

Canibalismo ritual una aproximación nanométrica

Emisión laser aleatoria



Canibalismo ritual una aproximación nanométrica

Emisión láser aleatoria



Nueva época, año 1, número 1, febrero de 2014, revista fundada en 2003.

Cuando los primeros españoles se adentraron en la recién descubierta Nueva España, el asombro ante tan magna arquitectura se tornó en auténtico horror cuando observaron que muchos de esos grandes edificios eran sede de aterradoras prácticas rituales en las que la sangre y la muerte constituían elementos clave en de la cosmovisión mexicana.

MATERIALES AVANZADOS

En portada...



Deformando la luz: **emisión láser aleatoria**
y pruebas mecánicas en tejido biológico

25

Directorio



Universidad Nacional Autónoma de México

Dr. José Narro Robles

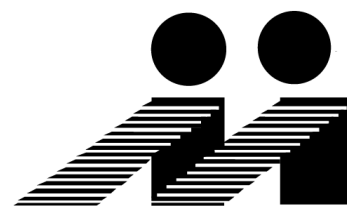
Rector

Dr. Eduardo Bárzana García

Secretario General

Dr. Carlos Arámburo de la Hoz

Coordinador de la Investigación Científica



Instituto de Investigaciones en Materiales

Ana María Martínez Vázquez

Directora del Instituto de Investigaciones en Materiales

Enrique Lima Muñoz

Editor Responsable

COMITÉ EDITORIAL

Patricia Guadarrama Acosta

Francisco Morales Leal

Estrella Ramos Peña

Ernesto Rivera García

Gabriel Torres Villaseñor

PRODUCCIÓN

Editorial Terracota, S.A. de C.V.

Edición: Pilar Tapia

Editor Científico: Antonio Reina Tapia

Diseño: Raymundo R. Vázquez

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



Materiales Avanzados, Publicaciones UNAM, es una publicación semestral del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Editor Responsable: Enrique Lima Muñoz. 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.

Presentación

Este número de Materiales Avanzados es el inicio de una nueva época en cuanto a la circulación de nuestra revista. Su edición se renueva y, a partir de ahora, sólo se publicará electrónicamente y ya no en papel. Buscamos que la versión electrónica sea más ágil, con animaciones multimedia, entrevistas, etc. y esperamos que ustedes, nuestros fieles lectores, nos sigan leyendo, además encontrar nuevos asiduos.

En este número compartimos con ustedes siete artículos. El primero de ellos da cuenta de cómo podemos sacar conclusiones sobre hechos que sucedieron hace mucho tiempo si analizamos, con las técnicas actuales, materiales arqueológicos; así, nuestros colegas del Museo Nacional de Antropología hablan sobre el canibalismo de los mexicas. Por otra parte, en un contexto muy diferente, el artículo sobre materiales híbridos, cuyos autores son investigadores del ITESM y la Universidad de Monterrey, detalla cómo el sistema silica-quitosano encuentra diversas aplicaciones biomédicas, ya que su alta biocompatibilidad lo convierte en un excelente biomaterial. En el ámbito químico, incluimos un ensayo sobre polimerización radical controlada por especies nitróxido, firmado por investigadoras de la Universidad Autónoma de Coahuila, en el que se describe cómo con este tipo de polimerización se puede modular la forma en que las cadenas poliméricas se terminan o continúan para llegar

a formar polímeros “vivos”. Siguiendo con la química y con los polímeros, Argel Ibarra, nuevo investigador en el IIM-UNAM, describe en su artículo los “Polímeros de coordinación porosos”, un mundo fascinante que combina ligandos orgánicos con centros metálicos para formar estructuras tridimensionales con aplicaciones potenciales en diversos campos de la ciencia. De nuevo sobre materiales con aplicaciones biomédicas, Enrique Hernández Lemus, del Instituto Nacional de Medicina Genómica, presenta en su artículo los gene-chips, es decir los materiales que sirven para entender algunas bases genéticas, y habla sobre cómo debe ser un microarreglo de ADN para convertirse en un gene-chip. Los fenómenos físicos no se olvidan en esta edición y Plácido Zaca, de la Universidad de Puebla, se refiere al uso de un láser infrarrojo para la manipulación masiva de materiales nanoestructurados. Finalmente, pero no menos importante, investigadores de nuestro Instituto, IIM-UNAM son autores de otro texto sobre láseres ópticos, que describe la emisión láser aleatoria y las pruebas mecánicas que se han realizado en tejido biológico.

Materiales Avanzados es el resultado de la participación de todos los miembros del Comité Editorial, pero también es invaluable el trabajo de nuestros revisores y amigos que nos apoyan incondicionalmente. Gracias a todos por su participación. No nos queda más que invitarlos a ustedes, estimados lectores, a continuar leyendo nuestra revista frente a la computadora, esperando que no extrañen ustedes la versión en papel.



Canibalismo, una aproximación nanométrica

Aioze Trujillo-Mederos, ^a **Josefina Mansilla,** ^b **Carmen Pijoan** ^b

^a) Universidad Complutense de Madrid.

^b) Dirección de Antropología Física, INAH.

Introducción

Cuando los primeros españoles se adentraron en la recién descubierta Nueva España se quedaron asombrados por la majestuosidad y la sofisticación de sus inmensas ciudades y construcciones. Sin embargo, el asombro ante tan magna arquitectura se tornó en auténtico horror cuando observaron que muchos de esos grandes edificios eran sede de aterradoras prácticas rituales en las que la sangre y la muerte constituían elementos clave en la cosmovisión mexicana.

De los ritos que tuvieron posibilidad de presenciar, el sacrificio y el canibalismo fueron los que más impresión les causaron. Ambas ceremonias, aunque inconcebibles para la mentalidad europea y cristiana, generaron, desde ese mismo instante, un interés que creció hasta convertirse en uno de los temas más apasionantes y controvertidos dentro del campo de la antropología física y



forense. No obstante, pocos han sido los autores que se han aventurado a corroborar la veracidad de los textos sagrados y obras literarias que hacen referencia al funcionamiento de dichas prácticas, y menos aún, los que han intentado buscar

una explicación a la presencia de albúmina y hemoglobina humana en imágenes divinas y altares¹ (figura 1).

Asimismo, tampoco han mostrado especial interés por los miles de huesos humanos con evidencias de cardiotomías, decapitaciones,

desmembramiento y fracturas

intencionales que, sin duda, ponen de manifiesto la importancia que tenía el sacrificio humano en la vida de los grupos mesoamericanos. El campo más desconocido para los investigadores es el que abarca el estudio de los tratamientos térmicos a baja temperatura. Dichas alteraciones son el resultado, en muchos casos, de la culminación de toda una secuencia ceremonial, cuyo último episodio era el banquete ritual (figura 2). En este festín, la carne humana era servida como plato principal, razón por la cual muchos de los huesos analizados presentan evidencias de haber sido cocidos.

En Mesoamérica, por ahora, el caso más antiguo de canibalismo del que se tiene constancia se registró en la aldea preclásica de Tlatelcomila (Tetelpan, D.F.), cuya cronología oscila entre 700 y 500 a.C. Allí se recuperaron más de una veintena de cuerpos con evidencias de manipulaciones,



Figura 1: Imagen del dios de la muerte mientras es bañada con sangre humana. *Códice Magliabecchiano*, f. 76.

lo que reveló que los individuos habían sido sacrificados, hervidos y finalmente consumidos.^{2,3} No obstante, la caracterización de los restos termoalterados se realizó exclusivamente a partir de la observación macroscópica de la superficie de los huesos; por eso, el presente trabajo pretende complementar dichos análisis con los resultados obtenidos a partir de la aplicación de diferentes técnicas fisicoquímicas. Para esta labor, se analizaron dos muestras humanas con el fin de exponer, por un lado, qué técnicas analíticas resultan más útiles para identificar y caracterizar a escala nanoscópica los huesos arqueológicos cocidos y, por el otro, intentar arrojar algo de luz sobre uno de los aspectos más controvertidos del México prehispánico, el canibalismo.

El hueso como compuesto natural

El hueso es un material compuesto de origen natural cuya matriz está constituida por una fase mineral y otra orgánica. Su estructura jerárquica, organizada mediante un eficaz autoensamblado, permite que cada fase le confiera una serie de cualidades que lo hacen único. En este sentido, la fase mineral o inorgánica, que supone alrededor de 70 por ciento de la masa, está compuesta principalmente por un fosfato de calcio análogo a la hidroxiapatita cristalina, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, que le confiere dureza y resistencia a la tracción. Por su parte, la fase orgánica, constituida en 90 por ciento por la proteína colágeno tipo-1, lo dota de flexibilidad y resistencia, a la vez que actúa como base para que se unan los cristales de hidroxiapatita.

El colágeno tipo-1 se conforma a partir de tres cadenas polipeptídicas, plegadas en forma de triple hélice y organizadas en una estructura supramolecular altamente entrecruzada denominada tropocolágeno. La conjunción de miles de estas cadenas origina unas fibrillas de entre 280 y 300 nm de longitud y 55 a 65 nm de diámetro que, vistas al microscopio electrónico, presentan un patrón de bandas con una periodicidad típica de 67 nm (*Periodo-D*).^{4,5} La importancia de conocer su morfología radica en que a partir de ella se puede inferir un posible tratamiento térmico.

El hueso como compuesto natural

El hueso es, sin duda, uno de los **elementos naturales más impresionantes**, de los cuales podemos aprender en cuanto a estructura se refiere.



Degradación y alteración: el hueso hervido

Con el paso del tiempo y como consecuencia de la deshidratación y la degradación natural del hueso, la fase orgánica se desnaturaliza hasta llegar a desaparecer. El resultado de dicha degradación da lugar a lo que se denomina hueso seco o arqueológico, cuya característica principal es la pérdida de consistencia y resistencia. Esta degradación convierte al hueso en un material endeble y, por lo tanto, fácilmente alterable por multitud de agentes físicos y químicos.

La actuación de dichos agentes, conocidos como procesos tafonómicos,⁶ suele agruparse en dos grandes categorías de análisis: bioestratinomía y fosildiagénesis. La primera engloba todas aquellas transformaciones superficiales, naturales y culturales que se producen entre el momento de la muerte del individuo y el entierro, o bien cuando los huesos quedan expuestos a la intemperie. En esta primera fase, el material aún no está seco, pues conserva todas las propiedades de un hueso fresco. Por su parte, la fase fosildiagenética abarca las transformaciones fisicoquímicas ocurridas en el subsuelo desde el momento del entierro hasta la exhumación.

Durante esta última fase, la hidroxiapatita se altera inevitablemente como consecuencia del intercambio iónico de los grupos fosfato o hidroxilo con grupos carbonato, fluoruro o cloruro presentes en el entorno, así como de los iones Ca^{2+}

por cationes como Na^+ , K^+ y Mg^{2+} . Estas sustituciones modifican las propiedades fisicoquímicas del hueso, algo que es de vital importancia tener en cuenta en los estudios arqueológicos, ya que permiten conocer tanto la composición normal del mismo como las alteraciones de la hidroxiapatita, el grado de degradación o la preservación.

Los efectos tafonómicos no sólo afectan la fase mineral, sino que también actúan sobre la fase orgánica. En general, ésta comienza a degradarse como consecuencia de los procesos de putrefacción y descomposición, aunque algunos procesos como el tratamiento térmico a baja temperatura puedan evitar la degradación completa del colágeno. Así pues, la cocción del hueso, aún en su estado fresco, permite que el colágeno se conserve durante más tiempo. Sin embargo, hay que tener en cuenta que conservación no quiere decir preservación, ya que este mismo tratamiento, a la vez que conserva el hueso, lo altera y lo modifica. Por lo tanto, lo que se observa en los huesos arqueológicos hervidos es la proteína de colágeno conservada, pero alterada.

Esto se debe a que los tejidos colaginosos se desnaturalizan con rapidez cuando se someten a un tratamiento térmico en agua o en disoluciones acuosas, sobre todo a partir de los 40°C .^{7,8} A medida que la temperatura o el tiempo de exposición aumenta, las fibras se acortan y la estructura de triple hélice se destruye hasta que se solubiliza, para producir lo que se denomina gelatina. Esto se traduce en la pérdida del

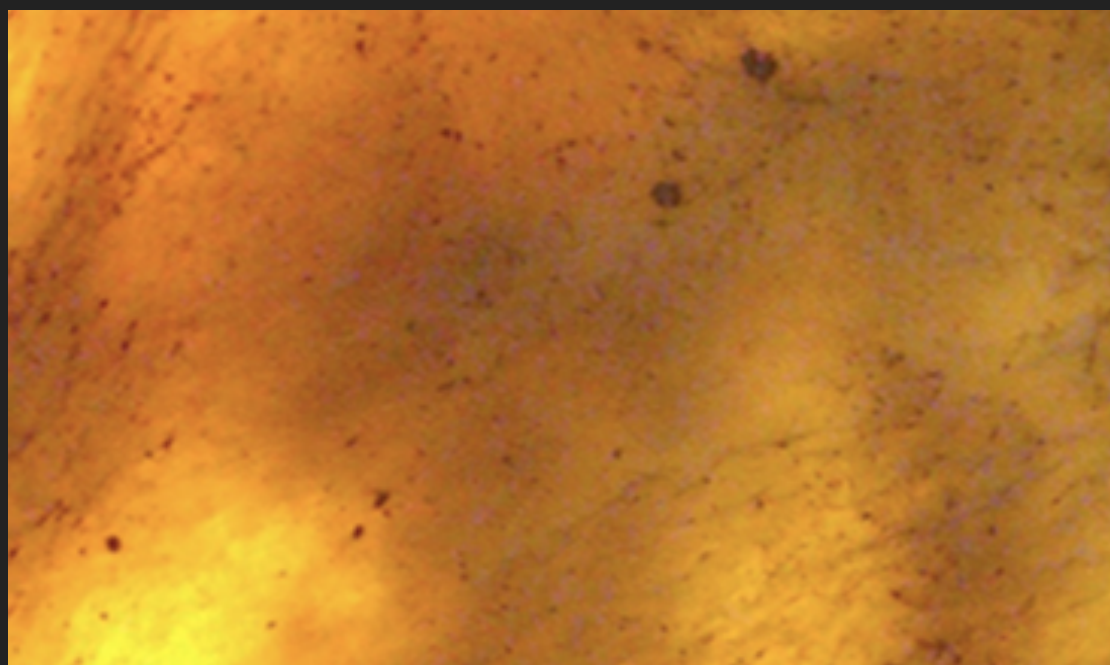
A**B**

Figura 3: Diferencias macroscópicas entre la superficie de un hueso no hervido (a) y un hueso hervido (b).

patrón de bandas y de todas sus medidas,^{9,10} transformándose en una masa desorganizada y amorfa que resiste mejor el paso del tiempo. Estas transformaciones convierten el colágeno en un buen indicador a nivel micrométrico de alteraciones térmicas a baja temperatura.

Por otro lado, los huesos hervidos presentan una serie de características macroscópicas muy diferentes de las de un hueso normal, como una superficie brillante, un tacto liso y vidrioso y una textura apergaminada que le confiere un aspecto translúcido^{2,3,11} (figura 3). Para muchos autores, la presencia de huesos cocidos puede considerarse como una de las evidencias más fehacientes de manipulación humana y, si estos huesos son humanos, de posible canibalismo.^{2,3,11}

En resumen, para afirmar o refutar dicha hipótesis, la observación macroscópica, propia del método antropofísico, debe complementarse con el análisis nanométrico derivado de las llamadas ciencias puras. La conjunción de ambas metodologías debe permitir inferir si un hueso ha sido cocido o no.

Algunos estudios interdisciplinarios han demostrado la eficacia de este sistema de análisis dual, reportando que, en efecto, las alteraciones observadas a escala macroscópica son el reflejo de una serie de transformaciones físicas y químicas que se producen a escala nanométrica. Así, se ha comprobado que existen notables diferencias morfológicas, estructurales y de composición entre los huesos hervidos y no hervidos, pero

además, que estas diferencias se acentúan a medida que el tiempo de exposición aumenta.^{12,13} Asimismo, algunos autores han reportado que es posible inferir si la cocción se realizó con agua dulce o salada¹³ o, incluso, si se quemaron como consecuencia del asado de los cuerpos.¹⁴

Análisis nanométrico: resultados

Los huesos de Tlatelcomila se estudiaron con diferentes técnicas analíticas que permitieron definirlos a escala nanoscópica. Dichas técnicas se dividen en dos grandes grupos; por un lado, aquellas que caracterizaron las muestras a nivel de composición elemental y compuestos y, por otro, las que revelan la morfología y textura tanto de la fase mineral como de la orgánica.

Compuestos y composición elemental

Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 4 se observan los difractogramas de dos muestras de huesos hervidos de Tlatelcomila. En ellas se aprecian notables diferencias en cuanto a la distribución e intensidad de los picos. Así, en la Ma (línea roja) se observa un pico alto e intenso que revela que la muestra es cristalina. La localización de dicho pico indica que se trata de armbrusterita, $K_5Na_6Mn_{16}(Si_9O_{22})_4(OH)_{10}(H_2O)_{6.02}$, un elemento ajeno al

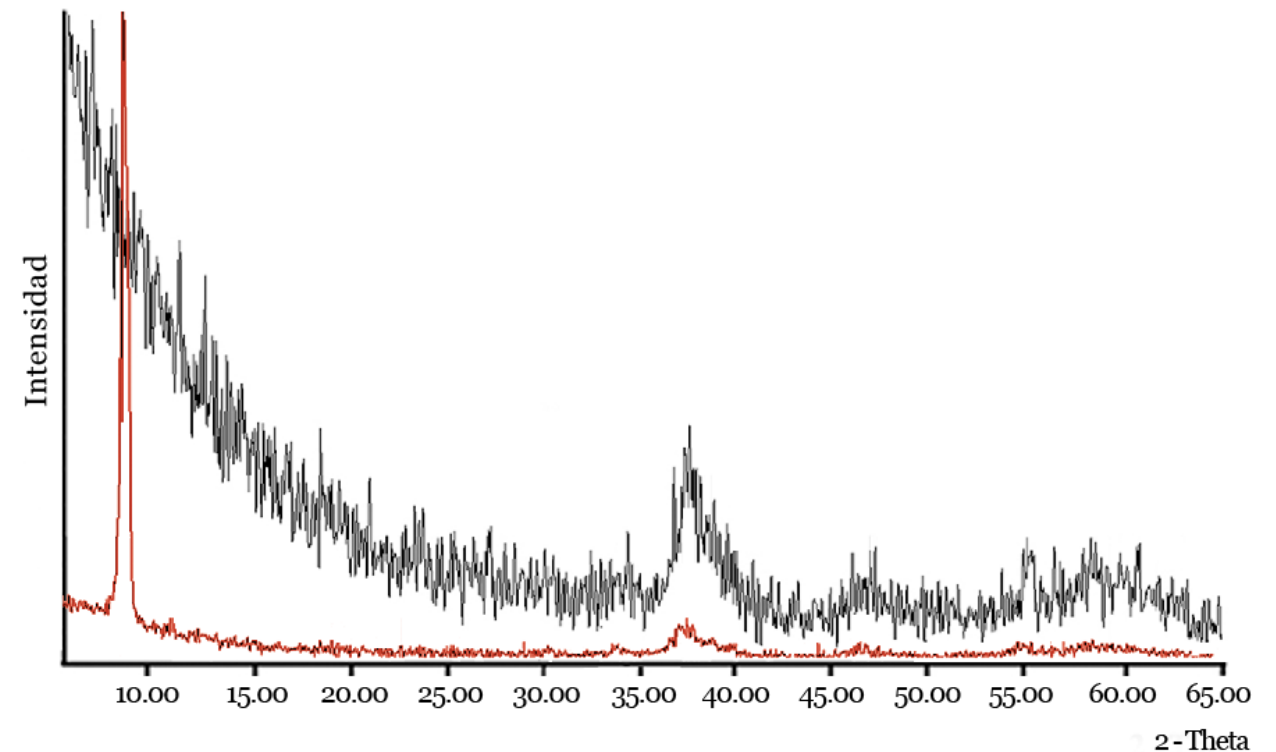


Figura 4: Difractogramas de dos muestras de huesos de Tlatelcomila: Ma (línea roja) y Mb (línea negra).

hueso. Además se observa, como es lógico, la presencia de hidroxiapatita, aunque en menor cantidad. Por último, la línea base es poco intensa, por lo que la presencia de algún componente amorfo se debe descartar.

Por su parte, en la Mb (línea negra) se observa casi exclusivamente la presencia de hidroxiapatita, con una pequeña cantidad de fosfato de calcio, $Ca_2P_2O_7$. La línea base es muy alta, lo que indica una importante presencia de algún componente amorfo, presumiblemente colágeno. Nótese que los picos atribuidos a la hidroxiapatita y al fosfato de calcio son muy anchos y, por lo tanto, los cristales correspondientes

son de tamaño nanométrico, lo que pone de manifiesto la importante afectación diagenética de la muestra.

Estos resultados revelan que existe una conservación diferencial entre ambos huesos, a pesar de provenir del mismo paquete arqueosedimentario y haber sufrido el mismo tratamiento térmico. Esta técnica permite distinguir la presencia de elementos no cristalinos, para dar una idea del grado de fosilización del hueso y de su viabilidad para realizar otro tipo de estudios que permitan seguir caracterizando la muestra.

Espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS)

Los resultados de EDS revelaron que el material de Tlatelcomila presentaba unos cocientes molares atómicos Ca:P que iban de 1.23 a 1.54. Estos resultados son significativamente inferiores a lo esperado para un hueso humano, cuyo cociente está en torno a 1.66.¹⁵ Se sabe que este cociente varía en los huesos de origen arqueológico como consecuencia de los procesos diagenéticos que sufren a lo largo del tiempo. No obstante, algunos autores observaron que esta variación podría deberse a tratamientos térmicos, ya que en sus estudios notaron que el cociente molar Ca:P disminuía a medida que se incrementaba el tiempo de cocción, ya fuera en agua dulce o salada.¹³ Así pues, dado el contexto cultural de las muestras analizadas, la presencia de niveles tan bajos podría ser consecuencia de la cocción de los huesos.

Además, los resultados de EDS revelaron la presencia de otros elementos ajenos al hueso, como Mg y Si. La inclusión de elementos extraños es consecuencia del proceso de sustitución iónica del hueso con el sedimento que lo rodea, ya sean hervidos o no. Esto indica, nuevamente, el grado de conservación de la muestra.

Morfología y textura del hueso

Para la caracterización de la morfología y la nanoestructura del hueso humano hervido, las técnicas analíticas que mejores resultados han dado son el microscopio electrónico de barrido y la adsorción de gases.

Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Mediante MEB se estudió la morfología de la superficie de las muestras y se logró inferir si se trataba de un hueso hervido o no.^{12,13} Son muchos los trabajos que reportan el uso de MEB en huesos humanos frescos^{16, 17} (figura 5a), sin embargo son muy pocos los que han analizado los huesos alterados térmicamente a bajas temperaturas. Existen algunos trabajos experimentales que identifican diferencias morfológicas claras entre huesos hervidos y no hervidos, así como la sucesión de alteraciones sufridas según diferentes intervalos de tiempo (dos, cuatro y seis horas) y composición del agua de cocción^{12,13} (figura 5b). Estos trabajos son una referencia obligada, ya que al comparar las imágenes de la bibliografía

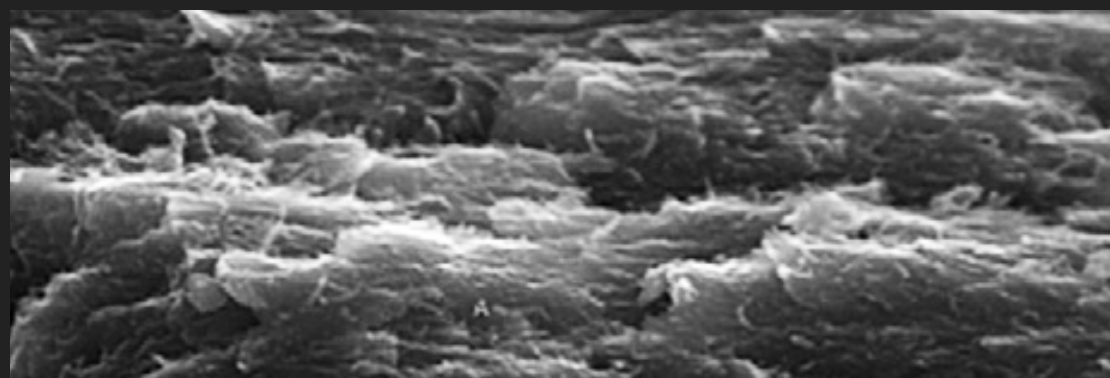
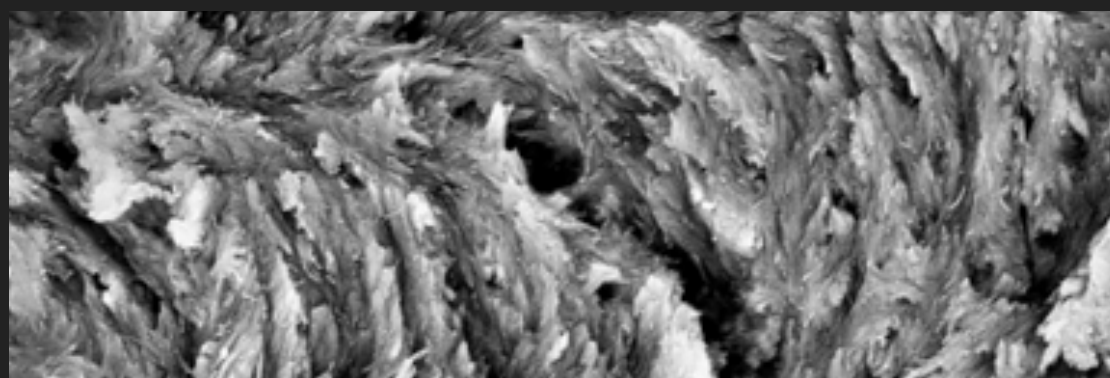
A**B****C**

Figura 5: Micrografía SEM de un hueso no hervido (a), de un hueso hervido de Tlatelcomila (b) y de un hueso hervido durante dos horas (c). (Tomado y modificado de Trujillo-Mederos *et al.*, 2012).

con las que se obtuvieron de los huesos de Tlatelcomila se comprobó que éstos se habían cocido. En efecto, en las micrografías se pudo observar que la superficie del hueso había perdido su suavidad y continuidad debido a la cocción, lo que dio como resultado que las fibras de colágeno se abrieran y adoptaran una apariencia en forma de plumas, que coincide con la morfología descrita para los huesos hervidos entre dos y cuatro horas^{12,13} (figura 5c).

