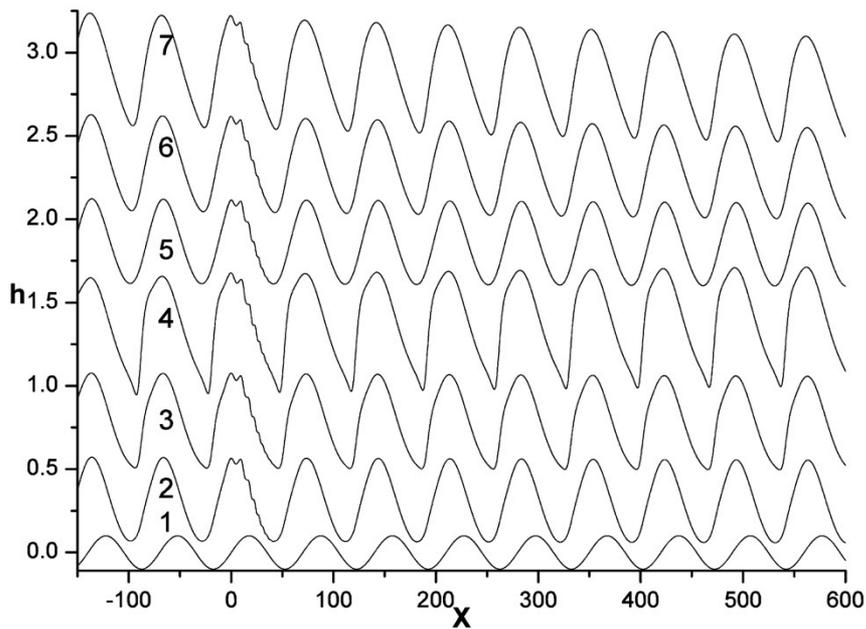


Fig. 4 : Lo mismo que en la Fig. 3 pero aquí  $L = 8$ . Resonancia. La respuesta de la superficie decrece con  $Ma$ . Notar la respuesta pura desde  $x = -150$  hasta 0.

## Referencias

Dávalos-Orozco, L. A., Davis, S. H. And Bankoff, S. G. (1997) "Nonlinear instability of a fluid layer flowing down a vertical wall under imposed time-periodic perturbations" *Phys. Rev. E* 55 (1) pp. 374 - 380.

Dávalos-Orozco, L. A. And Busse, F. H. (2002) "Instability of a thin film flowing on a rotating horizontal or inclined plane" *Phys. Rev. E* 65, 026312, pp. 1 - 10.

Dávalos-Orozco, L. A. (2007) "Nonlinear instability of a thin film flowing down a smoothly deformed surface", *Physics of Fluids* 19 (7) pp 1 - 8.

Dávalos-Orozco, L. A. (2008) "Instability of a thin films flowing down flat and smoothly walls", *Microgravity Science and Technology* 20 (3 - 4) pp 225 - 229.

Dávalos-Orozco, L. A. (2012) "The effect of the thermal conductivity and thickness of the wall on the nonlinear instability of a thin film flowing down an incline", *Int. J. Non-Linear Mechanics* 47 pp 1 - 7.

Dávalos-Orozco, L. A. (2013a) "Stability of thin liquid films falling down isothermal and nonisothermal walls", *Interfacial Phenomena and Heat transfer* 1 (2) pp 93 - 138.

Dávalos-Orozco, L. A. (2013b) "Stability of thin viscoelastic films falling down wavy walls", *Interfacial Phenomena and Heat transfer* 1 (4) pp 301 - 315.

Dávalos-Orozco, L. A. (2014) "Nonlinear instability of a thin film flowing down a smoothly deformed thick wall of finite thermal conductivity", *Interfacial Phenomena and Heat transfer* 2 (1) pp 55 - 74.

Dávalos-Orozco, L. A. (2015) "Nonlinear instability of a thin film flowing down a cooled wavy thick wall of finite thermal conductivity", *Phys. Letters A* 379 (12-13) pp 962 - 967.



## 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 Peña

Editor responsable de Materiales Avanzados

Instituto de Investigaciones en Materiales,

Ciudad Universitaria, UNAM.

04510 México, D.F.

Tel. +52 (55) 5622 3713

[eramosp@iim.unam.mx](mailto:eramosp@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:  
[materialesavanzados@iim.unam.mx](mailto:materialesavanzados@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.

# Edición Especial 2º Claustro Académico del IIM