Adsorción de gases

La adsorción de nitrógeno (BET) es una técnica que permite medir la superficie específica de la muestra. Dado que el único límite de estas medidas es el tamaño de la molécula de nitrógeno, se pueden medir microporos y mesoporos. Su aplicación es sumamente interesante en los huesos arqueológicos presumiblemente hervidos, ya que se sabe que el colágeno se gelatiniza y fluye por la superficie con el tratamiento térmico, lo que produce la obstrucción de los poros.¹⁸ Por lo tanto, si se observa que el tamaño de los poros del hueso se ha reducido o que los poros están obstruidos, se podría pensar, junto con las características macroscópicas, en un posible tratamiento térmico como agente causal. Esta cuestión no se pudo analizar en los huesos de Tlatelcomila, pero sí se ha podido observar tanto en huesos recientes hervidos como en huesos neolíticos con evidencias de canibalismo¹² y, sin duda, los resultados obtenidos son muy interesantes.

Morfología y textura del colágeno

Para poder observar con claridad las características y el grado de desnaturalización del colágeno, las herramientas más efectivas son el microscopio electrónico de transmisión (MET) y el microscopio de fuerza atómica (MAF). En ambos casos, la muestra debe estar desmineralizada, ya que los cristales de hidroxiapatita pueden interferir en la observación del colágeno.¹⁹

Microscopia electrónica de transmisión (MET)

Los resultados de MET permitieron observar la nanoestructura del colágeno de los huesos de Tlatelcomila. En la figura 6 se observa que las fibrillas del colágeno han perdido el típico patrón de bandas y sus medidas están modificadas, lo que produce una masa desorganizada y amorfa. El cambio estructural y morfológico puede ser consecuencia del tratamiento térmico, ya que éste produce la desnaturalización del colágeno. En este caso, la pérdida de la estructura básica permite inferir que en Tlatelcomila los huesos fueron hervidos durante un tiempo más o menos largo.

Microscopio de fuerza atómica (MAF)

En la figura 7, que corresponde a una micrografía de la misma muestra que en el caso anterior, se observa cómo las moléculas de colágeno han perdido tanto el patrón de bandas

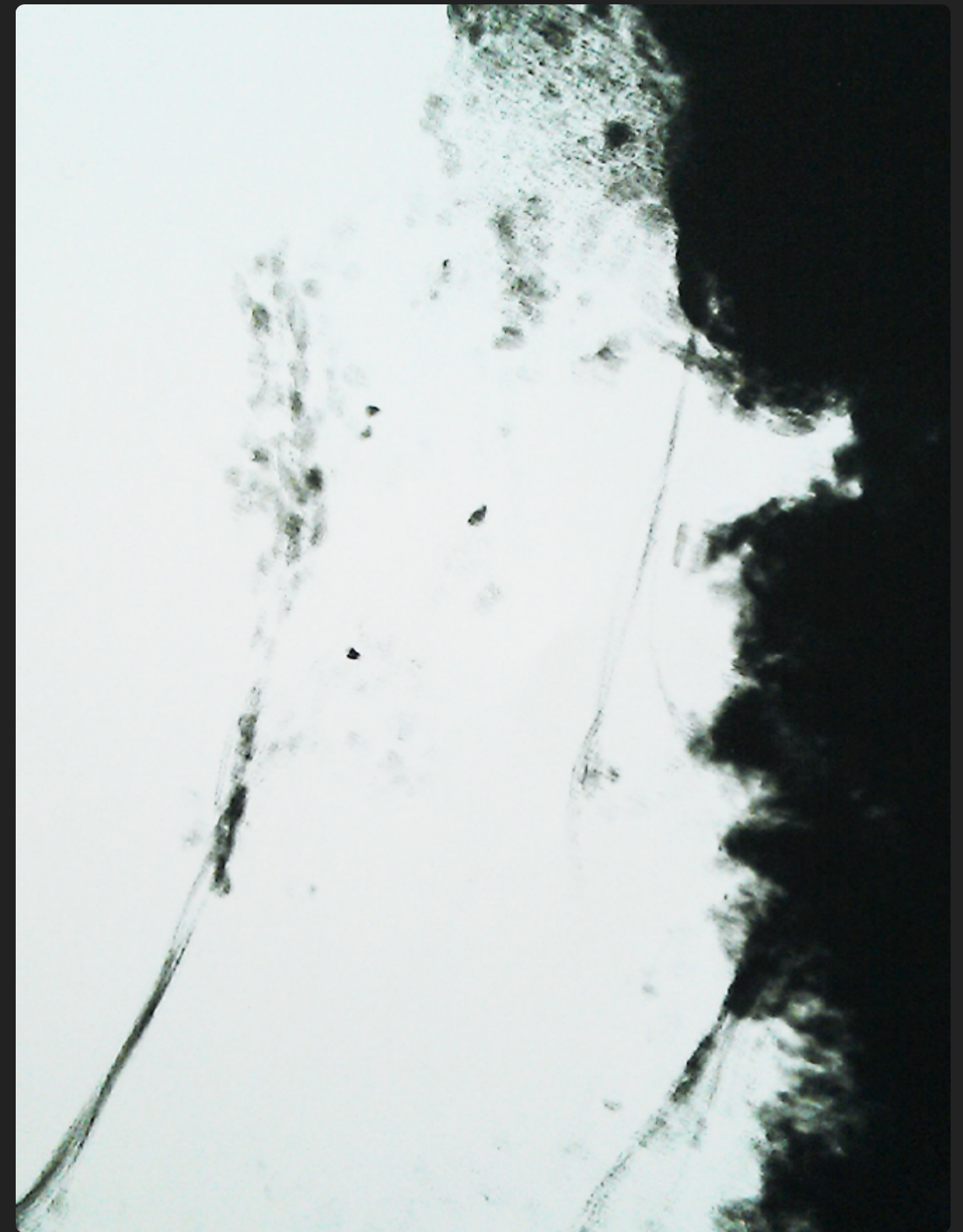


Figura 6: Micrografía TEM de un hueso hervido de Tlatelcomila (a) y de una fibrilla de colágeno en condiciones normales (b). (Tomado y modificado de Koon *et al.*, 2003).

como su periodicidad. Se percibe, asimismo, la dilatación de las fibrillas y el consiguiente aumento del diámetro (257 ± 5 nm) y del patrón de bandas (130 ± 20 nm), lo que origina una estructura que nada tiene que ver con la apariencia normal del colágeno y, por lo tanto, indica una severa desnaturalización como consecuencia de un tratamiento térmico.²⁰

Como se ha podido comprobar, tanto el método MET como el MAF permitieron observar la nanoestructura de las fibrillas del colágeno, las cuales presentan una estructura amorfa como resultado de la cocción.

Discusión y conclusiones

La presencia de huesos humanos con manipulaciones y alteraciones antrópicas, como marcas de corte, fracturas en fresco y golpes, parecen constatar el ritual de sacrificio en el sitio arqueológico de Tlatelcomila. Sin embargo, además de estas alteraciones, muchos huesos presentan una serie de características macroscópicas diferentes de las esperadas para un hueso arqueológico. El análisis antropofísico reveló que la morfología de la superficie era compatible con lo descrito para los huesos hervidos.^{2,3}

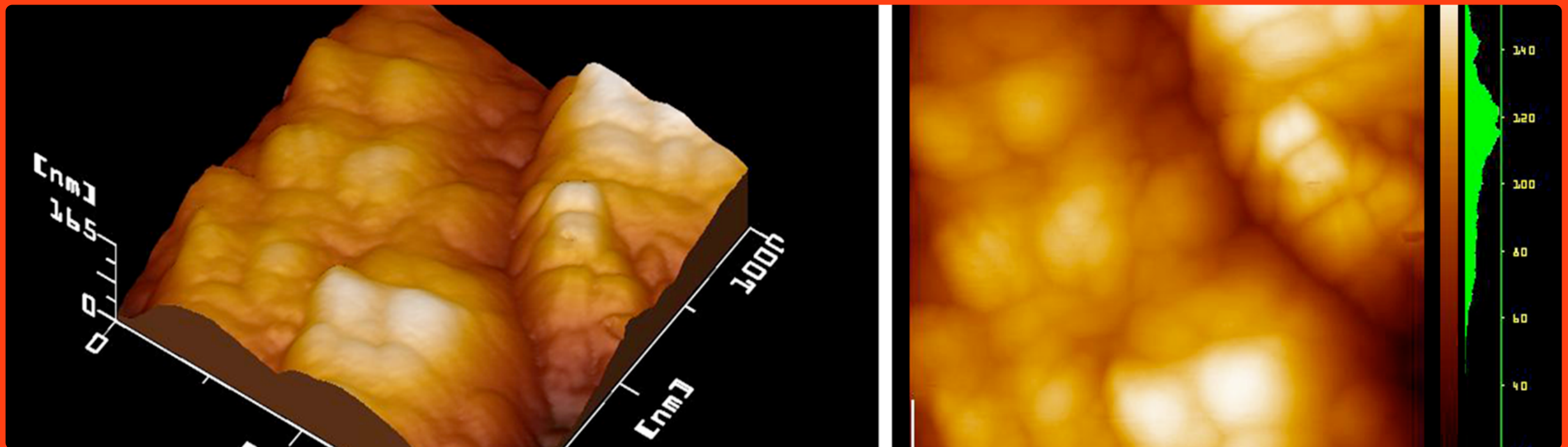


Figura 7: Topografía del colágeno de una muestra de hueso de Tlatelcomila. (Dar click para entrar en la imagen).

Los diferentes análisis fisicoquímicos realizados para este trabajo revelaron que, efectivamente, las muestras habían sufrido un tratamiento térmico a baja temperatura. Dicho tratamiento es perfectamente compatible con la cocción, tal como revelaron las micrografías del MEB de la superficie de las muestras. Tanto la morfología como la estructura de los huesos parece corresponder a un periodo de cocción comprendido entre dos y cuatro horas.^{12,13} Este lapso relativo está apoyado por los resultados arrojados por MET y MAF, en cuyas imágenes se puede observar una evidente desnaturalización del colágeno y su consiguiente solubilidad, pero sin llegar a desaparecer como consecuencia de una exposición más prolongada.

Este tiempo de cocción, entre dos y cuatro horas, coincide con el necesario para preparar el *pozole*, un guiso prehispánico que se elaboraba para conmemorar ciertas fiestas y cuyo ingrediente principal era la carne humana. Sahagún (ca. 1577),²¹ en el *Códice Florentino*, relata como los *tlaaltilli*, es decir, cautivos seleccionados en un ritual de purificación

aceptado por los dioses, eran cocinados y servidos en ciertos tipos de banquetes rituales. En el caso de Tlatelcomila, salvando las distancias cronológicas, los resultados podrían llevar a pensar que los individuos formaron parte de uno de estos banquetes, explicándose así tanto la presencia de alteraciones térmicas a baja temperatura como de huellas de manipulaciones registradas durante el análisis antropológico.

Por último, los ejemplos aquí reportados suponen el primer acercamiento desde el punto de vista nanoscópico a los huesos humanos cocidos. Asimismo, los resultados obtenidos permitieron no sólo constatar el primer caso de canibalismo en Mesoamérica, sino también demostrar que la conjunción de diferentes técnicas analíticas, sobre todo de la microscopia, supone una herramienta útil para caracterizar los materiales bioantropológicos alterados térmicamente a bajas temperaturas. Finalmente, todo esto permitió conocer el grado de afectación tafonómica de los huesos y, por lo tanto, la viabilidad de la aplicación de las técnicas y la validez de los resultados obtenidos.



Agradecimientos

A. Trujillo-Mederos agradece de manera personal la ayuda económica proporcionada por el grupo Santander a través de la Beca Iberoamericana JPI. Todos los autores expresan su más sincero agradecimiento a A. Tejeda por proporcionar los resultados de DRX, a C. Flores por su trabajo con MET y MAF, y a O. Novelo por las imágenes de MEB. Por último, quieren mencionar especialmente al Dr. P. Bosch, pues sin su inestimable ayuda este trabajo no hubiera sido posible.

Referencias

- 1 A. López Austin, L. López Luján, “Aztec human sacrifice”, en E. Brumfiel y G. Feinman (eds.), *The Aztec World*, Nueva York, Harry N. Abrams, 2008: 137-156.
- 2 C. Pijoan, A. Pastrana, “Método para el registro de marcas de corte en huesos humanos, el caso de Tlatelcomila, Tetelpan, D.F.”, *Estudios de Antropología Biológica*, vol. III, 1987: 419-35.
- 3 C. Pijoan, A. Pastrana, “Evidencias de actividades rituales en restos óseos humanos en Tlatelcomila, D.F.”, en M. Carmona (ed.), *El Preclásico o Formativo: avances y perspectivas*, México, Conaculta/INAH/Museo Nacional de Antropología, 1989: 287-306.
- 4 D.F. Holmes, C.J. Gilpin, C. Baldock, U. Ziese, A.J. Koster, K.E. Kadler, “Corneal Collagen Fibril Structure in Three Dimensions: Structural Insights into Fibril Assembly, Mechanical Properties, and Tissue Organization”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **98** (2001): 7307-7312.
- 5 J. Orgel, T.C. Irving, A. Miller, T.J. Wess, “Microfibrillar Structure of Type 1 Collagen In Situ”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **22** (2006): 103-115.
- 6 I. Leboeiro, C. Pijoan, J. Mansilla, “La calota de San Rafael de los Milagros”, *Materiales Avanzados*, **4** (2005): 31-38.
- 7 M.C. Bonmatí-Limorte, G. León-Albert, “Estudio del proceso de transformación del colágeno en gelatina”, *Anales de la Universidad de Murcia. Ciencias*, **39-40** (1983): 135-146.
- 8 K.M. Kirsch, B.D. Zelickson, C.B. Zachary, W.D. Tope, “Ultrastructure of Collagen Thermally Denatured by Microsecond Domain Pulsed Carbon Dioxide Laser”, *Archives of Dermatology*, **10** (1998): 1255-1259.
- 9 H.E.C. Koon, R.A. Nicholson, M.J. Collins, “A Practical Approach to the Identification of Low Temperature Heated Bone Using TEM”, *Journal of Archaeological Science*, **30** (2003): 1393-1399.
- 10 H.E.C. Koon, T.P. O'Connor, M.J. Collins, “Sorting the Butchered from the Boiled”, *Journal of Archaeological Science*, **37** (2010): 62-69.
- 11 M. Botella, I. Alemán, S.A. Jiménez, *Los huesos humanos: manipulación y alteraciones*, Barcelona, Ediciones Bellaterra, 1999.
- 12 P. Bosch, I. Alemán, C. Moreno-Castilla, M. Botella, “Boiled versus Unboiled, a Study on Neolithic and Contemporary Human Bones”, *Journal of Archaeological Science*, **38** (2011): 2561-2570.

13 A. Trujillo-Mederos, I. Alemán, M. Botella, P. Bosch, “Changes in Human Bones Boiled in Seawater”, *Journal of Archaeological Science*, **39** (2012): 1072-1079.

14 C. Pijoan, J. Mansilla, I. Leboreiro, V.H. Lara, P. Bosch, “Thermal Alterations in Archaeological Bones”, *Archaeometry*, **49** (2007): 713-727.

15 F. Miculescu, L.T. Ciocan, M. Miculescu, A. Ernuteanu, “Effect of Heating Process on Micro Structure Level of Cortical Bone Prepared for Compositional Analysis”, *Digestive Journal Nanomater Bios*, **6** (2011): 225-233.

16 R. Nelson, “A Microscopic Comparison of Fresh and Burned Bone”, *Journal of Forensic Science*, **37** (1987): 1055-1060.

17 A. Boyde, S.J. Jones, “Scanning Electron Microscopy of Bone: Instrument, Specimen, and Issues”, *Microsc Res Tech*, **33** (2) (1996): 92-120.

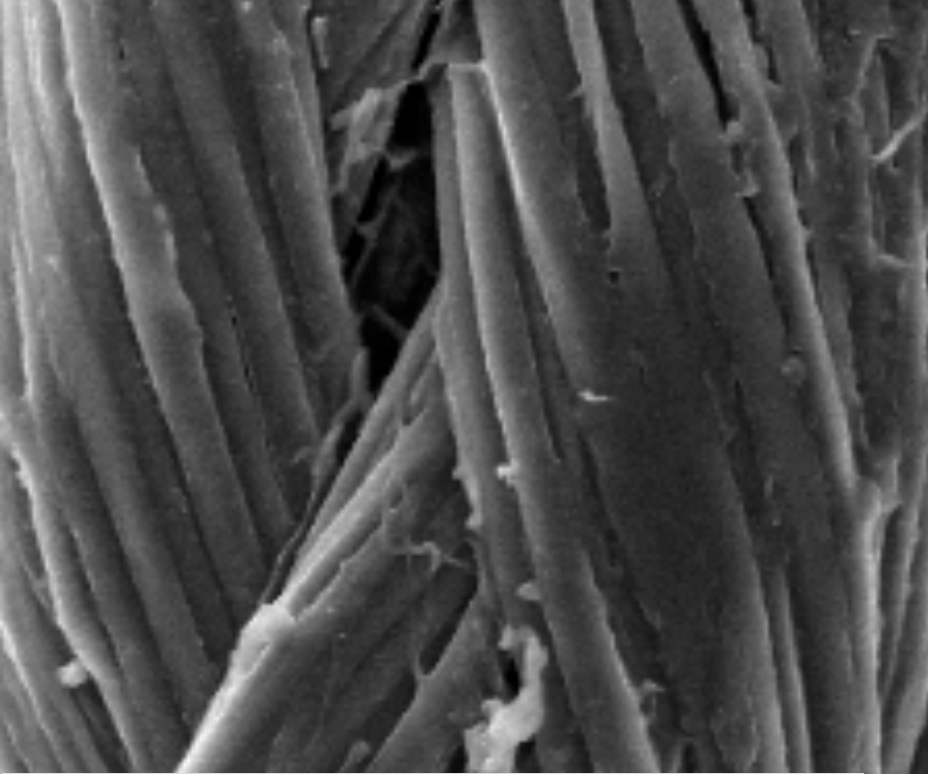
18 A. Solari, D. Olivera, I. Gordillo, P. Bosch, G. Fetter, V.H. Lara, O. Novelo, “Cooked Ones? Method and Practice for Identifying Bones Treated at Low Temperature”, *Journal of Osteoarchaeology*, (Accepted manuscript, 2013), DOI: 10.1002/oa.2311.

19 L. Labastida-Pólito, C. Piña-Barba, M.G. Romero-Valdovinos, S.R. Tello-Solís, “Physicochemical Properties of Collagen Sheet from Bovine Femur”. *J Appl Biomater Biomech*, **7** (2009): 200-214.

20 L. Bozec, M. Odlyha, “Thermal Denaturation Studies of Collagen by Microthermal Analysis and Atomic Force Microscopy”, *Biophys J.*, **6** (2010): 228-236.

21 B. Sahagún, *Historia general de las cosas de la Nueva España*, México, Imprenta del Ciudadano Alejandro Valdés, [ca. 1577] 1829.

*aiozetm@gmail.com



Materiales híbridos de silica-quitosano para aplicaciones biomédicas

Antonio Sánchez F. ^a, Rodrigo Cué Sampredo ^b, Laura Peña-Paras ^c, Alejandra Leyva Valdés ^b, Elisa M. Mendoza Zamarripa ^b, Luis A. Bautista Acuña ^b

a) DQA-Sanferd, Departamento Tecnológico de ITESM Campus Monterrey, b) Departamento de Física de ITESM Campus Monterrey, c) Departamento de Ingeniería, Universidad de Monterrey.

Resumen

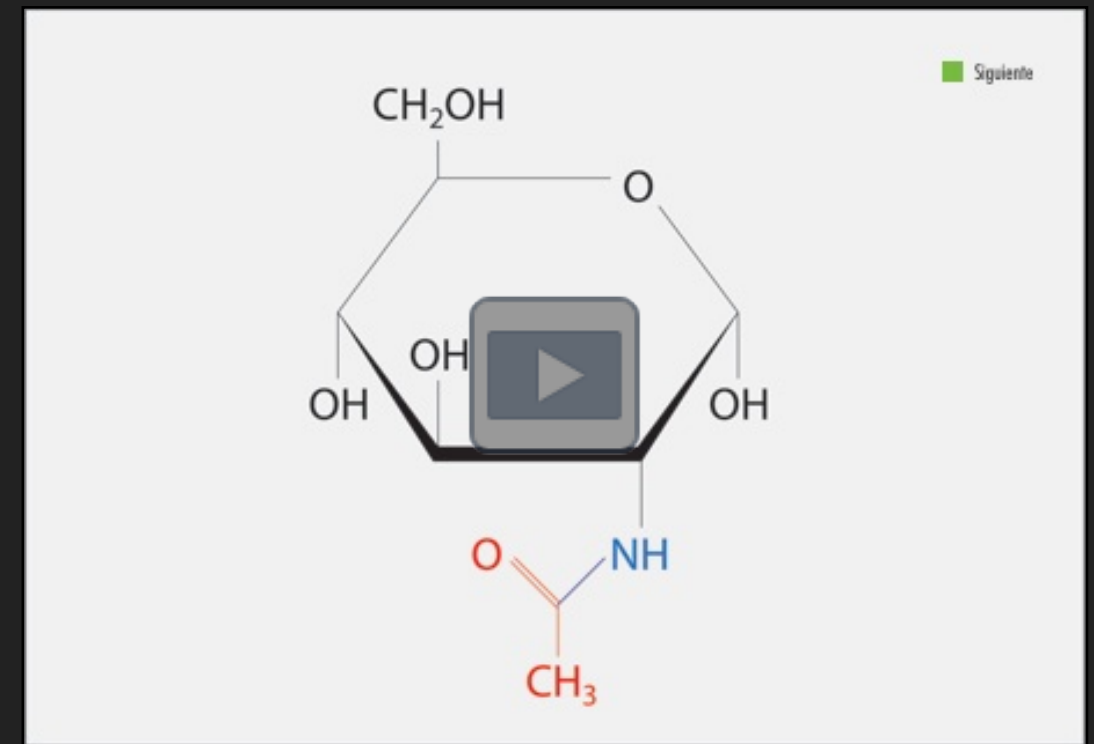
Las características fisicoquímicas del biomaterial híbrido silica-quitosano han revolucionado el diagnóstico y la terapia de varias enfermedades. En los últimos años se ha intensificado el estudio de este material debido a sus características de biocompatibilidad, cuyas propiedades son cada día mayores conforme avanzan los descubrimientos. La síntesis amigable, desde el punto de vista ambiental, y simple de esos materiales los hace competitivos con respecto a otros que se desarrollan con óxidos metálicos. La gran ventaja de esos materiales son sus aplicaciones biomédicas. Aquí se presenta la síntesis general de estos compuestos híbridos y su caracterización espectroscópica y calorimétrica, así como su posible aplicación en suturas quirúrgicas para la aceleración del proceso de cicatrización y el aumento de la coagulación.

Introducción

La quitina es un biomaterial conocido desde hace más de cuarenta años.¹ Se trata de un copolímero natural cuya estructura química base es la N-acetil-glucosamina, presente en el exoesqueleto de los crustáceos. Por su lado, el quitosano es un derivado deacetilado de la quitina, que existe en pequeñas cantidades en diversas clases de hongos y se usa principalmente como un producto químico de la quitina. Las funciones principales del quitosano son su actividad antimicrobiana y su función hacia las quitinasas, además de acelerar la formación de fibroblastos. Debido a esas funciones predominantes se ha empleado para propósitos biomédicos y en la preservación de alimentos por su alta solubilidad en disoluciones acuosas de ácidos orgánicos y disoluciones acuosas de ácido clorhídrico.

La N-acetil-D-glucosamina (GlcNAc) y la D-glucosamina (GlcN) son unidades monoméricas de la quitina y el quitosano, respectivamente; poseen tres tipos de grupos funcionales posicionados en C-2, C-3 y C-6, que ofrecen la posibilidad de modificaciones químicas para producir numerosos materiales con propiedades físicas y aplicaciones biomédicas, como piel artificial,² membranas de hemodiálisis,³ apósitos para heridas,⁴ materiales de sutura,⁵ liberación de fármacos,⁶ encapsulación de células⁷ y como barrera física para prevenir las adherencias posquirúrgicas.⁸ El dióxido de silicio o silica (SiO_2) es

N-Acetilglucosamina



químicamente idéntico al mineral de cuarzo cuando se manufactura y se usa en forma de partícula como relleno en materiales de polímero y caucho.⁹ La sílice es la base de los silicatos, que se obtienen por la síntesis de la sílice con óxidos metálicos. Esta reacción produce silicatos con Ca, Na, K, Al, Mg y otros elementos metálicos. Mizushima¹⁰ demostró que los biomateriales quitosano y silicato aumentan las características de biocompatibilidad y la permeabilidad de oxígeno hasta 150 veces. Las aplicaciones biomédicas más recientes del compuesto silica-quitosano se encuentran en

la nanomedicina, y se emplean nanotubos para la liberación de fármacos en terapia de cáncer¹¹ y sensores de colesterol.¹² Propiedades mecánicas y biocompatibles que son difíciles de satisfacer y de vital importancia en aplicaciones biomédicas podrían obtenerse con los mismos resultados, pero con un compuesto silica-quitosano en el que los silicatos son sintetizados únicamente con componentes orgánicos, dejando de lado la utilización de recursos no renovables para la síntesis de este material. Uno de los objetivos de este trabajo fue la síntesis de compuestos de silicio y quitosano para obtener compuestos biopoliméricos híbridos para aplicaciones biomédicas.

Producción y caracterización



líquido (“sol”) a fase sólida (“gel”) para la modificación final de las propiedades físicas y químicas de materiales a bajas temperaturas de procesamiento.¹³ Para la fabricación de la

Se sintetizaron ocho diferentes tipos de silicatos para la parte cerámica del compuesto por el método de sol-gel. Este método es un proceso muy versátil que involucra la transición de un

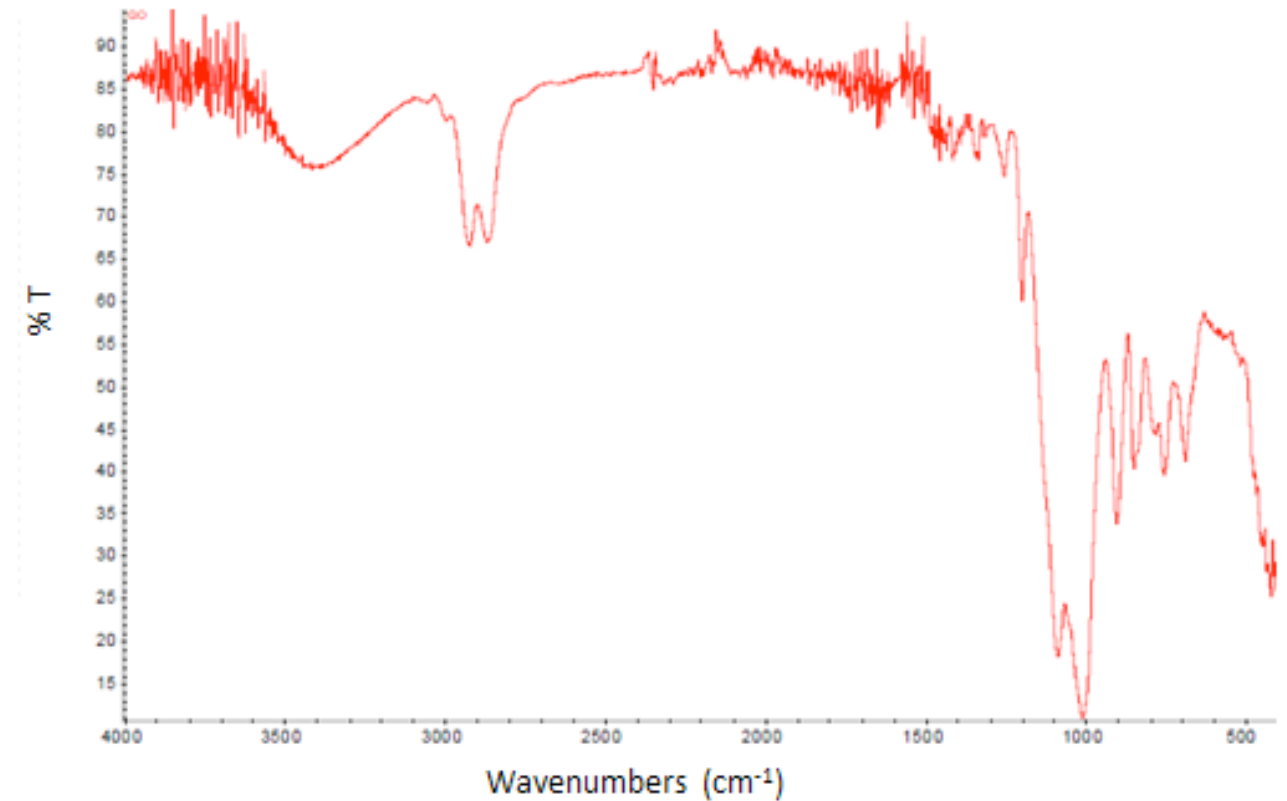


Figura 1. Espectro de IR de silicato sintetizado. Se observa una banda ancha de absorción situada a 3450 cm^{-1} característica de grupos --OH y una banda de grupos funcionales silanol (SiH_3OH) situada a 700 a 1000 cm^{-1} .

parte cerámica empleamos los silanos TEOS (Tetraetilortosilicato), GPTMS ((3-Glicidiloxipropil)trimetoxisilano), TMPS (Trimetoxi(propil)silano), EOS (Trietoxi(octil)silano) de Sigma Aldrich sin purificación adicional.

De igual manera, en la síntesis del compuesto silica-quitosano se siguió el método de sol-gel. Por espectroscopía de infrarrojo se caracterizó cada compuesto sintetizado. En la figura 1 se presenta un espectro representativo obtenido para uno de los productos desarrollados.

Recubrimiento en suturas quirúrgicas

El desarrollo de recubrimientos y membranas celulares a partir del material silica-quitosano es una de las aplicaciones más recurrentes,^{15,16} con esta base surge la idea de utilizar materiales híbridos de silica-quitosano como recubrimientos en suturas de grado médico: seda y ácido poliglicólico PGA para la aceleración del proceso de cicatrización. La idea se fundamenta en que el material silica-quitosano aumenta el grado de esterilización e higiene al inhibir el desarrollo de bacterias y hongos,¹⁷ y acelerar el proceso de cicatrización gracias al incremento en la permeabilidad del oxígeno hasta 150 veces.^{10,18}

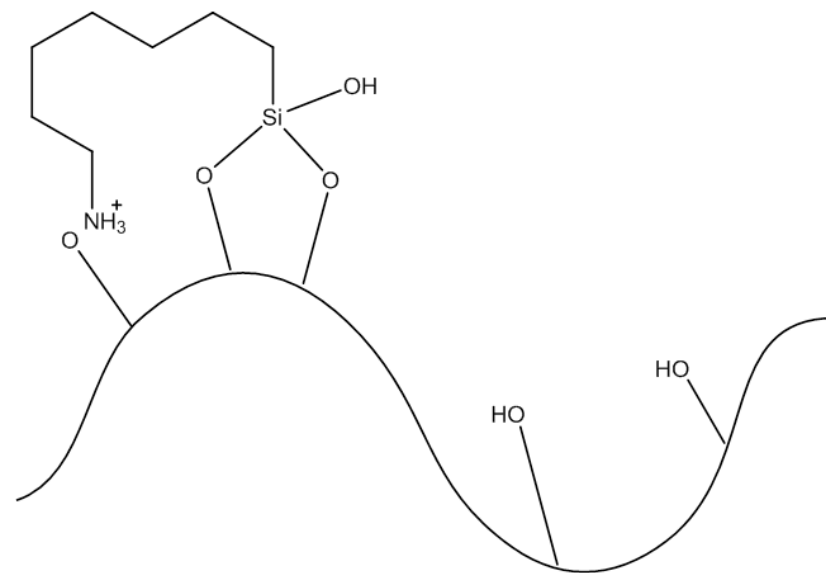
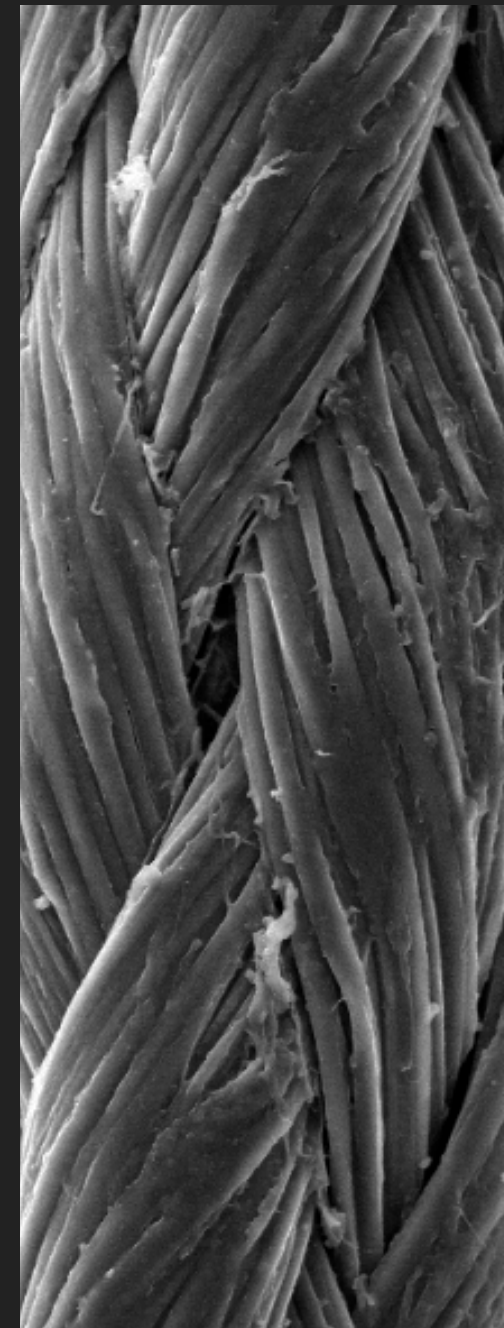


Figura 2. El grupo funcional silanol confirma un silicato de apariencia vítrea, que se ejemplifica en el grupo hidroxilo -OH. Cuando este enlace se desprende se posibilita la modificación, la unión química con otros componentes, en este caso, el quitosano.

A



B

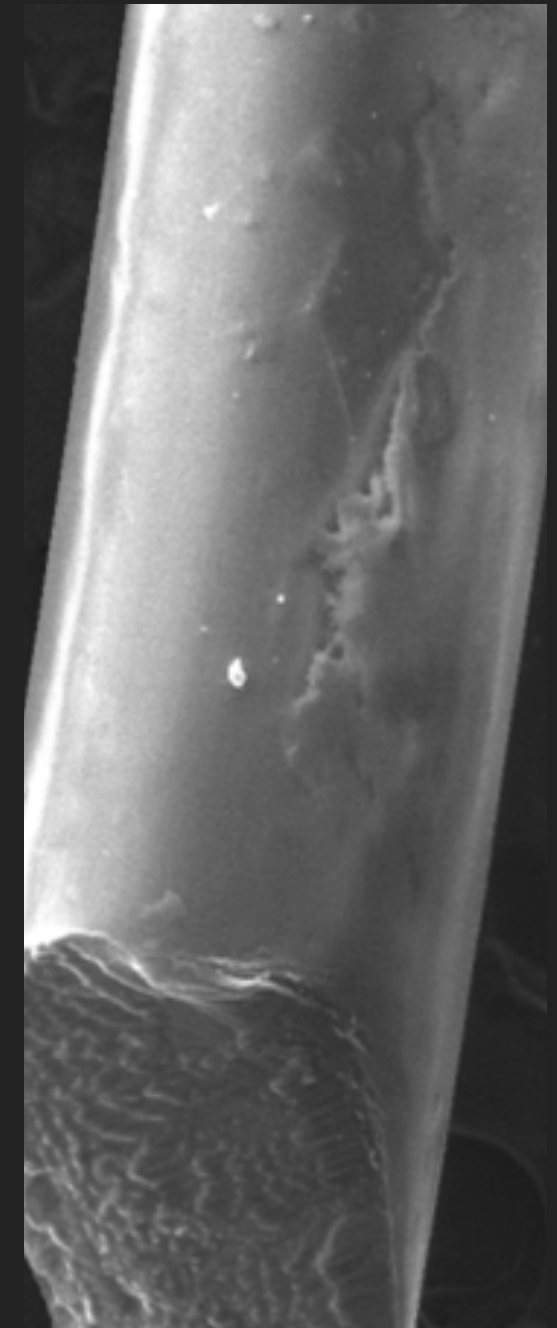


Figura 3. a) Sutura de seda con recubrimiento de silica-quitosano a 280X. b) Sutura de PGA con recubrimiento de silica-quitosano a 138X. Se confirman recubrimientos y adherencia uniformes del material sobre ambos tipos de suturas.

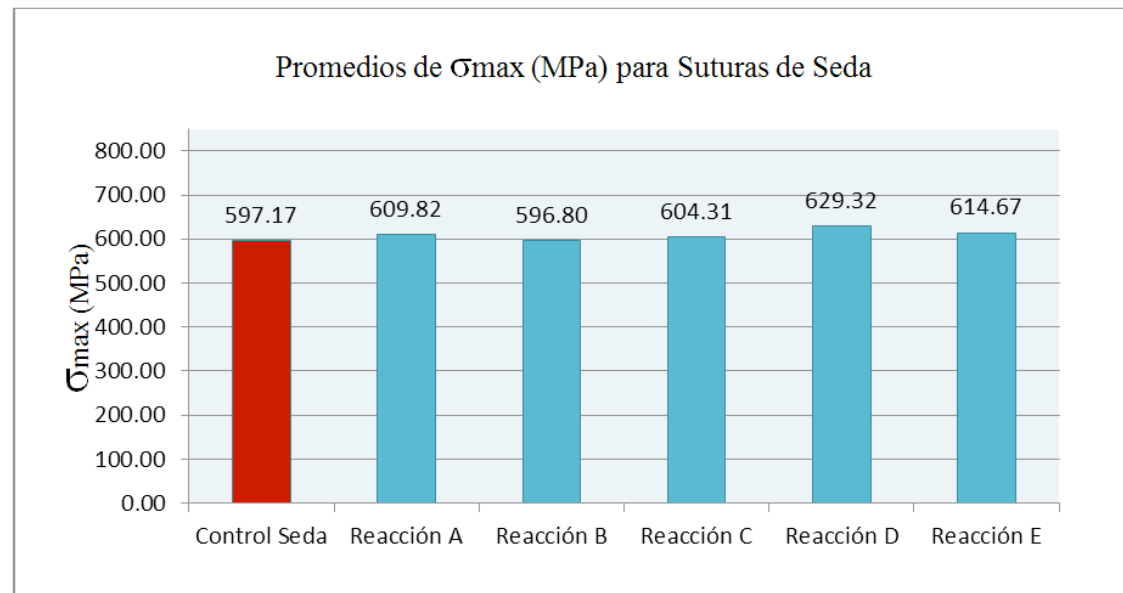
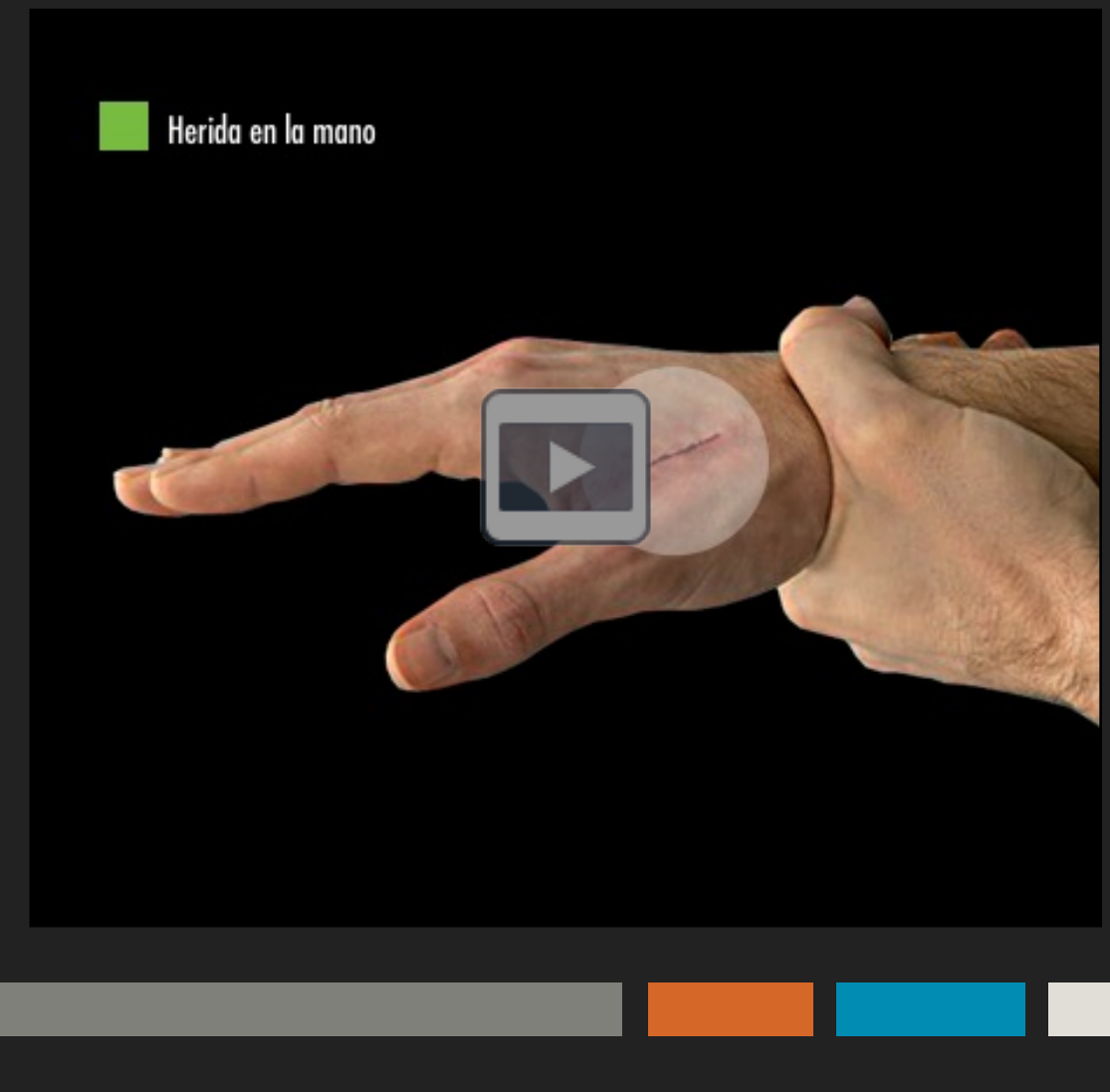


Figura 4. Esfuerzos máximos ($\sigma_{\max}$) en pruebas de tracción con suturas de seda. El $\sigma_{\max}$ en color rojo representa el valor promedio de las suturas de control.

La técnica empleada para el recubrimiento de las suturas quirúrgicas consistió en impregnar las suturas con cinco reacciones (reacciones de A a E) distintas de silica-quitosano y medir su resistencia a la tracción por medio de un dinamómetro multiensayos. Las pruebas de resistencia a la tensión se aplicaron para dos niveles de recubrimientos: sin recubrimiento (muestras control) y con recubrimiento de cinco diferentes reacciones de silica-quitosano. Cada prueba se repitió cinco veces para completar una estadística mínimamente representativa. Los resultados de las pruebas de tracción señalaron cambios mínimos en los $\sigma_{\max}$ calculados con la fórmula de $\sigma_{\max} = \frac{F_{\max}}{\Delta}$. Donde $F_{\max}$ corresponde al promedio de la fuerza máxima antes de la rotura de las cinco pruebas.

Recubrimiento en suturas quirúrgicas



Un incremento mínimo no significativo de los valores $\sigma_{\max}$ en las suturas de seda y PGA nos indica que los recubrimientos con el material híbrido de silica-quitosano no alteran las propiedades mecánicas originales de la sutura. Esto representa una ventaja para la aplicación de suturas quirúrgicas con recubrimientos que aceleran la cicatrización y el proceso de coagulación según los estudios reportados.

Comentarios finales

Con esta investigación hemos propuesto la síntesis de un material híbrido de silica-quitosano a través del método sol-gel y con la posibilidad de que sirva como biomaterial para aplicaciones biomédicas.

La aplicación desarrollada consistió en impregnar dos tipos de suturas quirúrgicas: seda y ácido poliglicólico PGA con los compuestos de silica-quitosano. Las suturas fueron probadas bajo tensión para reportar sus resultados y proponer una aplicación biomédica innovadora que promueva el proceso de cicatrización a través del aumento en la velocidad de coagulación, con base en la bibliografía reportada.^{10,18} Se detectó un mínimo aumento en los valores de elongación de las suturas de seda, lo que permite inferir mejoría en la ductilidad de esa sutura.

Se demostró que las suturas de seda y ácido poliglicólico PGA con recubrimiento de materiales silica-quitosano no alteran significativamente las propiedades mecánicas originales de las suturas. Esta característica se puede aprovechar para la implementación de suturas quirúrgicas con silica-quitosano añadido en su superficie o como parte de la sutura para favorecer el proceso de cicatrización.

Agradecimientos

Agradecemos al CIMAV Monterrey y al doctor Christian Mendoza por el apoyo en las caracterizaciones espectroscópicas y microscópicas; al profesor Alejandro Garza Villanueva y a los alumnos Pedro Barrera y Ana Gabriela Gutiérrez de la Universidad de Monterrey por el apoyo en la realización de las animaciones.

Referencias

- 1 S.H. Teoh, *Engineering Materials for Biomedical Applications*, Singapore, Mainland Press, 2007, vol. 1.
- 2 M. Gingras, I. Paradis, F. Berthod, “Nerve Regeneration in a Collagen-chitosan Tissue-Engineered Skin”, *Biomaterials*, **24** (2003): 1653-1661.
- 3 M.M. Amiji, “Hemodialysis, Surface Modification of Chitosan Membranes by Complexation Interpenetration of Anionic Polysaccharides for Improved Blood Compatibility”, *Biomaterials Science, Polymer Edn.*, **8** (1996): 281.
- 4 G. Bingini, G. Bertani, and R. Muzzarelli, “Wound Management with N-carboxybutylchitosan”, *Biomaterials*, **12** (1991): 281-291.
- 5 R.A.A. Muzzarelli, “Biochemical Significance of Exogenous Chitins and Chitosans in Animals and Patients”, *Carbohydrate Polymers*, **20** (1993): 7-16.
- 6 K. Renne *et al.*, “Prevention of Experimental Postoperative Peritoneal Adhesions by N,O-carboxymethyl Chitosan”, *Surgery*, **120** (1996): 866-870.
- 7 L. Reis Rui, J. San Román, *Biodegradable Systems in Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, Nueva York, CRC Press, 2005: 325-326.
- 8 E. Khor, *Engineering materials for biomedical applications*, Singapore, World Scientific, 2004: 11-13.
- 9 J.P. Lakes, *Biomaterial*, s.l., Nueva York, Springer, 2007.
- 10 T. Susuki y Y. Mizushima, “Characteristics of Silica-chitosan Complex Membrane and their Relationships to the Characteristics of Growth and Adhesiveness of L-929 Cells Cultured on the Biomembrane”, *Journal of Fermentation and Bioengineering*, **2** (1997): 128-132.
- 11 Z. Zhen, X. Hu, Z. Deng, S. Wu, Z. Xu y P.K. Chu, “Hollow Chitosan-silica Nanospheres as pH-sensitive Targeted Delivery Carriers in Breast Cancer Therapy”, *Biomaterials*, **32** (2011): 4976-4986.
- 12 P.R. Solanki, A. Kaushik, A.A. Ansari, A. Tiwari, B.D. Malhotra, “Multi-walled Carbon Nanotubes/sol-gel-derived Silica/chitosan Nanobiocomposite for Total Cholesterol Sensor”, *Sensors and Actuators*, **137** (2009): 727-735.
- 13 F. Al-Sagheer y S. Muslim, “Thermal and Mechanical Properties of Chitosan/SiO₂ Hybrid Composite”, *Journal of Nanomaterials*, (2010), Article ID 490679.
- 14 R. Fernandes de Farias y C. Airoidi, “Uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais”, *Química Nova*, **23** (2000): 496-503.

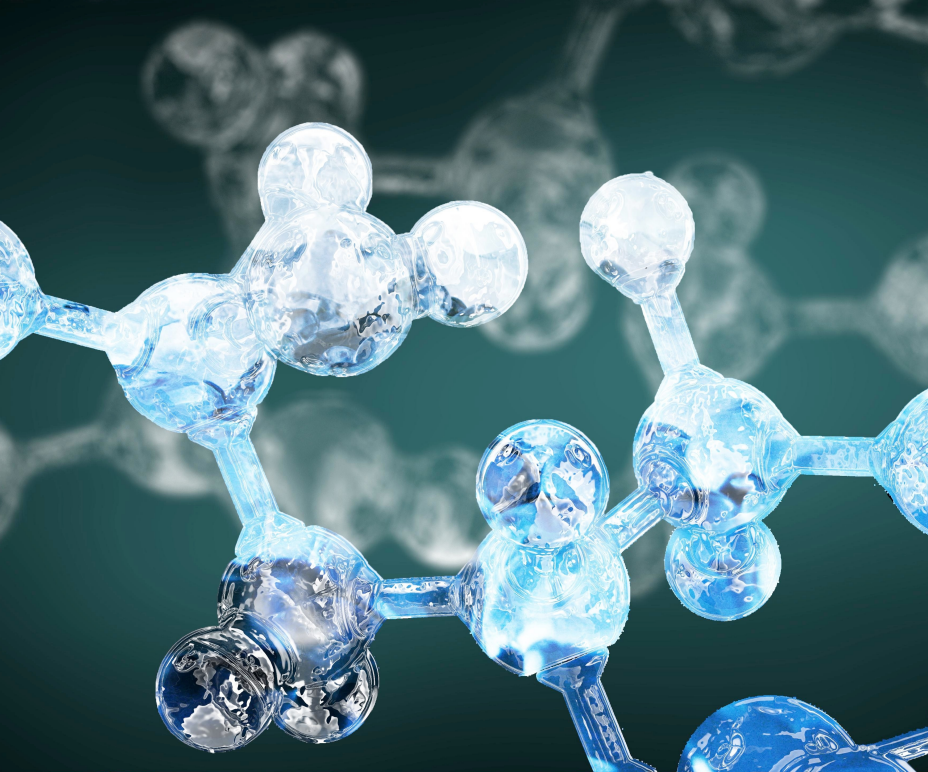
15 T. Suzuki, Y. Mizushima, T. Umeda y R. Ohashi, “Further Biocompatibility of Silica-chitosan Complex Membrane in the Production of Tissue Plasminogen Activator by Epithelial and Fibroblast Cells”, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **88** (1999): 194-199.

16 A. Kros, M. Gerritsen, V.S.I. Sprakel, N..J.M Sommerdijk, J.A. Jansen y R.J.M Nolte, “Silica-based Hybrid Materials as Biocompatible Coatings for Glucose Sensors”, *Sensors and Actuators*, **81** (2001): 68-75.

17 Y. Cho, R. Shi, R.B. Borgens y A. Ivanisevic, “Functionalized Mesoporous Silica Nanoparticle Based-drug Delivery System to Rescue Acrolein-mediated Death Cell”, *Nanomedicine*, **4** (2008): 507-519.

18 D. Tian *et al.*, “Biodegradable and Biocompatible Inorganic-organic Hybrid Materials”, *Polymer*, **39** (1998): 855-864.

*asanfer@itesm.mx **emendoza1@udem.net



Polímeros de coordinación porosos (PCP) como nuevas plataformas energéticas: la importancia de los centros metálicos insaturados

Argel Ibarra, IIM-UNAM.

Vivimos en un mundo con una gran y constante demanda de energéticos. En particular, la energía eléctrica se ha convertido en una parte esencial de la sobrevivencia y el progreso. Sin embargo, su producción es también la causa principal de muchos problemas ambientales en la actualidad, como el calentamiento global y la acidificación de los océanos. Hoy, el constante y acelerado requerimiento de energía enfrenta el reto de la utilización de diferentes fuentes, más eficientes que las que usamos; lo cual implica el perfeccionamiento de la cadena energética en todos los aspectos: generación, almacenamiento y consumo. El mejoramiento en la eficiencia del consumo energético significa tanto el cambio en los hábitos de uso como la reducción del mismo; es decir que los procesos de conversión de energía tienen que ser mejores y más eficientes. Un ejemplo típico son los focos compactos fluorescentes, los cuales utilizan sólo una fracción de la energía que los focos incandescentes requieren.

Paralelamente, el suministro de energía necesita estar garantizado y por eso las fuentes de energía renovables representan la alternativa más confiable y sustentable, ya que al mismo tiempo su impacto para el medio ambiente es mínimo.¹ Las tecnologías que explotan estas fuentes de energía se desarrollan rápidamente pero, con algunas excepciones, este desarrollo está determinado por el modelo de la comercialización. El empleo de las fuentes de energías renovables o limpias ha sido hasta ahora errático e inconstante, por lo tanto, el mejoramiento en la capacidad de almacenamiento y en el suministro resulta imprescindible. Así, el desarrollo de métodos inteligentes de generación y almacenamiento de energía son un gran reto para la comunidad científica. El diseño de nuevos materiales, en particular los nanomateriales, tiene un papel crucial en este desafío, que busca establecer procesos energéticos más eficientes y reciclables.

Introducción a los materiales de coordinación porosos (PCP)

En años recientes el estudio de una nueva clase de materiales, constituidos por centros metálicos y ligandos orgánicos, se ha incrementado considerablemente.² Estos materiales son conocidos como polímeros de coordinación porosos (PCP) o más comúnmente, como redes metal-orgánicas (MOF por sus siglas en inglés, metal-organic frameworks). Las propiedades

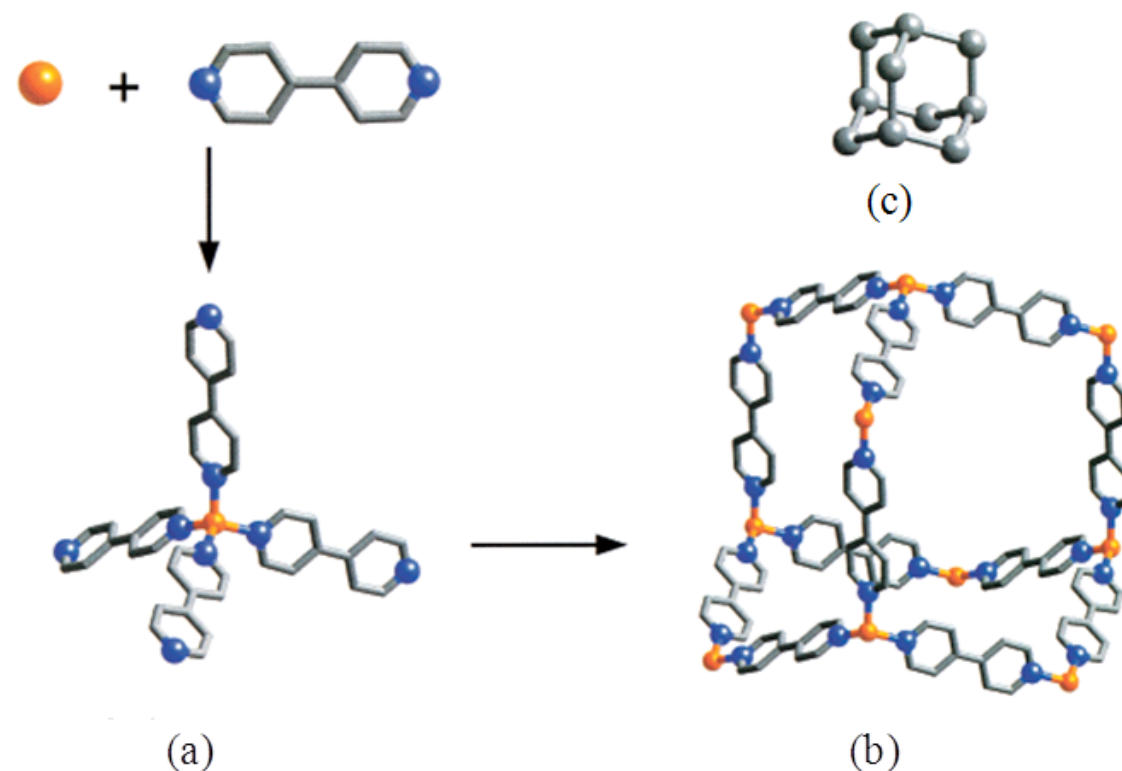


Figura 1. Esquema de construcción de un polímero de coordinación: a) copolimerización de iones metálicos (esferas anaranjadas) con ligandos orgánicos (C: gris e H: azul), b) estructura flexible de iones metálicos y ligandos tipo 4,4'-bipiridina, c) topología tipo diamante de la estructura b).

fisicoquímicas (como el tamaño de poro, la pureza o la composición química) de los PCP pueden modularse fácilmente, lo que las hace un excelente candidato para la adsorción y el almacenamiento de gases. Un polímero está constituido por la unión covalente de unidades monoméricas, lo que da lugar a un material con alto peso molecular.³ Por su parte, un polímero de coordinación, es un sistema infinito, constituido por bloques de construcción unidos mediante enlaces de coordinación. Dichos bloques están formados por centros metálicos y ligandos orgánicos (figura 1). El proceso

de construcción de un polímero de coordinación depende directamente de la formación de enlaces de coordinación, los cuales se crean por la donación del par de electrones del ligando (base de Lewis) a los centros metálicos (ácido de Lewis), o mediante la atracción electrostática entre las cargas positivas de los iones metálicos y la polarización de las cargas negativas del ligando. Asimismo, en estos materiales pueden presentarse otro tipo de interacciones, como puentes de hidrógeno, fuerzas π - π e interacciones de Van der Waals, entre otras.⁴

Las características estructurales de los PCP están determinadas por la naturaleza del centro metálico y del ligando orgánico, así como por los disolventes o contraiones que se usan durante la síntesis.⁵ Los contraiones cambian el entorno del ion metálico y generan el traslape de la estructura debido a la creación de interacciones débiles dentro del polímero de coordinación. Por su parte, las moléculas de disolvente generalmente cristalizan junto con el PCP, durante la síntesis, y modifican el tamaño del poro del PCP resultante. Con frecuencia, los centros metálicos son los iones de los metales de transición, que pueden generar una amplia gama de estructuras. Las propiedades de estos metales, como el estado de oxidación y el número de coordinación (que varía en general de dos a siete) generan geometrías lineales, trigonales, cuadradas planas, tetraédricas, piramidales trigonales, bipiramidales trigonales, octaédricas, bipiramidales pentagonales y algunas geometrías con formas distorsionadas.⁵

Los iones lantanoides, cuyo número de coordinación varía entre siete y diez, tienen geometrías poliédricas y pueden generar PCP con topologías particulares.⁶ En la formación de los PCP, los ligandos orgánicos deben cumplir algunos requisitos para formar los enlaces de coordinación, principalmente deben ser multidentados, tener por lo menos un átomo donador (N-, O- o S-) y ser neutros o aniónicos. La estructura de un polímero de coordinación también está influida por la forma, la longitud y los grupos funcionales presentes en el ligando orgánico. Entre los ligandos utilizados con más frecuencia en la síntesis de los PCP se encuentran la piperazina,⁷ la 4,4'-bipiridina^{7,8} (ligandos neutros) y los policarboxilatos (ligandos aniónicos). Los policarboxilatos pueden ser di-,⁹ tri-,⁹ tertra-,¹⁰ y hexacarboxilatos.¹¹ La unión de los ligandos con el centro metálico puede generar un arreglo unidimensional (1D), bidimensional (2D) o tridimensional (3D), que depende del centro metálico.¹² En una red 1D, dos moléculas de ligando se coordinan con el centro metálico para generar una cadena; mientras que en una red 2D, son tres o cuatro moléculas de ligando las que se coordinan, para generar un plano que crece en dos dimensiones. En un polímero de coordinación 3D, el centro metálico, con alto número de coordinación, se une a más de tres moléculas de ligando a lo largo de las tres dimensiones espaciales, para generar una estructura tridimensional, con poros y cavidades definidas. Los polímeros de coordinación tridimensionales tienen una amplia gama de aplicaciones, por ejemplo: la catálisis heterogénea,¹³ el intercambio iónico,¹⁴ la

Reacción de hidrógeno y oxígeno

■ Siguiente

Oxígeno



tecnología de sensores,¹⁵ la óptica no lineal,¹⁶ la liberación controlada de fármacos,¹⁷ la conductividad eléctrica,¹⁸ la luminiscencia,¹⁸ el magnetismo,¹⁹ el almacenamiento, la adsorción y la separación de gases.²⁰

Almacenamiento de hidrógeno (H₂) en PCP

En diferentes referencias bibliográficas se ha enfatizado que el uso de combustibles fósiles ha sido, en gran medida, el insumo principal para el desarrollo tecnológico que sostiene nuestra forma de vida, así como el desarrollo de nuestra civilización. Sin embargo, su uso indiscriminado ha causado diversos daños al medio ambiente, algunos de ellos irremediables, que amenazan así a la economía mundial, la sociedad y el entorno natural. Por lo que respecta a México, país productor y exportador de petróleo, ha sustentado su desarrollo económico primordialmente en la extracción y explotación de este recurso fósil. Debido a que la producción nacional de petróleo ha disminuido considerablemente en los últimos diez años, el país podría enfrentar una situación de crisis energética. La realidad es que tanto en México como en el mundo entero se debe transitar hacia un contexto energético fundamentado en energías renovables. Entre las fuentes alternativas de energía, el hidrógeno (H₂) mantiene una posición privilegiada debido a su alto contenido energético y compatibilidad ambiental.²¹ El H₂ no se define formalmente como una fuente de energía, más bien es un

portador de la misma.²² Su combustión con O₂ es totalmente limpia ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) y produce energía ($\Delta H = 120 \text{ kJ/g}$) y H₂O. Dado que el H₂ es un portador energético libre de carbón, tiene la mayor densidad energética posible. La energía específica del H₂, basada en la masa, contenida en 18 kg de H₂ es aproximadamente equivalente a 50 kg de gasolina.²³ Por lo tanto, el H₂ posee un gran potencial como acarreador de energía, combustible para la industria del transporte y también para su uso en celdas de almacenamiento, y por eso diversos sectores industriales están invirtiendo en la denominada economía del H₂²⁴ así como en tecnologías comprometidas con el desarrollo de la sustentabilidad. Las desventajas principales de la utilización del H₂ están relacionadas con la seguridad. Cuando el H₂ se mezcla con aire (O₂), incluso en concentraciones muy bajas, es potencialmente explosivo. El almacenamiento de H₂ como líquido requiere temperaturas muy bajas (20 K a 1 bar),²⁵ y como gas debe almacenarse a presiones extremadamente altas (350-700 bar),²⁵ en otras palabras, los procesos son complicados y caros. El almacenamiento y el uso del H₂ son grandes retos para las nuevas tecnologías energéticas. Los objetivos más importantes que la economía del H₂ enfrenta son: el desarrollo efectivo y eficiente de medios de almacenamiento para el H₂ y el mejoramiento de los catalizadores para la oxidación de H₂. Actualmente, la investigación de las tecnologías para el almacenamiento de H₂ pretende reducir el volumen que naturalmente el H₂ ocupa en su estado gaseoso termodinámicamente estable, a

temperatura y presión ambiente; para lograr este objetivo, se postula la captura del H₂ de una manera estable y segura, por ejemplo en un sólido mediante interacciones, fuertes o débiles, como enlaces covalentes o interacciones de Van der Waals. Gracias a la alta cristalinidad, gran porosidad, pureza y el control en el diseño estructural que los PCP muestran, estos materiales se perfilan como candidatos muy prometedores en el campo de almacenamiento de H₂.^{26,27}

Enlace entre H₂ y especies metálicas

En el campo del almacenamiento de H₂, los PCP enfrentan un reto muy interesante: el aumento en la fuerza de interacción entre H₂ y el material. Por lo tanto, es necesario racionalizar la naturaleza de estos materiales. Puesto que los PCP están constituidos por centros metálicos y ligandos orgánicos, la interacción de H₂ con dichos componentes intrínsecos constituye un amplio campo de estudio. El H₂ ha sido sujeto de estudio en diversos experimentos y cálculos teóricos, que han proporcionado muchos de los descubrimientos fundamentales en el campo de la estructura electrónica y el enlace químico. El primer ejemplo de un complejo de H₂ fue exitosamente aislado en 1984 por Kubas y colaboradores.²⁸ Empleando difracción de neutrones y otras técnicas de caracterización, mostraron que el complejo $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_2(\text{H}_2)]$,²⁹ (Cy = ciclohexil) contenía H₂ lateralmente coordinado, y que la distancia H-H era

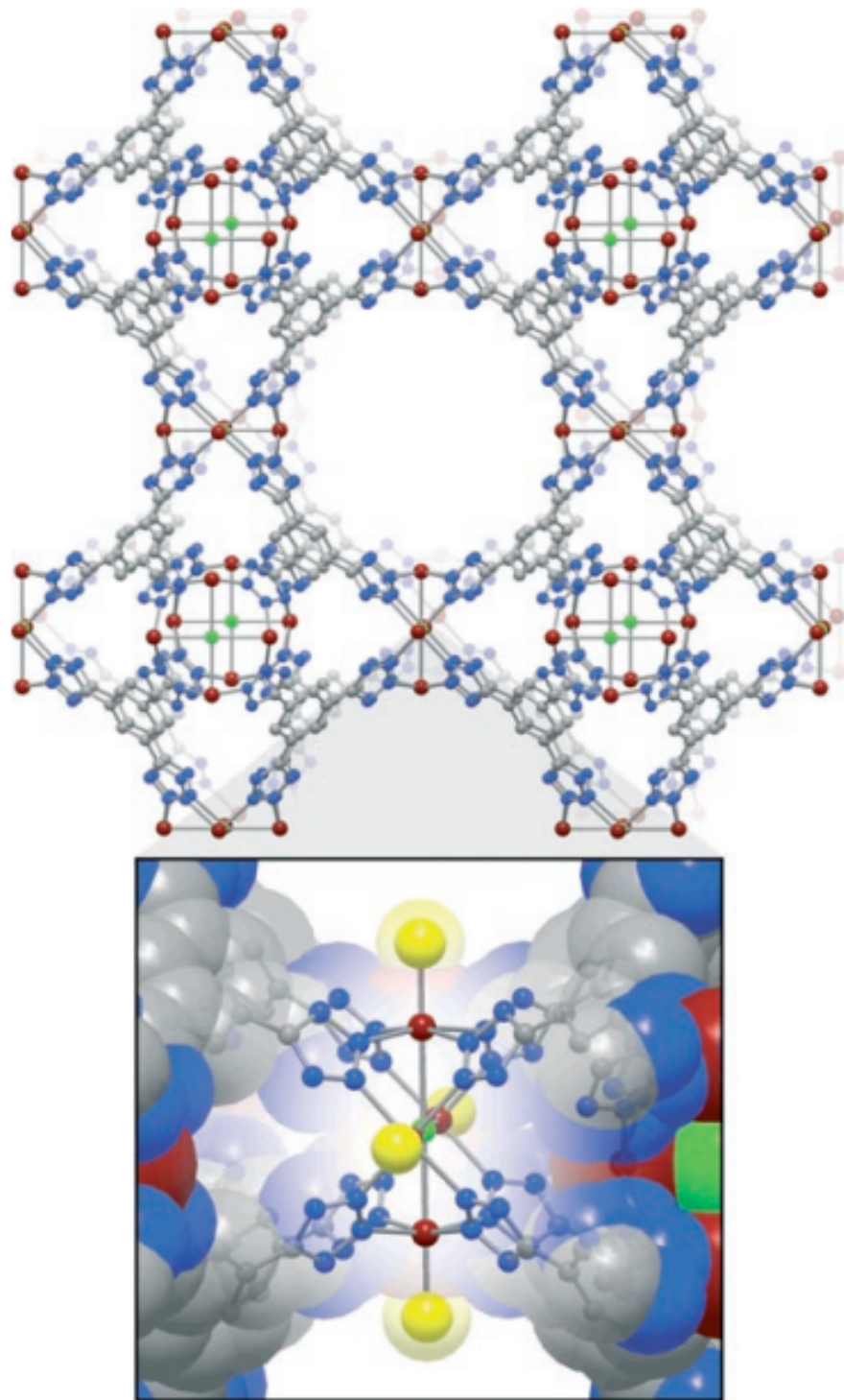


Figura 2. Vista de una porción de la estructura cristalina de $\{\text{Mn}_3[(\text{Mn}_4\text{Cl})_3(\text{BTT})_8(\text{CH}_3\text{OH})_{10}]_2\}_\infty$ y de la posición del enlace Mn(II)-D₂ (esferas amarillas).

ligeramente mayor en relación al H₂ en estado gaseoso. Este importante resultado demostró que este complejo no era un clásico di-híbrido.³⁰ Desde entonces, más de 600 complejos de este tipo se han reportado con casi todos los metales de transición (figura 2).³¹ El interés en complejos de H₂ ha evolucionado del campo de la ciencia pura a la ciencia aplicada, y dicho interés se ha enfocado en posibles aplicaciones en la producción y almacenamiento de H₂ (como combustible). Asimismo, investigaciones teóricas sobre el enlace entre H₂ y diversos centros metálicos ha contribuido considerablemente al diseño de nuevos materiales capaces de almacenar H₂.³² Por lo tanto, la afinidad de enlace del H₂ puede incrementarse si se permite la interacción de éste con centros metálicos insaturados o parcialmente cargados, mediante cargas inducidas, dipolos, cuadrupolos y, en algunas ocasiones, efectos de transferencia de carga, como la donación de la densidad electrónica τ del H₂ hacia el metal. La primera evidencia experimental del enlace entre H₂ y un centro metálico en un PCP lo proporcionaron Bordiga y sus colaboradores,³³ quienes confirmaron que al remover moléculas de H₂O de los centros metálicos de Cu(II) no cambia el estado de oxidación del cobre y que la cristalinidad del material se conserva. Además, demostraron que el H₂ adsorbido dentro del PCP de Cu(II) despliega una banda de absorción infrarroja a 4100 cm⁻¹, la cual es característica de las interacciones metal-H₂.³⁴ Long *et al.*, por su parte, utilizaron difracción de neutrones en el material $\{[\text{Mn}_3[(\text{Mn}_4\text{Cl})_3(\text{BTT})_8(\text{CH}_3\text{OH})_{10}]_2]\}_\infty$, (BTT₃₋ = 1,3,5-

benzenotristetrazolato) para encontrar que la distancia Mn(II)-H₂ es igual a 2.27 Å (figura 2). Es importante resaltar que esta distancia (2.27 Å) es relativamente más corta que la distancia reportada por Kepert en el enlace Cu(II)-H₂ (2.39 Å).³⁵ Esta diferencia se correlaciona perfectamente con la observación experimental (entalpía de adsorción de H₂), ya que el H₂ se enlaza más fuertemente con el material compuesto por Mn(II) que con el constituido por Cu(II), dado que los valores de las entalpías de adsorción son 10.1 y 6.8 kJ mol⁻¹, respectivamente.³⁵

Generación de centros metálicos insaturados

Como se describió anteriormente, la generación de centros metálicos insaturados en los PCP proporciona el aumento en la capacidad de adsorción de H₂ en los mismos. En la bibliografía existen tres estrategias para la generación de los centros metálicos insaturados. La más común implica la remoción de ligandos volátiles, que se encuentran enlazados al centro metálico, éstos son normalmente ligandos terminales (eliminación de moléculas de disolvente coordinadas). La síntesis de los PCP saturados (o solvatados) es la metodología que más se emplea para la generación de clústeres metálicos, con sitios metálicos de coordinación insaturados (o sitios de coordinación libre). Las moléculas de disolvente como N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dietilformamida (DEF), 1,4-dioxano, agua o metanol pueden

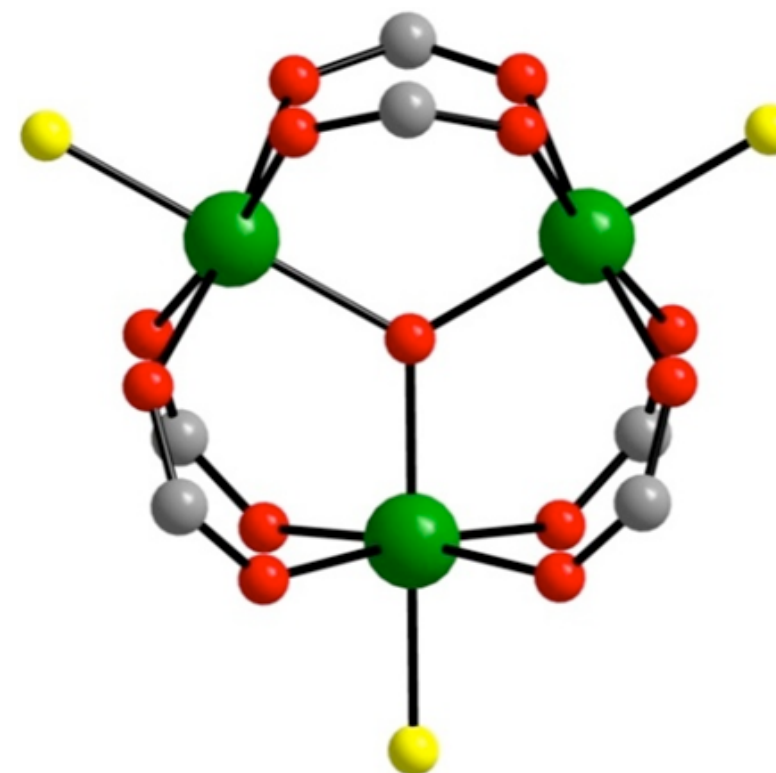


Figura 3. Vista de la unidad trinuclear [M₃(μ₃-O)(O₂CR)₆]. Las esferas amarillas representan los sitios potenciales de enlace de H₂. Verde, rojo y gris representa el ion metálico (M), átomos de O y átomos de C, respectivamente.

removerse para generar los sitios de coordinación insaturados. La mayoría de estos PCP están basados en clústeres metálicos, relativamente pequeños, multinucleares, enlazados por grupos carboxilato, en los que se remueve el disolvente y se generan así sitios de coordinación libres. Uno de los clústeres más frecuentes es la unidad binuclear tetra-carboxilato o *paddlewheel*, [M₂(O₂CR)₄], el cual en general se forma con cationes de Cu(II)^{36,37} que están coordinados a cuatro grupos carboxilato y a una molécula de disolvente, en una geometría cuadrada piramidal. Otro clúster metálico, menos común, es la unidad [M₃(μ₃-O)(O₂CR)₆] (figura 3). En

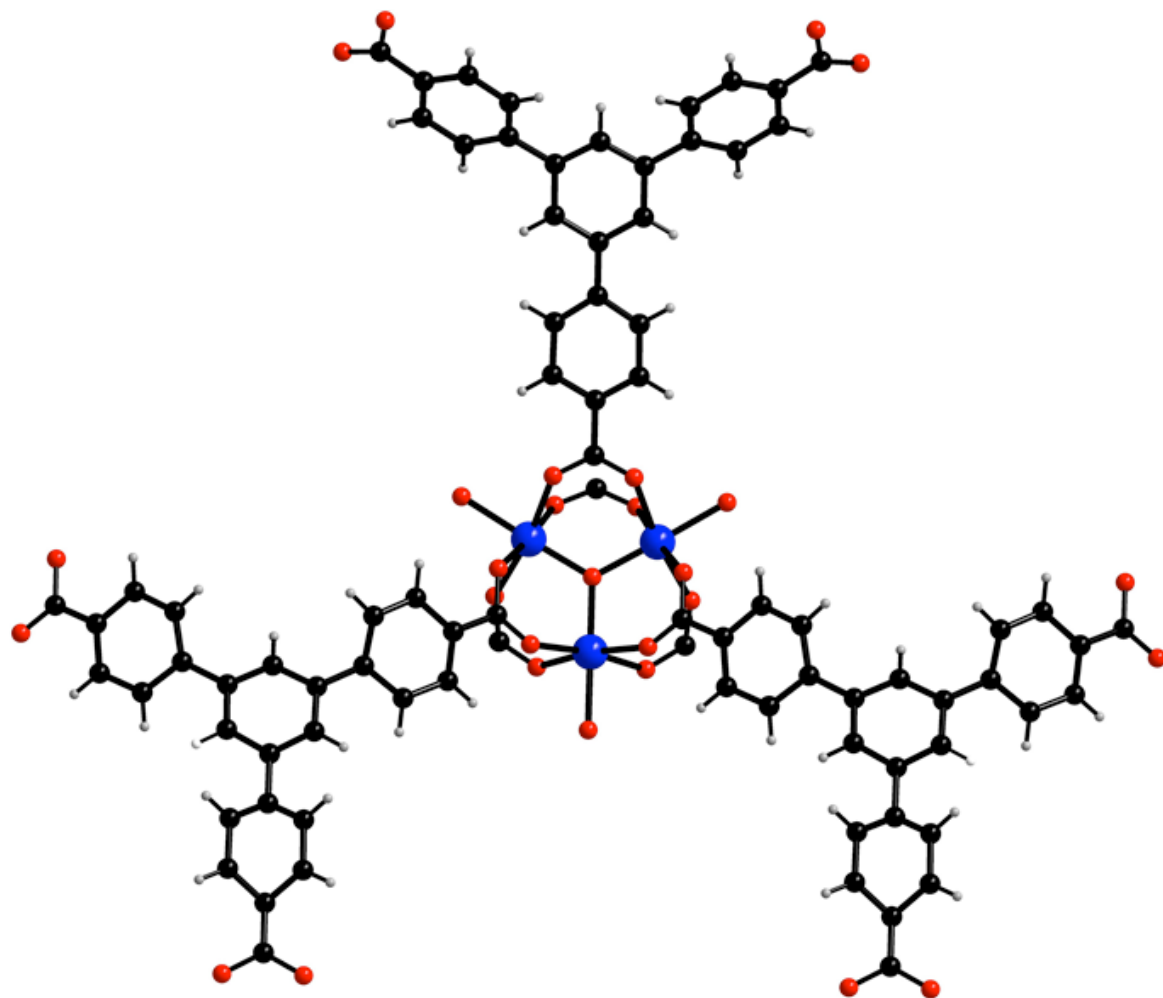


Figura 4. Sc(III)-PCP incorporando trinúcleos del tipo $[\text{Sc}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CR})_6]$.

este caso, cada ion metálico de esta unidad trinuclear exhibe un sitio potencial de enlace de H_2 (figura 3, esferas amarillas). Por ejemplo, Eddaoudi y colaboradores³⁸ estudiaron el PCP con clústeres trinucleares basado en In(III), $\{[\text{In}_3\text{O}(\text{C}_{16}\text{N}_2\text{O}_8\text{H}_6)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)\}_\infty$, ($\text{C}_{16}\text{N}_2\text{O}_8\text{H}_6 = 3,3', 5,5'$ azobenzenotetra-carboxilato), y comprobaron que la generación de centros metálicos insaturados aumenta considerablemente la capacidad de almacenamiento de H_2 .

Asimismo, Schröder y colaboradores³⁹ demostraron, mediante espectroscopia infrarroja, la generación centros metálicos insaturados en un PCP de Sc(III), $\{[\text{Sc}_3\text{O}(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5(\text{DMF})\}_\infty$ ($\text{L}_2 = 1,3,5$ -tris(4-carboxifenil)benzeno) (figura 4), y cómo ésta se encuentra directamente relacionada con el aumento en la capacidad de almacenamiento y entalpía de adsorción de H_2 .

Almacenamiento de metano (CH_4) en PCP

El metano (CH_4), principal componente del gas natural, es un combustible abundante y se considera también un acarreador energético prometedor. Las celdas de combustible basadas en metano representan una alternativa interesante para los motores de combustión interna. Sin embargo, muchos retos limitan su efectividad para el uso en automóviles. Uno de los problemas centrales es la seguridad en su almacenamiento, además de que se tiene que abaratar su costo. Actualmente, el CH_4 se comprime y almacena en tanques a presiones de aproximadamente 250 bar y temperatura ambiente. A presiones tan altas, los costos y la efectividad del volumen del tanque de combustible permanecen como problemas fundamentales. Para resolver dichas dificultades técnicas, la investigación de materiales porosos para el almacenamiento de CH_4 se ha intensificado. Tradicionalmente, los dos materiales más estudiados para tal fin son las zeolitas y los materiales de carbono poroso.⁴⁰ En años recientes, se ha

intensificado el estudio de los polímeros de coordinación porosos (PCP) para el almacenamiento de CH_4 . Si bien es cierto que el primer trabajo de almacenamiento de CH_4 en PCP fue publicado en 1997,⁴¹ este campo de investigación no se ha desarrollado tanto como el del almacenamiento de H_2 . Posteriormente, Yaghi y colaboradores,⁴² en 2002, presentaron resultados más significativos. Incluso, en 2008 Zhou *et al.*⁴³ sintetizaron un PCP denominado PCN-14, y reportaron la capacidad récord de almacenamiento de CH_4 para este tipo de materiales; gracias a este resultado, la investigación de la captura de CH_4 en PCP se intensificó.

A pesar de la existencia de una gran cantidad de datos experimentales sobre el almacenamiento de metano en estos materiales, las investigaciones detalladas sobre los mecanismos de adsorción de CH_4 en PCP son todavía pobres. En general, se creía que la adsorción de cualquier gas en los materiales fisisorbentes estaba relacionada con el área superficial. Por ejemplo, el material MOF-5 presenta un área superficial considerablemente mayor que el material PCN-14, sin embargo la capacidad de almacenamiento (de CH_4) de este último es del doble. Esta diferencia se atribuye a la existencia de nanojaulas (*nanocages*) dentro de la estructura del material PCN-14, formadas a partir de los ligandos de antraceno, con los cuales está constituida, lo que propicia fuertes interacciones entre el CH_4 y el material. Este resultado se corroboró mediante el cálculo de la entalpía de adsorción de CH_4 , la cual es de aproximadamente 30 kJ/mol. Además de la funcionalización del ligando constituyente del PCP, la

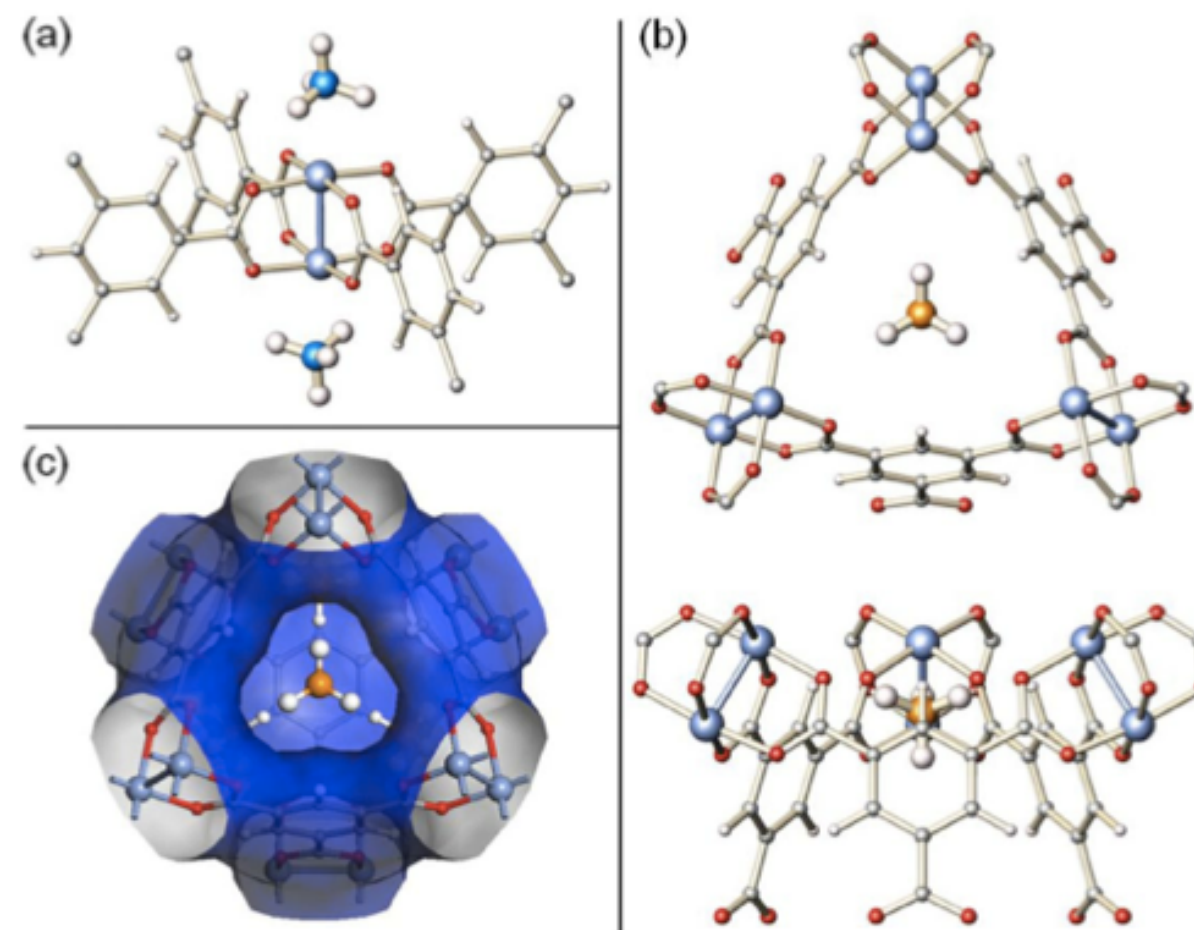


Figura 5. a) Moléculas de CH_4 adsorbidas en los centros metálicos insaturados; b) y c) vistas de la estructura de HKUST-1 y CH_4 .

generación de centros metálicos insaturados ha demostrado ser otra ruta efectiva para la obtención de un alto almacenamiento de CH_4 . De hecho, hace poco Zhou y colaboradores,⁴⁴ demostraron la clara interacción de los centros metálicos insaturados y el metano mediante la difracción de neutrones en el material HKUST-1 (figura 5), mostrando que los primeros sitios de adsorción del CH_4 se encuentran en los centros metálicos insaturados. Está claro que la estructura y el entendimiento de las propiedades de la misma son cruciales en el diseño de nuevos PCP para la

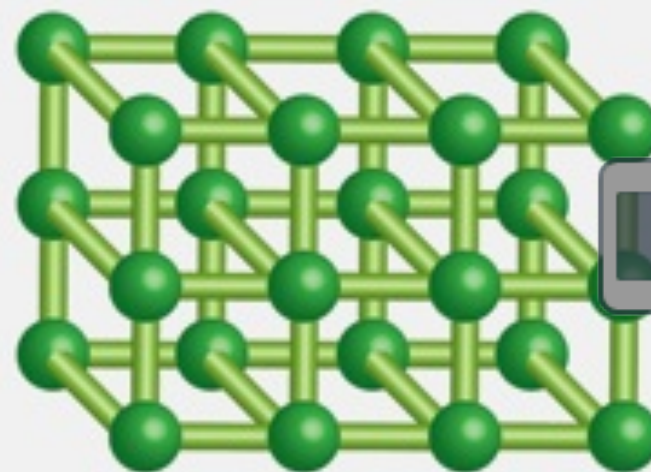
captura de CH_4 . Así pues, el principal reto para el almacenamiento de CH_4 en materiales porosos implica el diseño de materiales que mantengan efectivamente los sitios de interacción (material- CH_4) a altas presiones y que la densidad de empaquetamiento de CH_4 sea lo suficientemente alta para alcanzar altas capacidades de almacenamiento. Así, la generación de centros metálicos insaturados se postula como una fuerte y efectiva estrategia a seguir para incrementar la densidad de empaquetamiento y, en consecuencia, la capacidad de almacenamiento.

Conclusiones

Los polímeros de coordinación porosos son claramente candidatos para el almacenamiento de hidrógeno y metano, y la generación de centros metálicos insaturados representa una

estrategia fundamental para incrementar la afinidad de enlace entre dichos materiales (PCP) y los acarreadores energéticos (H_2 y CH_4). Así pues, resulta fundamental la búsqueda de diversos métodos para la generación de los centros metálicos insaturados, sobre todo en aquellos PCP en los que la estabilidad tanto térmica como química es relativamente pobre. Por ejemplo, el desarrollo de nuevos ligandos orgánicos, capaces de enlazar los centros metálicos de una manera más fuerte, produciría un material más estable frente al incremento de la temperatura, necesario para la generación de dichos centros metálicos insaturados. Otra posibilidad es la incorporación de ligandos polianiónicos, los cuales aumentarían la cantidad de centros metálicos en el material. Así, la creación de polímeros de coordinación porosos para su uso real como almacenadores tanto de H_2 como de CH_4 representa, sin lugar a dudas, un complejo y extenso, pero al mismo tiempo, excitante reto tecnológico.

Retención de O_2 y CH_4



Nanojaulas (*nanocages*)

■ Siguiente

Referencias

- 1 S. Yeh, E.S. Rubin, *Energy Economics*, **34** (2012): 762.
- 2 (a) J.C. Bailar Jr., *Prep. Inorg. React.*, **1** (1), (1964); (b) A.Y. Robin, K.M. Fromm, *Coord. Chem. Rev.*, **250** (2006): 2127; (c) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **43** (2004): 2334; (d) C. Janiak, *Dalton Trans.*, (2003): 2781.
- 3 J. Ribas, *Coordination Chemistry*, Weinheim, Wiley-VCH, 2008.
- 4 J.M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, Weinheim, Wiley-VCH, 1995.
- 5 J. Seo, H. Sakamoto, R. Matsuda, S. Kitagawa, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **10** (2010): 3.
- 6 A.J. Blake, N.R. Champness, P. Hubberstey, W.S. Li, M.A. Withersby, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.*, **183** (1999): 117.
- 7 J. Lu, T. Paliwala, S.C. Lim, C. Yu, T.Y. Niu, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.*, **36** (1999): 923.
- 8 (a) M.J. Zaworotko, *Chem. Commun.*, (2001): 1; (b) Kitagawa, M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, (1998): 1739; (c) B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.*, **101** (2001): 1629.
- 9 (a) M. Eddaoudi, D.B. Moler, H.L. Li, B.L. Chen, T.M. Reineke, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Accounts Chem. Res.*, **34** (2001): 319; (b) A.D. Burrows, R.W. Harrington, M.F. Mahon, C.E. Price, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.*, (2000): 3845.
- 10 (a) X. Lin, J.H. Jia, X.B. Zhao, K.M. Thomas, A.J. Blake, G.S. Walker, N.R. Champness, P. Hubberstey, M. Schröder, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **45** (2006): 7358; (b) S. Yang, X. Lin, A.J. Blake, K.M. Thomas, P. Hubberstey, N.R. Champness, M. Schröder, *Chem. Commun.* (2008): 6108.
- 11 (a) Y. Yan, X. Lin, S. Yang, A.J. Blake, A. Dailly, N.R. Champness, P. Hubberstey, M. Schröder, *Chem. Commun.* (2009): 1025; (b) Y. Yan, I. Telepeni, S. Yang, X. Lin, W. Kockelmann, A. Dailly, A.J. Blake, W. Lewis, G.S. Walker, D.R. Allan, S.A. Barnett, N.R. Champness, M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (2010): 4092.
- 12 S.L. James, *Chem. Soc. Rev.*, **32** (2003): 276.
- 13 (a) Henschel, K. Gedrich, R. Kraehnert, S. Kaskel, *Chem. Commun.* (2008): 4192; (b) D. Farrusseng, S. Afuado, C. Pinel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48** (2009): 7502.
- 14 C. Janiak, J. K. Vieth, *New. J. Chem.*, **34** (2010): 2366.

- 15 G.J. Halder, C.J. Kepert, B. Moubaraki, K.S. Murray, J. D. Cashion, *Science*, **298** (2002): 1762.
- 16 L. Zhang, Y.Y. Qin, Z.J. Li, Q.P. Lin, J.K. Cheng, J. Zhang, Y.G. Yao, *Inorg. Chem.*, **47** (2008): 8286.
- 17 P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45** (2006): 5974.
- 18 M. Alvaro, E. Carbonell, B. Ferrer, F. Xamena, H. García, *Chem.-Eur. J.*, **13** (2007): 5106.
- 19 D. Maspoth, D. Ruiz-Molina, J. Veciana, *Chem. Soc. Rev.*, **36** (2007): 770.
- 20 R.E. Morris, P.S. Wheatley, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **47** (2008): 4966.
- 21 R.G. Reddy, *J. Mater. Eng. Perform.*, **15** (2006): 474.
- 22 A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach, *Hydrogen as a Future Energy Carrier*, Weinheim, Wiley-VCH, 2008.
- 23 A. Midilli, I. Dincer, *Int. J. Hydrog. Energy*, **32** (2007): 511.
- 24 N.A. Kelly, T.L. Gibson, M. Cai, J.A. Spearot, D.B. Ouwerkerk, *Int. J. Hydrog. Energy*, **35** (2010): 892.
- 25 G. Walker, *Solid-State Hydrogen Storage*, Cambridge, Woodhead Publishing in Materials, 2008.
- 26 J. Sculley, D. Yuan, H.C. Zhou, *Energy Environ. Sci.*, **4** (2011): 2721.
- 27 (a) A.J. Fletcher, K.M. Thomas, M.J. Rosseinsky, *Journal of Solid State Chemistry*, **178** (2005): 2491; (b) X. Lin, J. Jia, P. Hubberstey, M. Schröder, N.R. Champness, *CrystEngComm.*, **9** (2007): 438.
- 28 G.J. Kubas, R.R. Ryan, B.I. Swanson, P.J. Vergamini, H.J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984): 451.
- 29 G. J. Kubas, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.*, (1980): 61.
- 30 G.J. Kubas, C.J. Unkefer, B.I. Swanson, E. Fukushima, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986): 7000.
- 31 (a) G.J. Kubas, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **104** (2007): 6901; (b) G.J. Kubas, *Chem. Rev.*, **107** (2007): 4152.
- 32 R.C. Lochan, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8** (2006): 1357.
- 33 C. Prestipino, L. Regli, J.G. Vitillo, F. Bonino, A. Damin, C. Lamberti, A. Zecchina, P.L. Solari, K.O. Kongshaug, S. Bordiga, *Chem. Mat.*, **18** (2006): 1337.

34 (a) A. Zecchina, S. Bordiga, J.G. Vitillo, G. Ricchiardi, C. Lamberti, G. Spoto, M. Bjorgen, K.P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005): 6361; (b) L. Regli, A. Zecchina, J.G. Vitillo, D. Cocina, G. Spoto, C. Lamberti, K.P. Lillerud, U. Olsbye, S. Bordiga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, (2005): 3197.

35 (a) V.K. Peterson, Y. Liu, C.M. Brown, C.J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (2006): 15578; (b) M. Dincă, A. Dailly, Y. Liu, C.M. Brown, D.A. Neumann, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (2006): 16876.

36X. Lin, I. Telepeni, A.J. Blake, A. Dailly, C.M. Brown, J.M. Simmons, M. Zoppi, G.S. Walker, K.M. Thomas, T.J. Mays, P. Hubberstey, N.R. Champness, M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009): 2159.

37 (a) B.L. Chen, N.W. Ockwig, A.R. Millward, D.S. Contreras, O.M. Yaghi, *Angew.Chem.Int. Edit.*, **44** (2005): 4745; (b) S. Yang, X. Lin, A. Dailly, A.J. Blake, P. Hubberstey, N.R. Champness, M. Schröder, *Chem.Eur. J.*, **15** (2009): 4829.

38 Y.L. Liu, J.F. Eubank, A.J. Cairns, J. Eckert, V.C. Kravtsov, R. Luebke, M. Eddaoudi, *Angew.Chem.Int. Edit.*, **46** (2007): 3278.

39 I.A. Ibarra, X. Lin, S. Yang, A.J. Blake, G.S. Walker, S.A. Barnett, D.R. Allan, N.R. Champness, P. Hubberstey, M. Schröder, *Chem. Eur. J.*, **16** (2010): 13671.

40 (a) V.C. Menon, S. Komarmeni, *J. Porous Mater.*, **5**, (1998): 43; (b) D. Lozano-Castellano, J. Alcaniz-Monge, M.A. Casa-Lillo, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, *Fuel*, **81** (2002): 1777.

41 M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **36** (1997): 1725.

42 M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. Yaghi, *Science*, **295** (2002): 469.

43 S. Ma, D. Sun, J.M. Simmons, C.D. Collier, D. Yuan, H.C., Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008): 1012.

44 H. Wu, J.M. Simmons, Y. Liu, C. Brown, X.S. Wang, S. Ma, V. Peterson, P. Southon, C. Kepert, H.C. Zhou, T. Yildirim, W. Zhou. *Chem. Eur. J.*, **16** (2010): 5205.

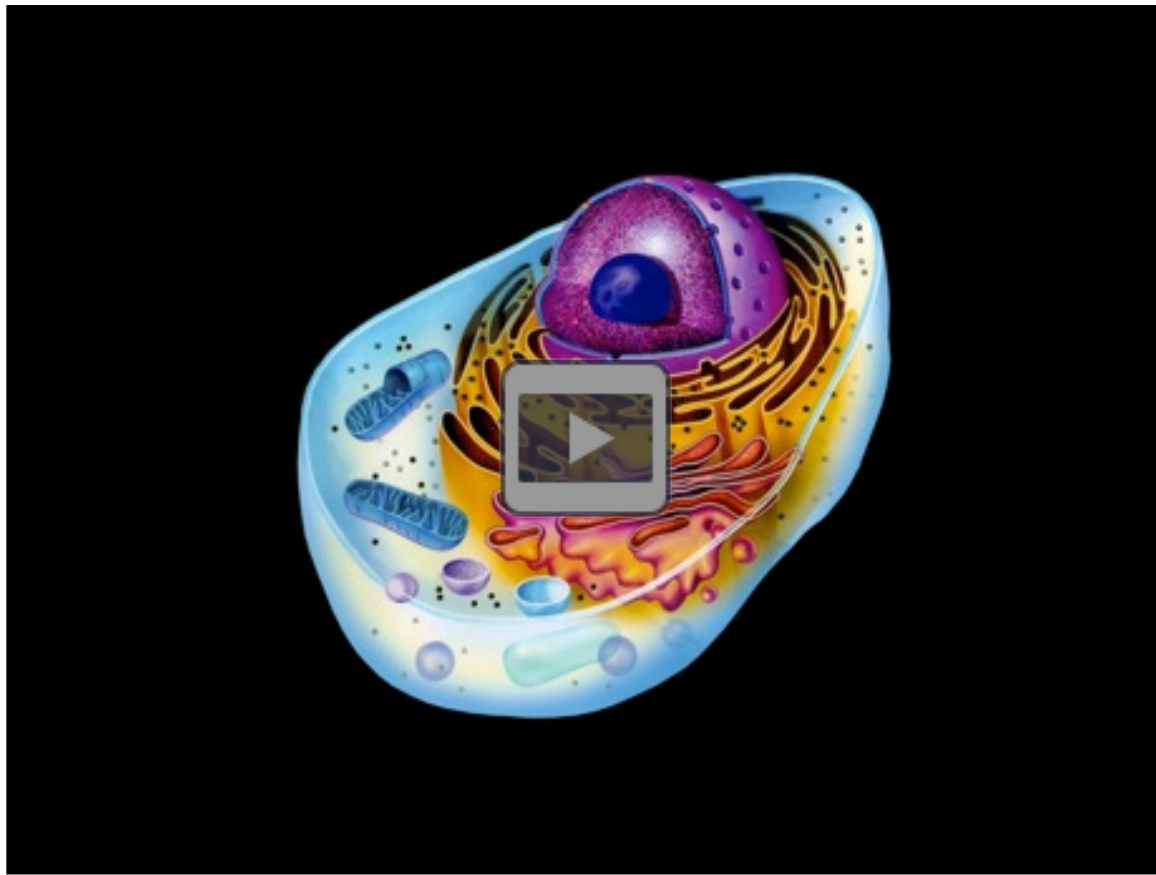


Gene chips: entre lo bio, lo nano y la salud humana

Enrique Hernández Lemus, Instituto Nacional de Medicina Genómica

Genómica

Uno de los acontecimientos más importantes para la ciencia contemporánea, sin lugar a dudas, fue el desarrollo y la presentación del proyecto del genoma humano (PGH).¹ El PGH tuvo por objetivo la determinación experimental de la secuencia de pares de bases químicas que componen el ADN humano, así como la identificación y mapeo de los más de veinte mil genes que componen el genoma completo del ser humano;² tanto desde un punto de vista físico —dónde están localizadas sus secuencias representativas de nucleótidos en el larguísimo heteropolímero de ADN que, agrupado en segmentos cromosómicos, constituye nuestro genoma— y funcional —con mucho, la parte más difícil: cuáles son las funciones que realizan nuestros genes, cómo actúan las proteínas y otros productos codificados en ellos de manera individual, pero sobre todo de manera colectiva—. Las implicaciones científicas, sociales y éticas de una obra de tal magnitud son, sin embargo, muchas para considerarlas aquí. Trataremos



entonces sólo algunas de las consecuencias científicas y tecnológicas derivadas del conocimiento (así sea parcial) del genoma.

Pese al enorme avance que el PGH representó, quedan sin embargo preguntas muy importantes e intrigantes derivadas de este conocimiento. Acaso una de las más significativas tiene que ver con cuál es la manera a través de la cual las células (y luego los organismos) procesan, utilizan y transforman la extraordinaria cantidad de información que se encuentra codificada en sus genomas para cumplir con sus funciones biológicas, con frecuencia en entornos cambiantes que requieren que los organismos tengan respuestas rápidas y

eficientes para adaptarse su medio circundante.³ En breve, sabemos que el genoma de cada individuo es único (aunque sumamente parecido al de otros individuos de su misma especie, del orden de 97 o 98 por ciento de similitud entre todos los seres humanos) y, de hecho, cada una de las células que constituyen a tal individuo contienen exactamente la misma información, es decir el genoma de todas nuestras células es idéntico. Surge entonces la pregunta de por qué son diferentes las células de mi piel, las de mis uñas y mis pulmones. Cómo es que mis células renales son tan distintas de mis neuronas o mis células óseas, si la información con la cuál se diseñaron y construyeron —es decir, mi genoma— es exactamente la misma.

Esta cuestión, de importancia extrema para la biología, se conoce como el programa de diferenciación celular,⁴ su relevancia incluye también de manera central para la salud humana la siguiente cuestión: qué mecanismos similares a los que hacen que las células de mi piel y de mi hígado sean distintas están también presentes para que dos células de la misma clase, digamos dos células epiteliales de mama, presenten dos estados celulares muy distintos, por ejemplo que unas estén sanas y otras sean tumorales o neoplásicas. Es decir, el programa de diferenciación celular incide no sólo en diferenciar células de una clase y otra, sino también en el estado (o fenotipo, dirían los biólogos) que éstas presentan.³ La manera en la que esto ocurre está relacionada con el hecho de que las células no utilizan la totalidad de la información

que contiene su genoma sino que, mediante mecanismos extremadamente complejos y sutiles, que conocemos como procesos de regulación genética y sólo parcialmente, únicamente sintetizan los productos de algunos genes (cerca de 10 por ciento máximo en la mayoría de las células);³ la selección y cantidad de los productos de síntesis de estos genes dependen del tipo celular y del fenotipo específico y constituyen lo que se llama el patrón de expresión genética de tales células.

Como imaginará el lector, resulta de la mayor importancia contar con una tecnología para caracterizar experimentalmente los patrones de expresión génica de los diferentes fenotipos celulares, para estudiar la función biológica subyacente a éstos y así comenzar a entender mejor cómo funcionan los programas de diferenciación celular. Imaginemos, por ejemplo, que logramos entender qué es lo que hace diferente el patrón de expresión génica de una célula tumoral respecto a una célula sana —hecho que ya podemos medir y que estamos comenzando a entender—, lo que eso representaría para el entendimiento biológico de las bases genéticas del cáncer. Pues bien, una de las tecnologías que facilita eso es precisamente la de los gene chips de la que hablaremos en este artículo.

Figura 1. Microchip para análisis de expresión genética de genoma completo en humanos de la empresa Affymetrix®. El recuadro central del chip contiene la placa de silicio con millones de sondas de ADN sintetizadas fotolitográficamente in situ.



Chips de ADN o microarreglos

Aunque varían en la manera en que son producidos y en los protocolos experimentales en que se utilizan, esencialmente los microarreglos de ADN o gene chips constan casi siempre de una colección de pequeñas sondas de ADN adheridas a una superficie sólida (figura 1). Cada una de estas sondas contiene una cantidad pequeñísima de ADN, del orden de unos cuantos pico-moles en los llamados microarreglos espoteados (*spotted*) y aún menos en los microarreglos fotolitografiados, de una secuencia específica. Estas secuencias, a veces llamadas sondas o reporteros, varían en tamaño, aunque en general tienen unos cuantos nucleótidos —típicamente entre 25 y 60— de longitud, y poseen la característica de que se pueden hibridar, es decir unir de manera no-covalente, en general mediante enlaces de hidrógeno, y de forma selectiva con secuencias típicas de ADN complementario o a veces de ARN complementario, como es el caso de los llamados Affy Chips de los que hablaremos más adelante,⁵ de la muestra estudiada bajo condiciones muy rigurosas.

En los microarreglos actuales las sondas se sintetizan y se unen a la matriz sólida mediante técnicas de ingeniería de superficies, a través de uniones covalentes, que pueden ser típicamente mediadas vía epoxi-silanos, amino-silanos o poli-acrilamidas, con el chip de silicio. Tales uniones covalentes suelen ser muy fuertes, de tal modo que los fragmentos de secuencias de oligonucleótidos u oligos que constituyen las

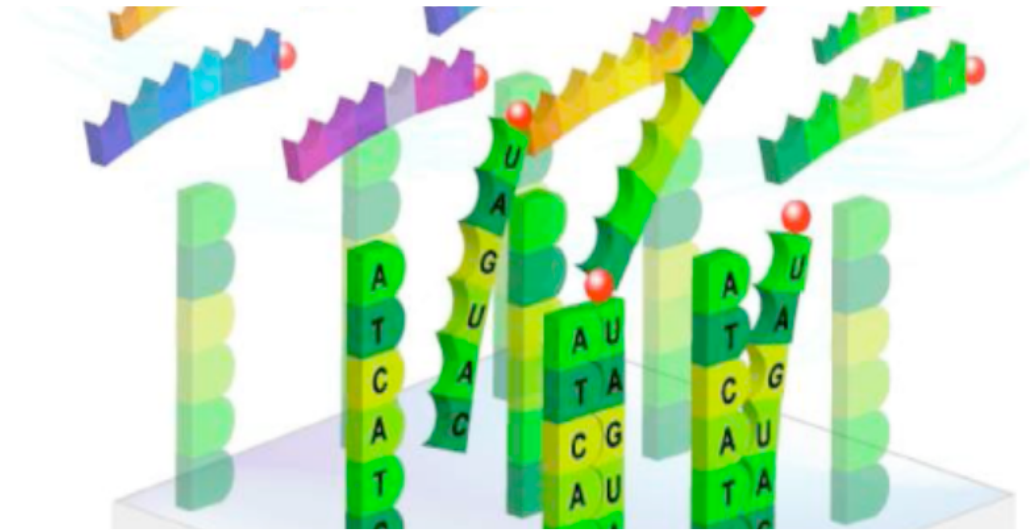


Figura 2. Esquema en el que se muestra el proceso de hibridación entre el material genético de las muestras, marcado con una molécula fluorescente representada por la esferita roja, y las sondas en el chip. Es de destacar la hibridación específica que se representa porque únicamente las secuencias de un gen específico (las “verdes” en este caso) se hibridan (se pegan por complementariedad de bases) con las sondas específicas a ese gen adheridas al microarreglo (también pintadas de verde).

sondas permanecen fuertemente adheridos a la superficie del chip. Una vez que los ácidos nucleicos —ARN convertido en ADN complementario mediante transcripción reversa, en el caso de los chips para análisis de expresión de genes— provenientes de las muestras han sido marcados con moléculas fluorescentes, que pueden ser derivados de cianina o de biotina (figura 2), se hibridan a las sondas en el chip, es decir, se inyecta una solución de estos ácidos nucleicos en el chip y se lleva al cabo una serie de procesos de “templado” en aparatos llamados termocicladores, para facilitar termodinámicamente el proceso de hibridación (figura 3).



Figura 4. Montaje experimental para realizar análisis de expresión genética con gene chips. En la fotografía se ve una unidad de análisis de expresión montada con tecnología de Affymetrix®. En el panel A se muestra la unidad de lectura óptica o escáner, en el cuál se leen los chips de expresión genética una vez que las muestras se han hibridado en éstos después del termociclado y lavado en una unidad de microflujo. En el panel B se observa una unidad de microflujo con capacidad para lavar cuatro microchips simultáneamente. El panel C muestra un horno de hibridación para el termociclado de las muestras.

Tras concluir la etapa de termociclado (figura 4b), sigue un proceso de lavado en unidades especiales de microflujo (figura 4c). La hidrodinámica local de estos procesos debe ser controlada de manera muy minuciosa, pues de lo contrario el flujo de momento lineal puede generar esfuerzos de magnitud suficiente para romper con los enlaces de hidrógeno que unen el material genético proveniente de las muestra que se halla

hibridado a las sondas del chip. Este lavado, sin embargo, tampoco debe ser tan lábil que no remueva por completo el material genético que no se hibridó, o el que fue hibridado de manera no-selectiva, pues éstos representan fuentes de error experimental que deben ser removidos. Tras este lavado en principio sólo debería quedar adherido al microchip el material genético hibridado selectivamente en las regiones específicas correspondientes a cada gen por ser detectado.

El microchip o microarreglo ya procesado de esta manera se introduce en un lector óptico o escáner (figura 4a) que excita, mediante un láser de longitud de onda controlada, la fluorescencia de las moléculas marca (*tags* o etiquetas) en las diferentes sondas para su lectura en el escáner. El registro en el escáner genera un mapa bidimensional de intensidades ópticas (figura 5) que se convierte, no sin algunos trucos de procesamiento digital y análisis estadísticos de imágenes de por medio,⁶ en una lista del nivel de expresión, es decir de la cantidad relativa de ARN mensajero que hay en esa muestra (se utiliza un chip para cada muestra) para cada uno de los veintitantos mil genes en el ser humano.

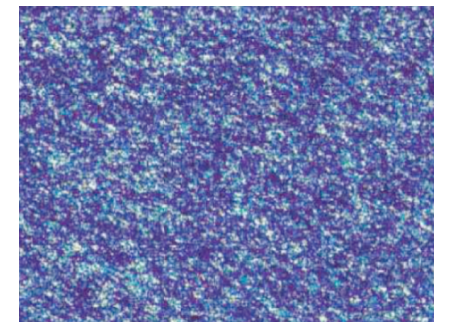


Figura 5. Imagen obtenida del escaneo de un chip de expresión, la imagen corresponde al recuadro con la superficie de silicio que contiene las sondas complementarias fotolitografiadas ya con los ácidos nucleicos de la muestra (marcados con moléculas fluorescentes) adheridos.

Una vez que se tiene la información cruda del microarreglo de expresión se procede a una etapa de preprocesamiento de los datos, con el fin de tomar en cuenta las diversas fuentes de error experimental y ruido en los datos (hibridación inespecífica, ruido óptico, efectos de los ciclos térmicos en la integridad de las secuencias genéticas, etc.) y tener un conjunto de datos confiable a partir de los cuales realizar inferencias,⁶ sea que se trate de proyectos de investigación o perfilado clínico de la expresión genética.

Perfilado genómico

Uno de los usos más extendidos de los chips de ADN se llama perfilado genómico o perfil de expresión genética, mediante el cual es posible utilizar los niveles de expresión simultánea de muchos genes, incluso del genoma completo, para discernir el estado en el que se encuentra una célula.

En la figura 6 se puede observar una gráfica de “mapa de calor” (*heatmap*)⁷ en la que se muestran los niveles de expresión de 784 genes (en el eje vertical) en un conjunto de 22 muestras (es decir 22 chips) de los cuales diez pertenecen a células tumorales benignas de tiroides, conocidas como bocio e identificadas en la figura con la letra “g”, mientras que las otras 12 muestras son células de cáncer papilar de tiroides, identificadas con la letra “c” en la gráfica. Los colores representan niveles relativos de expresión de genes o abundancia relativa de ARN mensajero. Las regiones muy

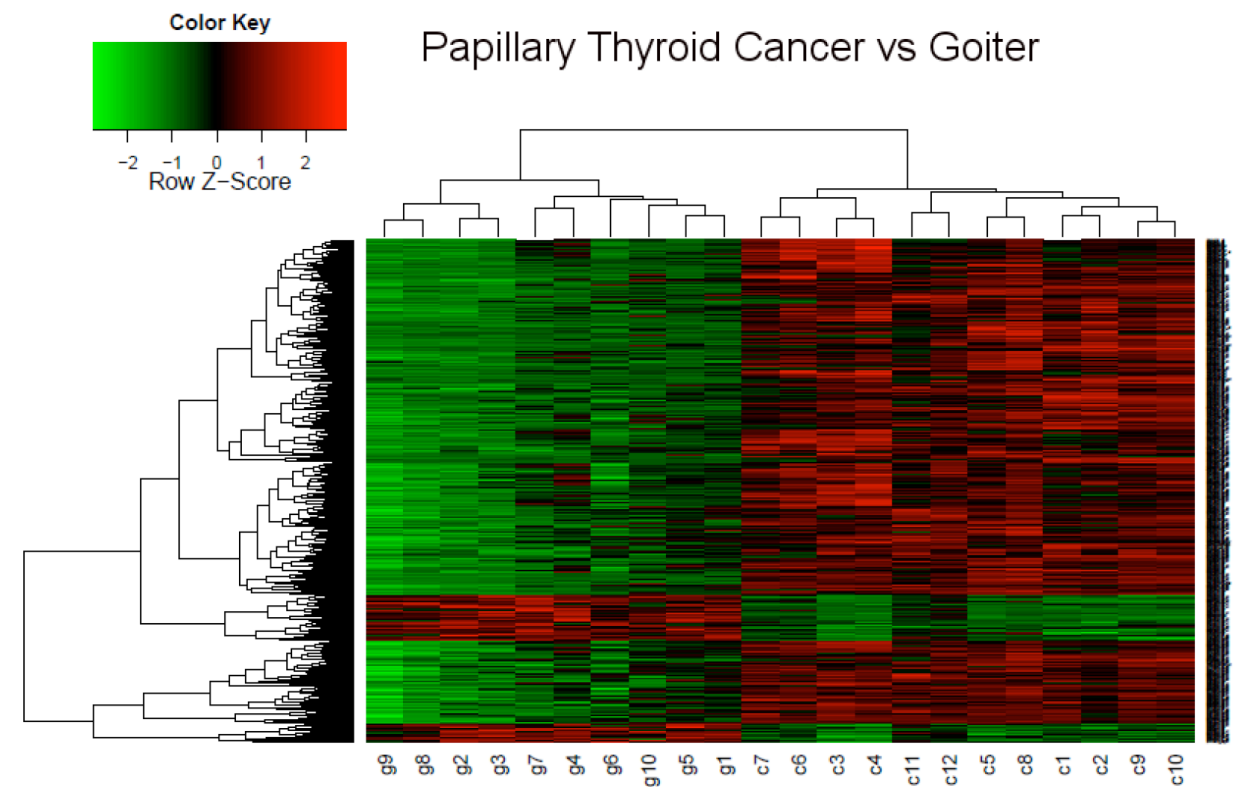


Figura 6. Agrupamiento jerárquico supervisado de los genes diferenciales en 22 chips de ADNc/ARN con muestras de tejido tiroideo (12 tumores malignos: cáncer papilar de tiroides y 10 crecimientos benignos: bocio). Los niveles de expresión genética permiten diferenciar claramente los dos tipos celulares a nivel molecular.

rojas representan genes muy expresados en esa condición fenotípica, mientras que las regiones muy verdes son genes muy débilmente expresados o inexistentes en esa condición. La gráfica muestra el resultado de agrupar jerárquicamente los genes y las muestras como se aprecia en los dendrogramas correspondientes, es decir los genes más similares en su patrón de expresión en las diferentes muestras se agrupan juntos y las muestras más parecidas en su patrón de expresión en los diversos genes se agrupan juntas también.

Es notable el hecho de que a pesar de la heterogeneidad genética de las 22 muestras —que provienen de tejido de biopsias de 22 diferentes personas—, el perfil genético agrupa todas las muestras benignas (g1 a g10) juntas y todos los tumores malignos (c1 a c12) juntos y muestra además un patrón que permite distinguir los tipos de tejido claramente a nivel molecular. Los genes que pintan verde en los tumores (baja expresión relativa) tendrán una alta expresión en las células benignas y viceversa.

Si se tiene acceso a un número razonable de muestras procesadas mediante chips de expresión es posible contar con el poder estadístico para ir más allá de clasificar las muestras (hecho en sí mismo muy importante, incluso desde el punto de vista clínico) y poder inferir, con métodos matemáticos, redes de regulación genética que nos darán una idea mucho más clara de los mecanismos de control de la expresión de genes y así, en última instancia, de cómo se

logra que las células sean diferentes entre sí o estén en diferentes estados. Hay muchas otras aplicaciones posibles para los chips de ADN, entre las que no mencionamos aquí están: conocer las variantes genéticas comunes a una población, es decir lo que las define genómicamente,⁸ mediante los llamados chips de genotipificación y conocer los mecanismos de respuesta a fármacos que diferirán de acuerdo con las características genómicas de cada individuo, entre otras.

De esta manera la ciencia de materiales y la nanotecnología se unen a la bioquímica y la biología molecular, pero también a la óptica, el procesamiento digital de imágenes y los análisis computacionales de datos masivos para generar una herramienta de extraordinaria importancia para la salud humana y también para otros usos, por ejemplo la agroindustria, tanto en el desarrollo de proyectos de investigación científica como en las aplicaciones clínicas.

Referencias

1 Proyecto Genoma Humano, disponible en: <http://www.genome.gov/10001772> adicionalmente están los artículos originales:

International Human Genome Sequencing Consortium, “Initial Sequencing and Analysis of the Human Genome”, *Nature* **409** (2001): 860-921.

J.C. Venter *et al.*, “The Sequence of the Human Genome”, *Science* **291** (2001): 1304-1351.

2 Enciclopedia de los elementos del ADN, disponible en: <http://genome.ucsc.edu/ENCODE/>

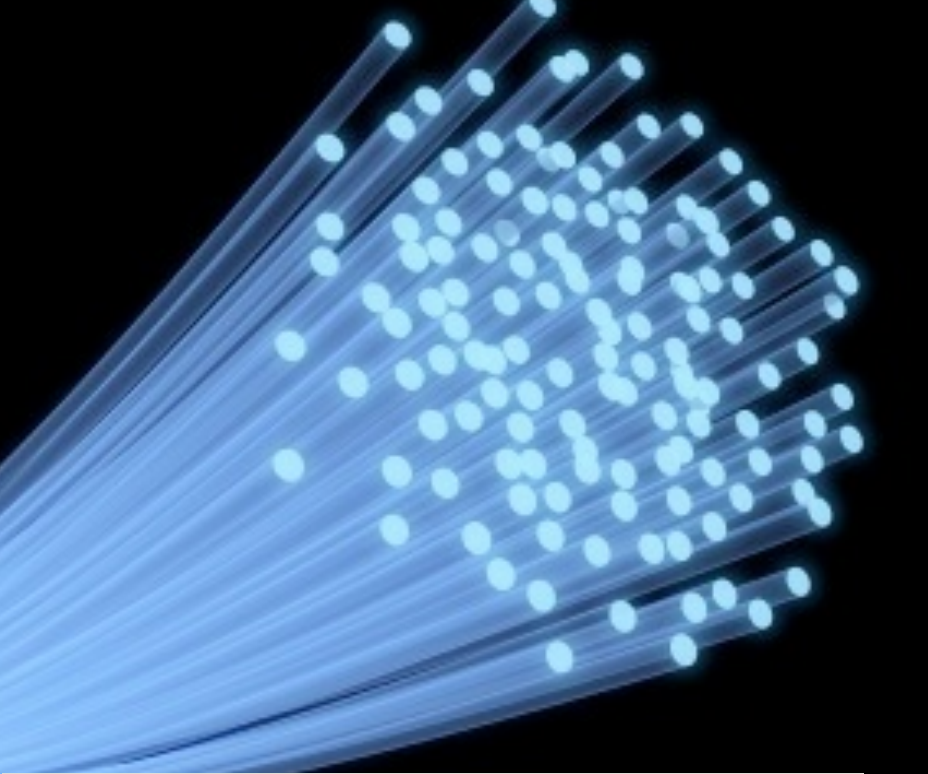
3 B.J. Alberts, *Molecular Biology of the Cell*, Nueva York, Garland Science, 1994, también existe una versión en línea en la Biblioteca Nacional de Medicina de Estados Unidos, disponible en: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK20684/>

4 E. Hernández-Lemus, “Fenómenos multiescala, complejidad y flujos de información en sistemas biológicos” en L.S. García-Colín, L. Dagdug, M. Picquart, E. Vázquez, (eds.), *La física biológica en México: Temas selectos 2*, México, El Colegio Nacional, 2008.

5 Expression Analysis Technical Manual, with Specific Protocols for Use with the Hybridization, Wash, and Stain Kit, Affymetrix technical note, disponible en: http://www.affymetrix.com/support/downloads/manuals/expression_analysis_technical_manual.pdf

6 K. Baca-López, E. Hernández-Lemus, M. Mayorga, “Information Theoretical Analysis of Gene Expression to Infer Transcriptional Interactions”, *Revista Mexicana de Física*, **55** (2009): 456-466.

7 E. Hernández-Lemus, C. Mejía, “Inference and Analysis of Apoptotic Pathways in Papillary Thyroid Cancer”, en E. Kreuger, B. Trommler (eds.), *Thyroid Cancer: Diagnosis, Treatment and Prognosis*, Nueva York, Nova Publishing, 2012.



Fibras ópticas para la manipulación y selección masiva de materiales nanoestructurados

Plácido Zaca Morán ^a y **J. Gabriel Ortega Mendoza** ^b

a) Fisicoquímica de Materiales-ICUAP, BUAP.

b) División de Ingenierías, Universidad Politécnica de Tulancingo.

Introducción

La luz o radiación electromagnética emitida por el sol, un faro o una vela, se irradia de forma aleatoria y sin coherencia; es decir, los fotones se dispersan en todos los sentidos, mientras un láser los concentra y les da dirección para obtener un haz de gran intensidad.

Hoy se sabe que el láser es el responsable del efecto de amplificación de la luz, basado en el fenómeno de la emisión estimulada de la radiación. Este fenómeno de amplificación, enunciado por Einstein en 1916, constituye la base de la tecnología empleada en los dispositivos cuánticos. Las aplicaciones del láser son múltiples y van desde su implementación en las impresoras, la transmisión de señales, su uso en el ámbito de la medicina, en la lectura de discos compactos, la

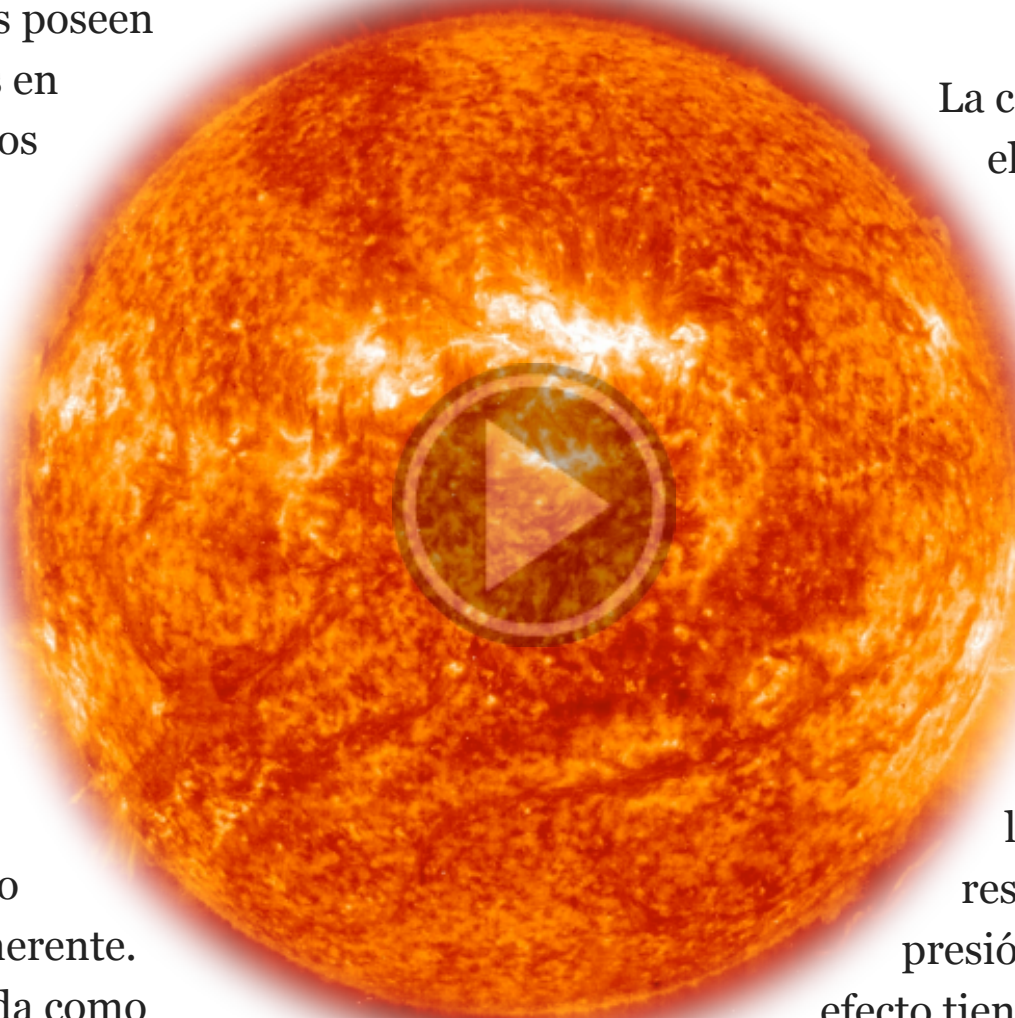
fabricación de circuitos integrados, la lectura de códigos de barras y hasta la manipulación óptica de materiales micro o nanoestructurados ($1\text{ nm} = 1 \times 10^{-9}\text{ m}$) comúnmente llamada “pinzas ópticas”.

Por otro lado, el interés en el estudio de los materiales nanoestructurados se debe a que éstos poseen propiedades fisicoquímicas diferentes en comparación con las propiedades de los mismos materiales a escala convencional. Estas diferencias dependen de la composición química, el tamaño y la forma de las partículas, lo que las hace idóneas para su uso en las áreas de la nanotecnología.

En este trabajo se describe la manera en que se usa el láser para la manipulación masiva de materiales nanoestructurados utilizando para ello una fuente de radiación infrarroja coherente. Aquí se implementa la técnica conocida como fotodeposición para depositar nanomateriales sobre un material dieléctrico. Para realizar lo anterior, se toma una fibra óptica a manera de guía con la finalidad de transmitir un haz de luz infrarroja y posteriormente sumergirla en una solución que contiene materiales nanoestructurados

suspendidos. Trabajos preliminares han demostrado que esta técnica tiene potenciales aplicaciones para la fabricación de dispositivos en filtrado de señales, limitadores ópticos, conmutadores, etcétera.

Marco teórico



La capacidad que tiene la radiación electromagnética de “empujar” cualquier superficie se conoce como presión de radiación y fue descrita teóricamente por Maxwell en 1871. Los trabajos adicionales basados en las teorías de Einstein, Planck y Ashkin concluyeron que, bajo ciertas circunstancias, la luz también se comporta como partículas llamadas fotones y le asociaron a cada fotón una propiedad llamada momento lineal. Como resultado, el flujo de fotones ejerce presión al incidir sobre la materia. Este efecto tiene poca influencia en materiales grandes, pero es muy notable a escalas nanométricas.

La presión de radiación está conformada por la fuerza de absorción y la fuerza de esparramiento; estas fuerzas tienen su origen en el esparramiento y la absorción de la luz. Cuando

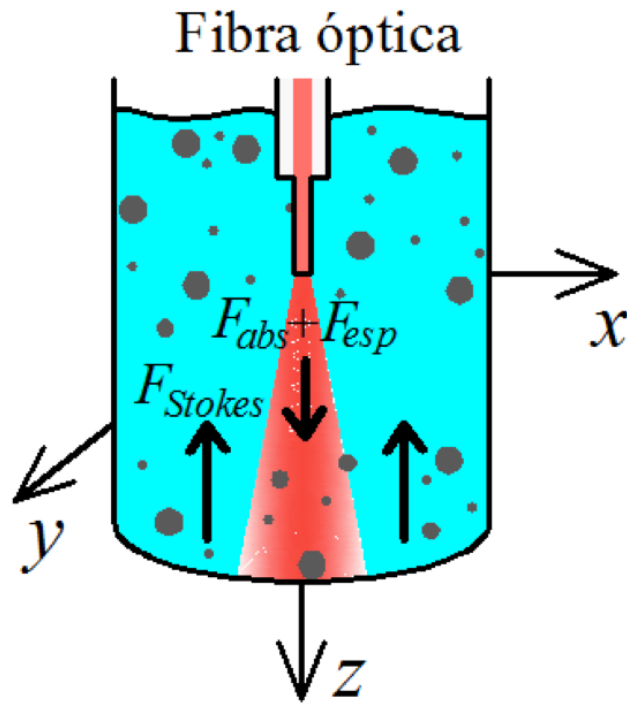


Figura 1. Esquema que muestra las fuerzas involucradas en el proceso de fotodeposición.

incide sobre nanomateriales metálicos con un elevado coeficiente de absorción, la fuerza de gradiente es despreciable comparada con las fuerzas de absorción y esparcimiento.²

En la figura 1 se muestra un esquema de las fuerzas involucradas en el proceso de fotodeposición. Las fuerzas de esparcimiento y absorción (F_{esp} , F_{abs}) actúan en la dirección de la propagación del haz con su máximo en el centro del haz y la fuerza de Stokes (F_{Stokes}) actúa en la dirección del flujo de la corriente de convección. La fuerza neta en el proceso de fotodeposición está dada por:² $F_{net} = F_{abs} + F_{esp} + F_{Stokes}$

una partícula interactúa con un haz altamente enfocado, la partícula experimenta una tercera fuerza denominada fuerza de gradiente, cuyo origen son las diferencias en la intensidad del haz y es la responsable del mecanismo de atrapamiento conocido como pinzas ópticas.¹ Estudios analíticos han mostrado que al utilizar una fibra óptica monomodo como fuente de un haz gaussiano que

Las expresiones para las fuerzas involucradas en el proceso de fotodeposición son:

$$F_{abs} = \frac{n}{c} I(r) C_{abs},$$

$$F_{esp} = \frac{n}{c} I(r) C_{scat},$$

$$F_{Stokes} = 6\pi\eta R v_s,$$

donde c es la velocidad de la luz, $I(r)$ es la intensidad del haz, n el índice de refracción del medio en donde las nanopartículas se han mezclado, C_{esp} y C_{abs} son la sección transversal del esparcimiento y la absorción que dependen del volumen de la partícula, respectivamente. Las secciones transversales pueden calcularse mediante la teoría de Mie o Rayleigh dependiendo del tamaño de las partículas, η es la viscosidad dinámica del medio (viscosidad del alcohol isopropílico, $\eta = 0.00196 \text{ Ns/m}^2$) y v_s es la velocidad de la partícula en la vecindad del núcleo de la fibra óptica.

En este trabajo se reporta el estudio experimental de la fotodeposición de materiales nanoestructurados sobre el núcleo de una fibra óptica usando un láser infrarrojo a una longitud de onda de 980 nm. Se demuestra que el haz láser induce un flujo de corriente convectiva, debido a la transferencia de calor de las partículas al medio donde se encuentran suspendidas (alcohol isopropílico), lo que origina la fuerza de Stokes. Dado que las fuerzas de absorción y

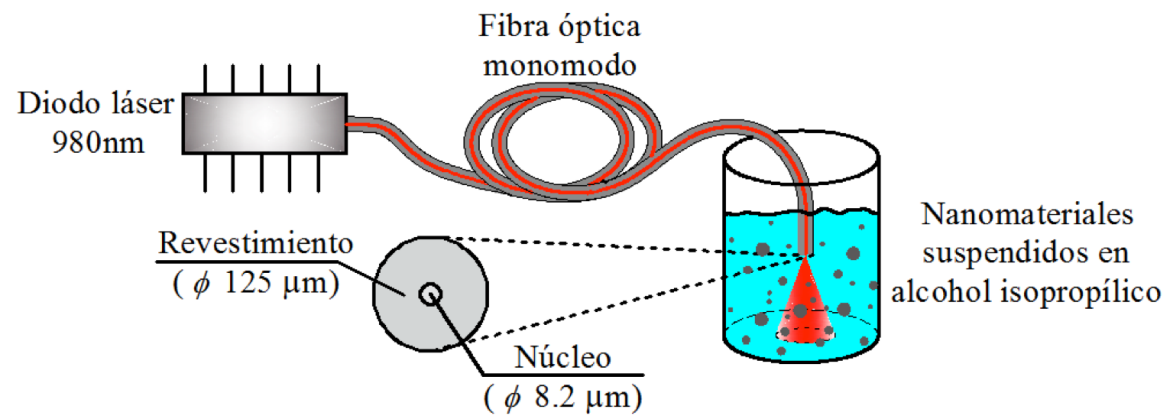


Figura 2. Esquema experimental utilizado en el proceso de fotodeposición.

esparcimiento dependen del volumen de la partícula y la fuerza de Stokes únicamente depende de la potencia del haz, esta técnica de fotodeposición permite seleccionar el tamaño de la partícula que se desea fotodepositar sobre el núcleo de la fibra óptica mediante el control de la potencia del haz.² A continuación se describe la metodología empleada en la realización de este trabajo.

Metodología

En un tubo de vidrio cuya altura y diámetro son 7 y 1.5 cm, respectivamente, se colocó una solución de alcohol isopropílico con material nanoestructurado. Dicha solución se sometió a un proceso de ultrasonido para deshacer los posibles conglomerados existentes. Después se sumergió una fibra óptica monomodo en la solución para transmitir el haz de luz proveniente de un láser infrarrojo. La figura 2 muestra el esquema experimental.

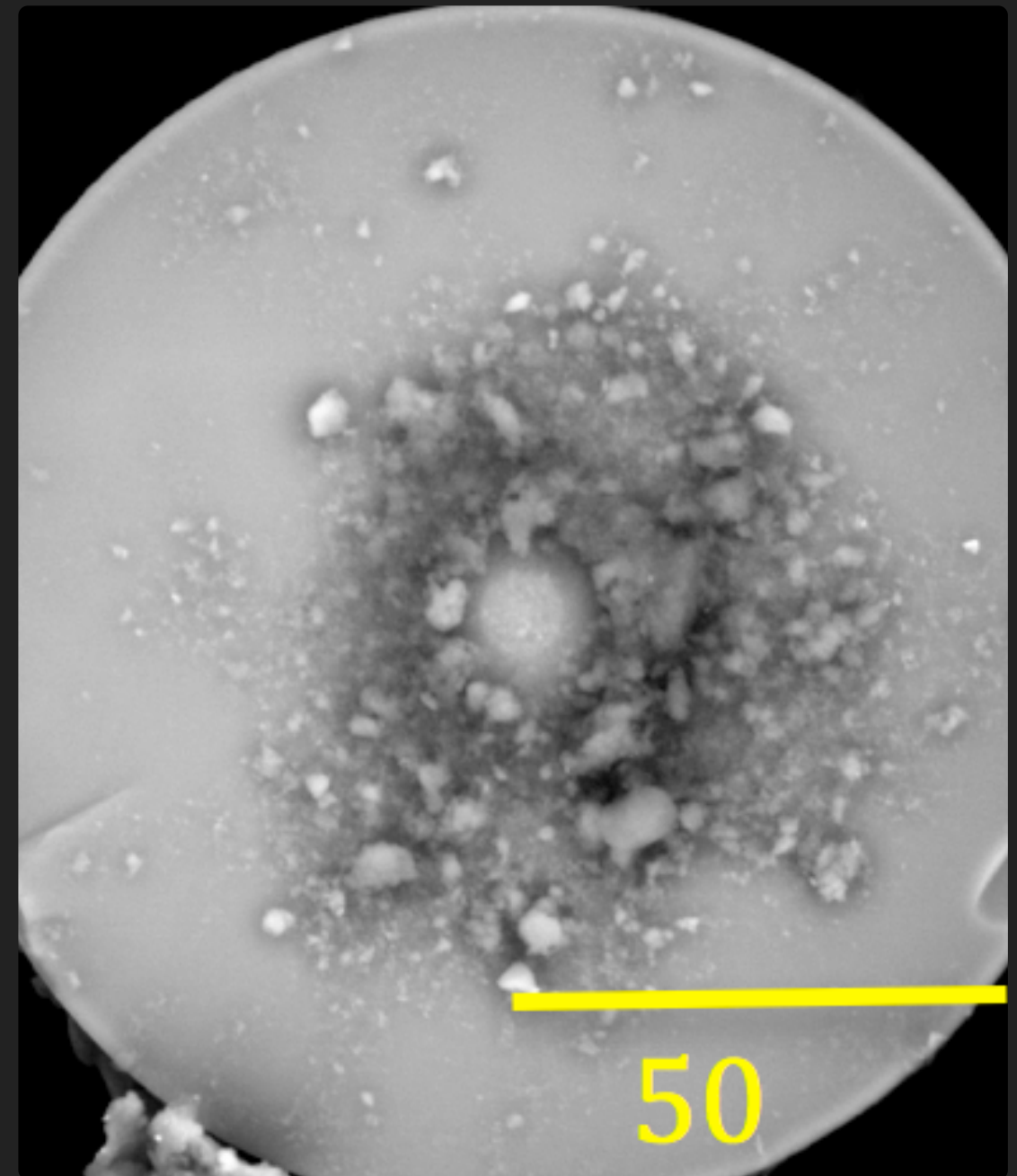


Figura 3. Imágenes tomadas con un SEM de diferentes tipos de nanomateriales (de izquierda a derecha: nanotubos de carbono, nanoesferas de zinc y nanoesferas de óxido de tungsteno) adheridos a la fibra óptica.

Resultados

Los resultados experimentales manifiestan que existe una relación directamente proporcional entre la cantidad de nanopartículas adheridas a la fibra óptica y la potencia y la longitud de onda del láser, así como del tiempo de exposición de la fibra óptica con la solución y las propiedades fisicoquímicas de las nanopartículas. La figura 3 muestra imágenes tomadas con un microscopio electrónico de barrido (SEM) de la fibra óptica con diferentes tipos de nanomateriales adheridos a ella.

La figura 4 muestra dos videofilmmaciones realizadas con una cámara infrarroja y una cámara ultrarrápida (100 fps). En la figura 4 a) se observa un video de las nanopartículas moviéndose hacia la fibra óptica, en el que destacan las nanopartículas que se encuentran dentro del haz. La figura 4 b) muestra las nanopartículas moviéndose en dirección contraria a la propagación del haz. A partir de estos videos se infiere que las nanopartículas se desplazan hacia la fibra mediante un mecanismo de convección y se descarta por completo el fenómeno de fotoforesis (fenómeno en el cual las partículas se mueven debido a la distribución no uniforme de la temperatura en la partícula iluminada por un haz de luz

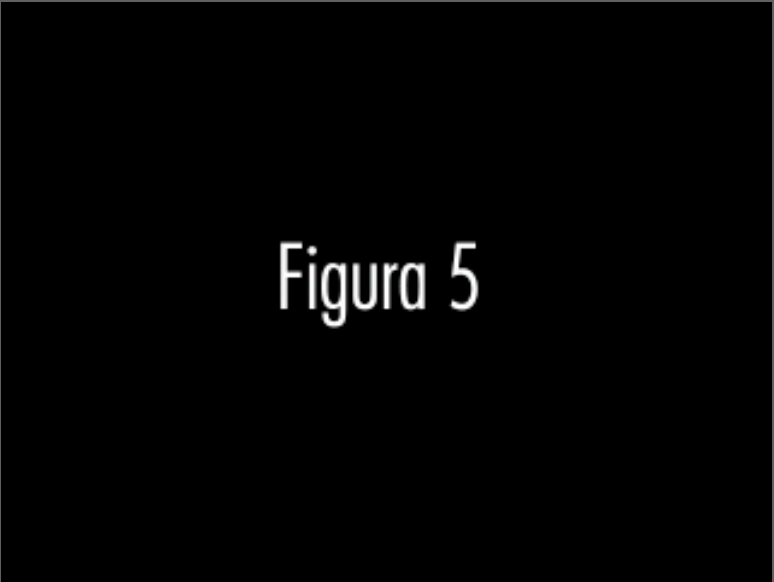
Figura 4aFigura 4bFigura 5

Figura 4. Videos de las nanopartículas moviéndose hacia la fibra óptica tomados con una cámara de a) infrarrojos y b) alta velocidad.

Figura 5. Video que muestra una partícula atrapada durante algunos segundos.

Figura 6

Figura 6. Video que muestra la formación de microburbujas en la punta de la fibra óptica.

Figura 7

Figura 7. Video que muestra la manipulación masiva de partículas por medio de la radiación láser que emerge de una fibra óptica.

muy intenso) como mecanismo de desplazamiento, debido a que las partículas se mueven dentro y fuera del haz. Las corrientes convectivas arrastraran a las nanopartículas a la misma velocidad en la cercanía de la fibra óptica, sin embargo las nanopartículas que se encuentran dentro del cono del haz se mueven a diferentes velocidades. Esta velocidad depende directamente de la posición en que se encuentren las partículas así como de su tamaño. Las partículas que se encuentran en el centro del haz experimentan una fuerza máxima de absorción y de esparcimiento, lo que provoca que la velocidad en este eje disminuya. Resultados teóricos han mostrado que ciertas partículas llegan a experimentar una fuerza neta igual a cero, esto significa que la partícula permanece atrapada. La figura 5 muestra la evidencia de este nuevo mecanismo que se ha denominado de pinzas óptico convectivas,² en el cual se observa una partícula atrapada durante algunos instantes.

Una vez que las nanopartículas se han fotodepositado en el núcleo de la fibra óptica, éstas empiezan a absorber los fotones producto de su alto coeficiente de absorción. En consecuencia, las nanopartículas incrementan su temperatura y calientan el alcohol que se encuentra a su alrededor. En el video de la figura 6 se observa la formación de microburbujas originadas por la evaporación del alcohol isopropílico. El tamaño de las microburbujas así como su tasa de evaporación pueden controlarse con la potencia del láser.^{2,3}

Agradecimientos

Esta investigación se realiza en el Departamento de Fisicoquímica de Materiales del Instituto de Ciencias de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla con el apoyo del Conacyt mediante los proyectos 130983 y 206740.

Finalmente, la figura 7 es un video donde se aprecia la manipulación masiva de micropartículas suspendidas en el alcohol isopropílico. En este caso la fibra óptica se colocó de forma horizontal y el alcohol isopropílico sólo cubre la fibra óptica. El gradiente de temperatura es el responsable de que las partículas migren hacia el haz láser.⁴ Así, es posible aplicar esta técnica como un sistema para seleccionar y manipular nano y micromateriales, usando la radiación de un láser a través de una fibra óptica.

Conclusiones

La síntesis y el ensamblado modular de nanopartículas mediante la combinación de láseres y fibras ópticas permite explotar sus propiedades únicas, lo que llevará a nuevas aplicaciones en catálisis, electrónica, fotónica, magnetismo, así como censado químico y biológico. Actualmente se desarrollan estudios de las propiedades ópticas de nanotubos y nanoestructuras metálicas depositados sobre el núcleo de una fibra óptica con la utilización de la técnica aquí descrita.

Referencias

- 1 A. Ashkin, J. M. Dziedzic, J. E. Bjorkholm, S. Chu, “Observation of a Single-beam Gradient Force Optical Trap for Dielectric Particles”, *Opt. Lett.*, **11** (5), 1986: 288-290.
- 2 J.G. Ortega-Mendoza, F. Chávez, P. Zaca-Morán, C. Felipe, G.F. Pérez-Sánchez, G. Beltran-Pérez, O. Goiz, R. Ramos-García, “Selective Photodeposition of Zinc Nanoparticles on the Core of a Single-mode Optical Fiber”, *Optics Express*, **21** (5), 2013: 6509-6518.
- 3 R. Pimentel-Domínguez, J. Hernández-Cordero, R. Zenit, “Microbubble Generation Using Fiber Optic Tips Coated with Nanoparticles”, *Opt. Express*, **20**, 2012: 8732-8740.
- 4 Hongbao Xin, Xingmin Li, Baojun Li, “Massive Photothermal Trapping and Migration of Particles by a Tapered Optical Fiber”, *Optics Express*, **19**, 2011: 17065-17074.
- 5 P. Zaca-Morán, E. Kuzin, J. Torres-Turiján, J.G. Ortega-Mendoza, F. Chávez, G.F. Pérez-Sánchez, L.C. Gómez-Pavón, “High Gain Pulsed Erbium-doped Fiber Amplifier for the Nonlinear Characterization of SWCNTs Photodeposited on Optical Fibers”, *Optics & Laser Technology*, **52**, 2013: 15-20.

A barcode with vertical black bars of varying widths on a light background. A bright red laser line is projected horizontally across the middle of the barcode. Below the bars, the numbers 7, 8, 5, 6, 9, 8, 5, 3, 2, 5, 8, 7, 3 are printed in a stylized font.

Deformando la luz: emisión láser aleatoria y pruebas mecánicas en tejido biológico

*Francisco Sánchez Arévalo, Natanael Cuando Espitia y Juan Hernández Cordero
IIM-UNAM.*

El primer sistema láser funcional fue construido en 1960. Después de poco más de cincuenta años de existencia, los láseres se usan en aplicaciones tan variadas como la lectura de códigos de barras y el monitoreo estructural de puentes y edificios. Otras aplicaciones, mucho más cotidianas, incluyen la transmisión de grandes cantidades de información a altas velocidades, gracias a lo cual podemos ver películas a través de internet (cuando funciona, por supuesto). Inicialmente se pensaba que el láser era una solución en busca de problemas por resolver; actualmente, podemos decir que el láser se ha convertido en una herramienta útil y poderosa que impulsa el desarrollo de la ciencia y la tecnología en áreas multidisciplinarias. Hoy se puede afirmar que el láser llegó para quedarse.

Los láseres basan su funcionamiento en procesos electrónicos generados por intercambio de energía. Típicamente una fuente de energía externa produce cambios en la configuración electrónica del material láser mediante el proceso de

absorción. La energía suministrada genera la posibilidad de que el exceso de energía en el material se libere en forma de luz; lo anterior ocurre mediante los procesos conocidos como emisión espontánea y emisión estimulada. Estos procesos dan a la luz láser las características que la hacen útil para muchas aplicaciones y son las siguientes: coherencia (temporal y espacial), alta densidad de energía y, en particular, monocromaticidad.

¿Qué tan aleatorio es un láser aleatorio?

En general, los sistemas láser están compuestos de tres elementos básicos: una fuente externa de energía, un medio activo y una cavidad óptica que aporta realimentación positiva al sistema. Existe una gran variedad de láseres basados en distintos materiales, como cristales, tintes orgánicos o gases raros como el neón o el argón. En general, todos usan un arreglo de espejos semitransparentes para confinar y seleccionar la región espectral de emisión de luz; sin embargo, existe un tipo especial de láseres que no utiliza un arreglo de espejos para confinar la luz, se conocen como láseres aleatorios. En contraste con los láseres convencionales, un láser aleatorio confina la luz dentro del medio activo gracias al esparcimiento óptico. Ambos tipos de fuentes de luz pueden compararse en la figura 1, en donde se muestran esquemáticamente los elementos básicos de un láser convencional y de un láser aleatorio. Los primeros reportes de

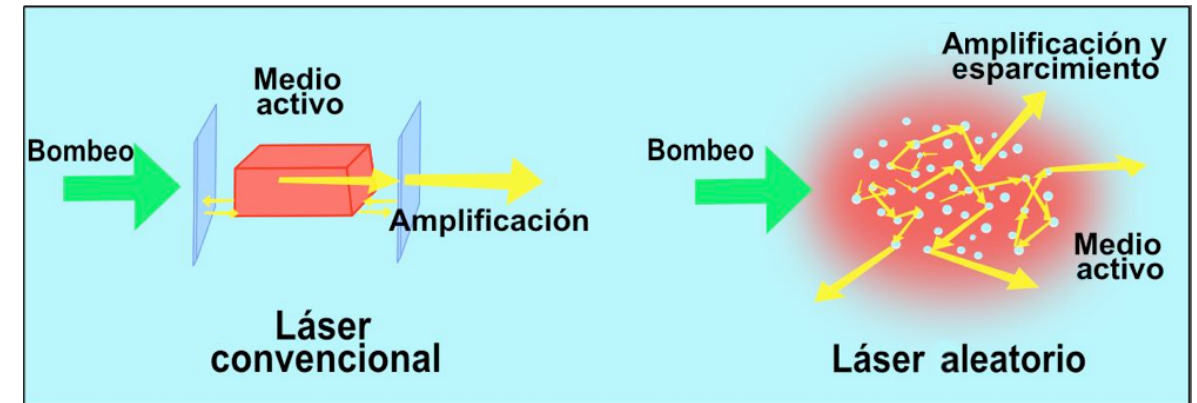


Figura 1. Representación esquemática de un láser convencional y de un láser aleatorio. En un láser aleatorio la función de los espejos de un láser convencional se reemplaza por el esparcimiento múltiple de un medio desordenado.

láseres aleatorios usaron cristales láser en forma de polvo que emitía luz con un ancho espectral muy angosto sin necesidad de una cavidad óptica. Con el esparcimiento múltiple debido a las partículas de polvo, los fotones generados interaccionan más con el medio activo logrando la realimentación característica de un láser.

En años recientes, los láseres aleatorios han recibido mucha atención por su aplicación potencial en la caracterización de materiales complejos. Entre los materiales que se han usado para generar emisión láser aleatoria se encuentran partículas dieléctricas suspendidas en tintes orgánicos, cristales líquidos, puntos cuánticos y muestras de tejido humano. Este último ejemplo es particularmente interesante, pues la idea de usar tejido biológico se basa en tratar de correlacionar la estructura del tejido con las características espectrales de la emisión

láser. En el caso del tejido biológico, es el propio conjunto de células el que genera el esparcimiento óptico, de tal manera que cualquier configuración “extraña” de células afecta directamente la emisión de luz láser. Los primeros intentos de analizar la emisión láser en tejido biológico han buscado identificar patologías como el cáncer; ya que éstas alteran la estructura del tejido y en consecuencia afectan las características espectrales de la luz emitida.

Pericardio: recubre el corazón (y reemplaza sus válvulas)

En el laboratorio de sensores de fibra y fibra óptica láser del Instituto de Investigaciones en Materiales hemos comenzado a estudiar la emisión láser aleatoria que se obtiene a partir de pericardio de bovino tratado con una solución basada en un tinte orgánico.

La motivación de estudiar el pericardio de bovino radica en su amplio uso como reemplazo de válvulas cardíacas. El pericardio es una membrana que recubre el corazón de los mamíferos, tiene un grosor uniforme y propiedades

mecánicas adecuadas para ser usado como reemplazo valvular. La figura 2 muestra un ejemplo de reemplazo valvular desarrollado con el tejido del pericardio de bovino. A pesar de su amplio uso, el tiempo de vida de este tipo de válvulas es reducido. Se ha observado que procesos como la calcificación, aumentan la rigidez del pericardio y generan perturbaciones en el flujo sanguíneo y en la presión arterial y aumentan el riesgo de un fallo valvular. El estudio detallado de las características estructurales de este tejido permitiría, entre otras cosas, mejorar el desempeño de los reemplazos valvulares de pericardio de bovino. Las propiedades

mecánicas del tejido, por ejemplo, están determinadas por la estructura del tejido, de tal modo que conocer las características estructurales permitiría optimizar el desempeño mecánico de estos materiales. En principio, la emisión láser aleatoria puede brindar información acerca de la estructura del tejido, debido a que las características espectrales de la emisión, como la longitud de onda y el ancho espectral, dependen de los múltiples eventos de esparcimiento que los fotones experimentan antes de salir del material (esto es, el tejido biológico).



Figura 2. Ejemplo de un reemplazo valvular basado en pericardio de bovino.

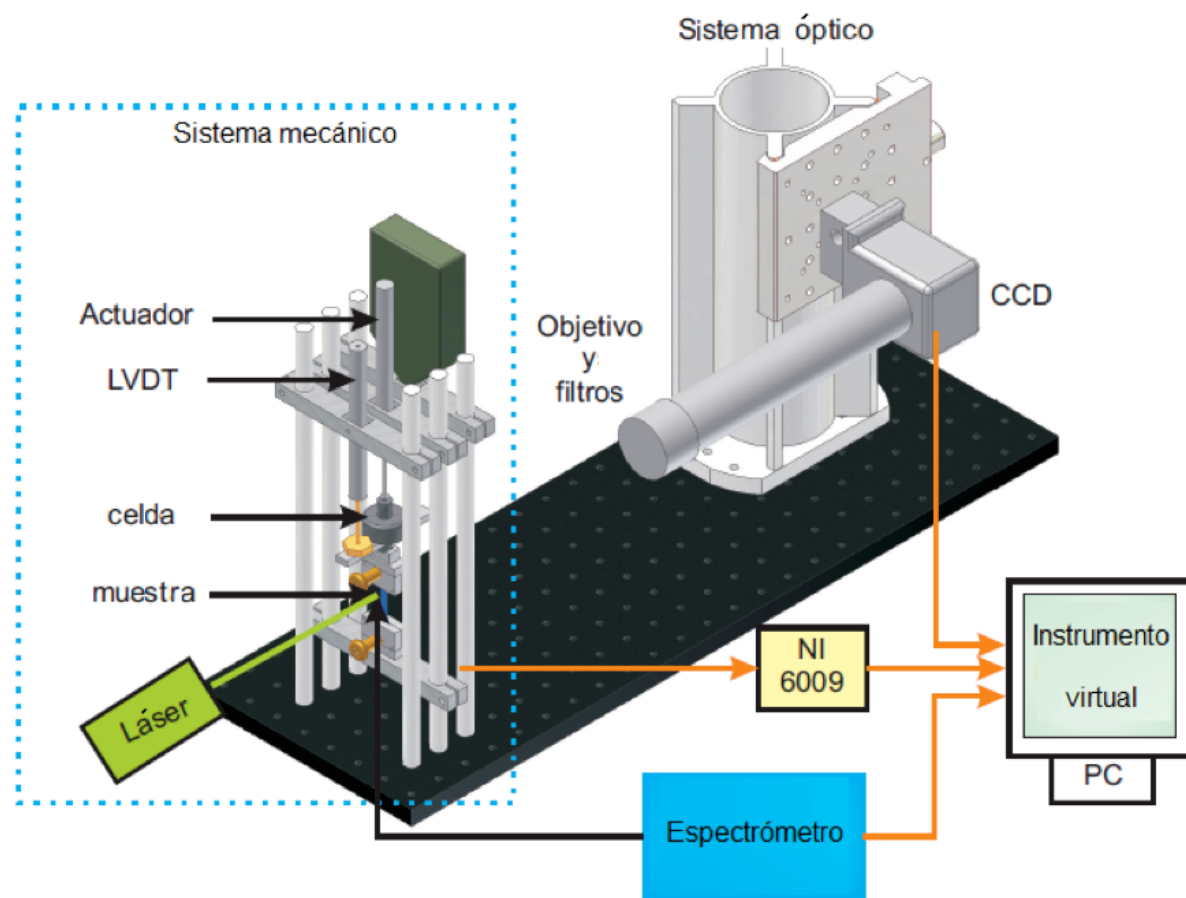


Figura 3. Dispositivo optomecánico para realizar las pruebas de tensión uniaxial y analizar la emisión láser aleatoria.

Con lo anterior en mente, desarrollamos un dispositivo que nos permitiera realizar simultáneamente pruebas de tensión uniaxial y pruebas ópticas para estudiar simultáneamente el comportamiento macro y micromecánico del tejido del pericardio bovino. El dispositivo incluye un actuador mecánico que controla el esfuerzo aplicado a la muestra, además de sensores de desplazamiento y fuerza, como se muestra esquemáticamente en la figura 3. La muestra se

sujeta a un par de mordazas diseñadas para minimizar el daño y el deslizamiento de la muestra. Con este probador es posible realizar pruebas de tensión uniaxial en materiales delgados y suaves. Además, el probador cuenta con una cámara CCD montada en un microscopio para monitorear los cambios, a nivel microscópico, en la superficie de la muestra. El probador está controlado por computadora, de tal manera que es posible registrar los valores de fuerza, desplazamiento y el espectro de emisión del tejido durante la prueba de tensión. Todos los datos generados se almacenan para analizarse posteriormente.

Un aspecto importante en estas pruebas es la preparación de las muestras. Los tejidos pueden variar sus propiedades mecánicas debido a su misma estructura; igualmente, se degradan después de que han sido extraídos de su ambiente natural, y esto también afecta las propiedades estructurales y mecánicas del tejido. Para el pericardio, las muestras se preparan con glutaraldehído para lograr entrecruzamiento de fibras y tratar de conservarlo el mayor tiempo posible, además de incrementar las propiedades mecánicas, como el módulo elástico y resistencia última a la tensión. En nuestros experimentos, la preparación de muestras sigue “recetas” muy similares a las que se usan para preparar el tejido cuando se fabrican las válvulas cardíacas. Para las pruebas mecánicas, el pericardio se monta en bastidores y se corta en probetas estándar para pruebas de tensión uniaxial.

Pruebas optomecánicas: siguiendo el camino de la luz

Para lograr obtener emisión láser del tejido, es necesario añadir un medio activo en las muestras. De manera general, se utilizan tintes orgánicos que pueden incorporarse en el tejido utilizando distintos disolventes. En los experimentos que hemos realizado, las probetas de tejido se sumergen durante 24 horas en una solución de glicerina con rodamina 6G, que es un tinte ampliamente utilizado en sistemas láser. La energía externa para generar la emisión de luz es un láser pulsado, operando a una longitud de onda de 532 nm. Para analizar la luz emitida desde las muestras se utilizó un espectrómetro de estado sólido que opera en un rango de 300-800 nm con resolución de 0.2 nm. En pocas palabras, la prueba consiste en estirar la muestra de pericardio mientras se hace incidir el haz de luz. Después se calculan el esfuerzo y la razón de elongación que sufre la muestra, así como el ancho medio espectral (FWHM) de la luz emitida. El esfuerzo es la fuerza aplicada a la muestra por unidad de área, mientras que la razón de elongación se define como:

$$\text{Razón de elongación} = \lambda - \lambda^{-2}$$

donde λ puede definirse en términos de la deformación ingenieril ε como:

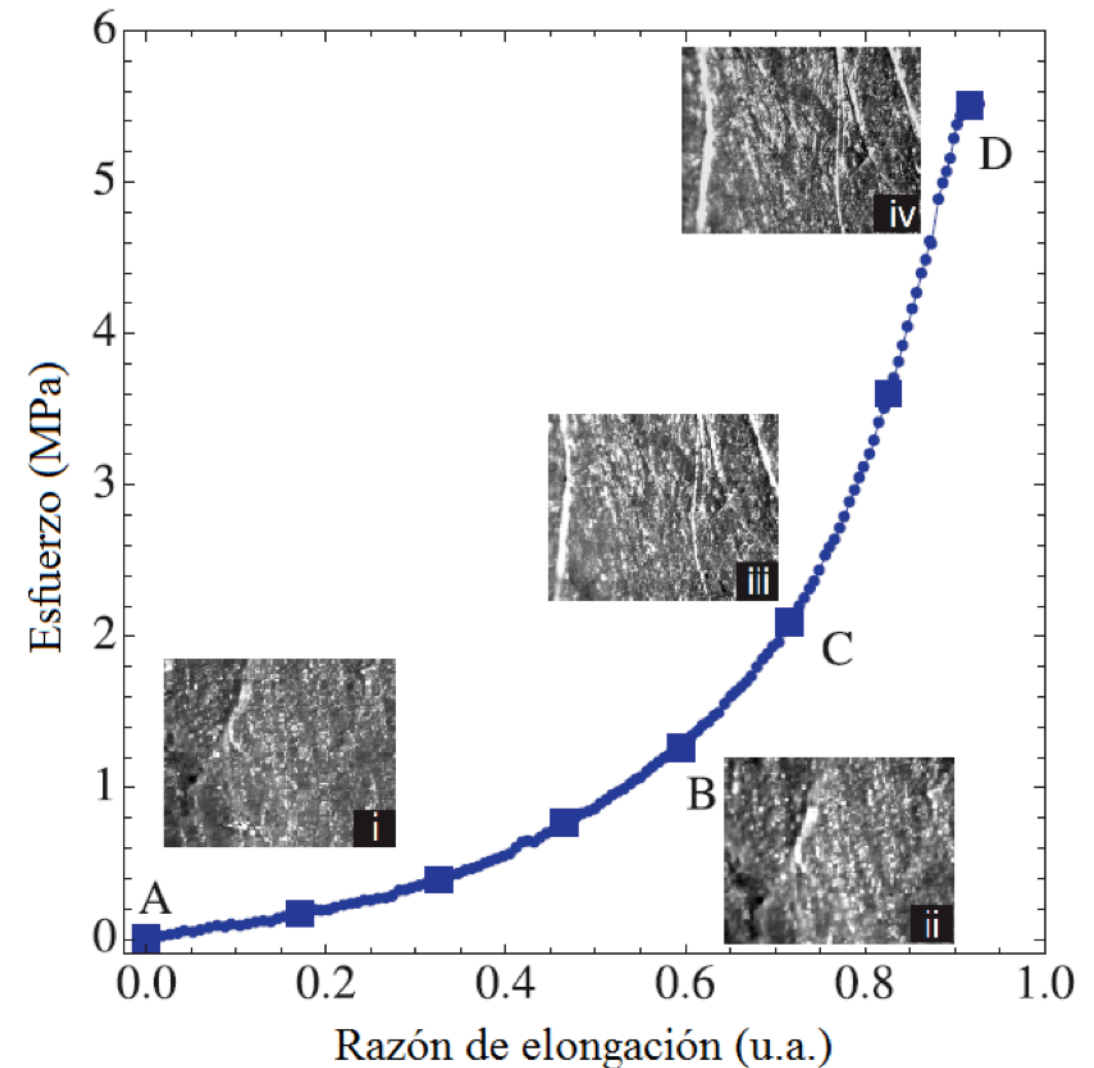


Figura 4. Curva de esfuerzo contra razón de elongación para una muestra de pericardio de bovino. Los recuadros corresponden a imágenes tomadas en distintos instantes de la prueba.

$$\lambda = \varepsilon + 1$$

Por otro lado, el FWHM es el ancho de la emisión medido a la mitad del máximo de la potencia. La figura 4 muestra una curva típica de esfuerzo contra razón de elongación de pericardio de bovino.

Video 1

Video 1. imágenes tomadas con la cámara CCD en distintos momentos de la prueba

Debido a su composición a base de fibras de colágeno, el pericardio presenta una respuesta no lineal para este tipo de pruebas mecánicas. Por esta razón, la curva característica obtenida en las pruebas mecánicas presenta dos zonas importantes: a razones de elongación pequeñas, se observa un comportamiento que corresponde a fibras desordenadas y compactas; por otro lado, para razones de elongación mayores, se observa un comportamiento que corresponde a fibras alineadas con respecto a la dirección de la fuerza

aplicada. En la figura 4 se pueden observar imágenes tomadas con la cámara CCD en distintos momentos de la prueba (una prueba completa se puede observar en el video).

El comportamiento mecánico generado por la alineación de fibras durante las pruebas de elongación puede verificarse con ayuda de la correlación digital de imágenes tomadas con la cámara CCD. Al analizar los cambios entre imágenes consecutivas, es posible obtener un campo de vectores de desplazamiento que a su vez está asociado al tipo de respuesta mecánica del material. Esto puede observarse en la figura 5,

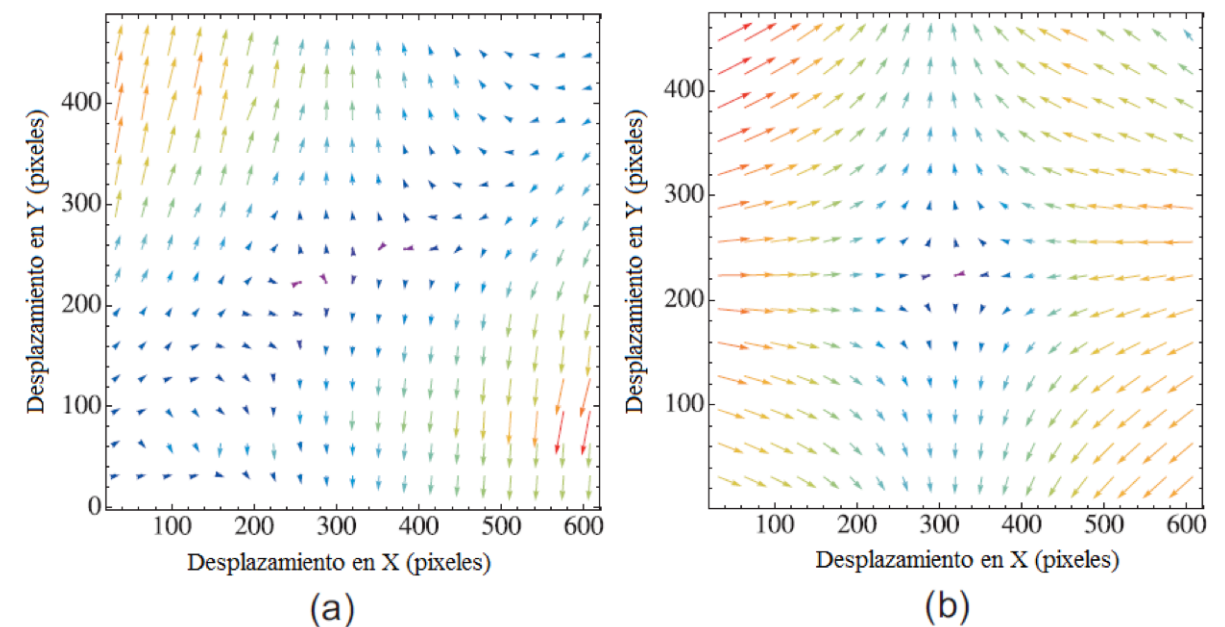


Figura 5. a) Campo de desplazamiento obtenido al comparar las imágenes que corresponden a los puntos A y B de la figura 4. b) Campo de desplazamiento obtenido al comparar las imágenes que corresponden a los puntos C y D de la figura 4.

en la cual se comparan los campos de desplazamiento para cuando las fibras están desordenadas y para cuando las fibras se alinean. El patrón hiperbólico que se observa en la figura 5b es característico de un material compuesto por fibras alineadas.

Lo más interesante de estos experimentos es el hecho de que los datos de la emisión láser se correlacionan bien con los resultados de la prueba mecánica. Varios de los espectros de emisión láser tomados en distintos instantes durante la prueba se ilustran en la figura 6a. En general, los cambios en las características espectrales de la emisión se deben a que la forma en la que el material esparce la luz es distinta para cada razón de elongación de la prueba. En la figura 6b se grafican tanto el ancho espectral como el esfuerzo en función de la razón de elongación. Está claro que el esfuerzo y el ancho espectral tienen la misma tendencia.

En otras palabras, los resultados sugieren que es posible obtener información sobre el grado de orden-alineación de las fibras de pericardio por medio del análisis de la emisión láser aleatoria del pericardio. Los resultados indican que la emisión láser cesa cuando la razón de elongación aumenta. Uno de los escenarios que explica este comportamiento es que conforme las fibras se alinean, el número de esparsores por unidad de volumen disminuye. A pesar de que el cambio en densidad de los esparsores puede ser pequeño en este tipo de pruebas, es suficiente para disminuir drásticamente el tiempo de

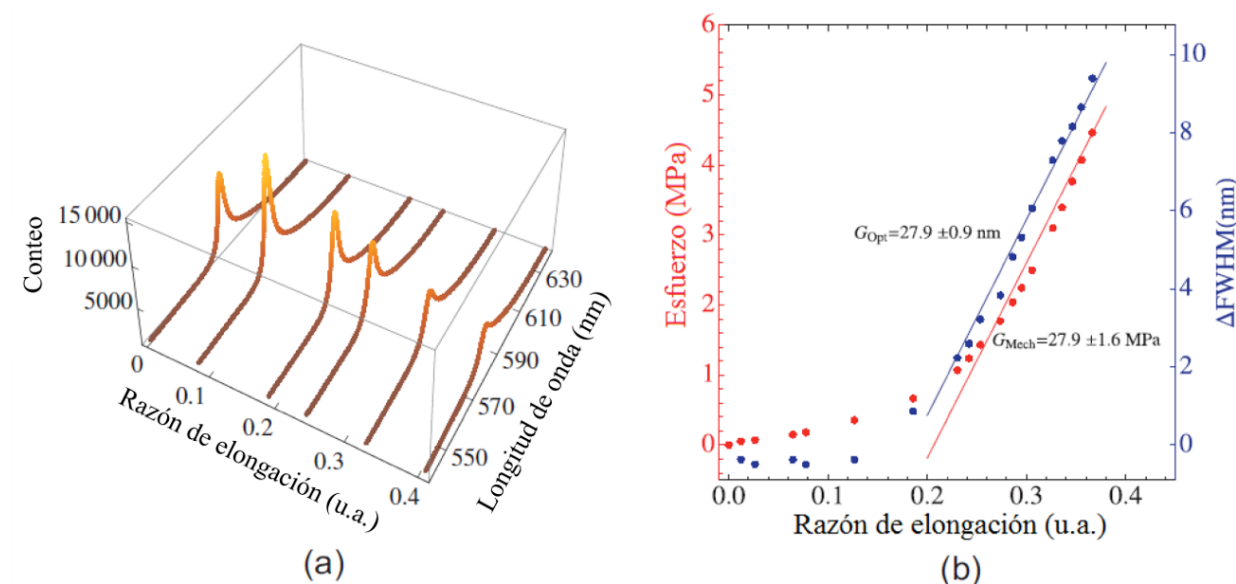


Figura 6. a) Espectros de emisión para distintas razones de elongación durante la prueba de tensión uniaxial; b) curva de esfuerzo y ancho medio espectral (FWHM) contra razón de elongación de la muestra de pericardio de bovino. Las líneas en rojo y azul se obtienen mediante ajuste lineal.

residencia de los fotones en el medio desordenado y hacer que el tejido deje de emitir luz láser.

La buena correlación entre la prueba óptica y la prueba mecánica sugiere la posibilidad de obtener información estructural a través del análisis de la emisión láser aleatoria. Es necesario investigar más acerca de la relación entre la emisión láser aleatoria y la estructura del tejido; sin embargo, los resultados pueden describirse por medio de los cambios en densidad de esparsores inducidos por la deformación mecánica. En especial creemos que un estudio de parámetros como el umbral de emisión en función de la razón de elongación ayudaría mucho a entender este fenómeno.

Referencias

1 H. Cao, Y.G. Zhao, S.T. Ho, E.W. Seelig, Q.H. Wuang, R.P.H. Chang, “Random Laser Action in Semiconductor Powder”, *Phys. Rev. Lett.*, **82** (1999): 2278-2281.

2 R.C. Polson, Z.V. Vardeny, “Random Laser in Human Tissues”, *Appl. Phys. Lett.*, **85** (2004): 1289-1291.

3 J.C. Briones-Herrera, N. Cuando-Espitia, F.M. Sánchez-Arévalo, J. Hernández-Cordero, “Evaluation of Mechanical Behavior of Soft Tissue by Means of Random Laser Emission”, *Rev. Sci. Instrum.*, **84** (2013): 104301-104301-6.



Polimerización radicalica controlada mediada por nitróxidos

Claudia Cecilia Rivera Vallejo, ^{a*} **Catalina Pérez Berumén,** ^b **Odilia Pérez Camacho,** ^a

a) Centro de Investigación en Química Aplicada, Universidad Autónoma de Coahuila.

b) Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila.

Los polímeros son materiales que se utilizan en todos los ámbitos de la vida diaria y la mayor parte de su producción se lleva a cabo a través del proceso de polimerización por radicales libres (PRL).¹ Este tipo de polimerización involucra tres etapas principales, que son iniciación, propagación y terminación. En estas reacciones se considera un sistema compuesto por un monómero e iniciador, en el que al aplicar un estímulo térmico, químico o cualquier otro tipo de energía, el iniciador se fragmenta y genera radicales libres. La adición del radical a la primera molécula de monómero forma el radical primario, para completar la etapa de iniciación. Enseguida se adicionan en cadena cientos o miles de moléculas de monómero, lo que se conoce como etapa de propagación y, finalmente, cuando las cadenas han adquirido un tamaño considerable, puede sobrevenir la combinación de dos radicales en crecimiento, formando lo que se conoce como “polímero muerto”. Esta terminación de cadenas es irreversible en las PRL y puede producirse por tres mecanismos diferentes, que son

combinación, desproporción y transferencia de cadena. Si la reacción de terminación irreversible se retardara o se eliminara completamente, sería posible conservar la reactividad de las cadenas y tener polímeros “vivos”. Swarc² fue el primero en definir este hecho como polimerización viviente.

Polimerización radicalica “viva”, controlada y por desactivación reversible³

La polimerización viviente es una técnica que permite obtener polímeros “vivos”, este carácter viviente se debe a que la terminación de las cadenas poliméricas es reversible, es decir, que los centros propagantes radicalicos están “protegidos” de la terminación irreversible por una terminación o transferencia de cadena que tiene la característica de ser reversible; además, se controla por la temperatura de reacción y se produce a mayor velocidad que la reacción de terminación irreversible. Sin embargo, no necesariamente proporciona polímeros con peso molecular controlado, ni una distribución de pesos moleculares estrecha. Para que una polimerización viviente se considere como controlada debe cumplir con varios criterios, entre los cuales el más importante es que la iniciación pueda ser completada a bajas conversiones de monómero. Esto significa que el iniciador se consume de manera eficaz y se transforma en cadenas en



crecimiento en el menor tiempo posible, para garantizar así que el monómero se distribuya equitativamente en todos los sitios activos. Esto equivale a decir que el número de moles de iniciador (n) será igual que el número de moles de crecimiento, y que el grado de polimerización (DP_n) es igual al cociente del número de moles de monómero (m) entre el iniciador (n). $DP_n = m/n$.

Otra característica importante en el mecanismo de polimerización “viva”-controlada es la existencia de un equilibrio entre una especie durmiente y una especie activa (figura 1), el cual permite un crecimiento lento y simultáneo de las cadenas, a la vez que asegura una mínima terminación,

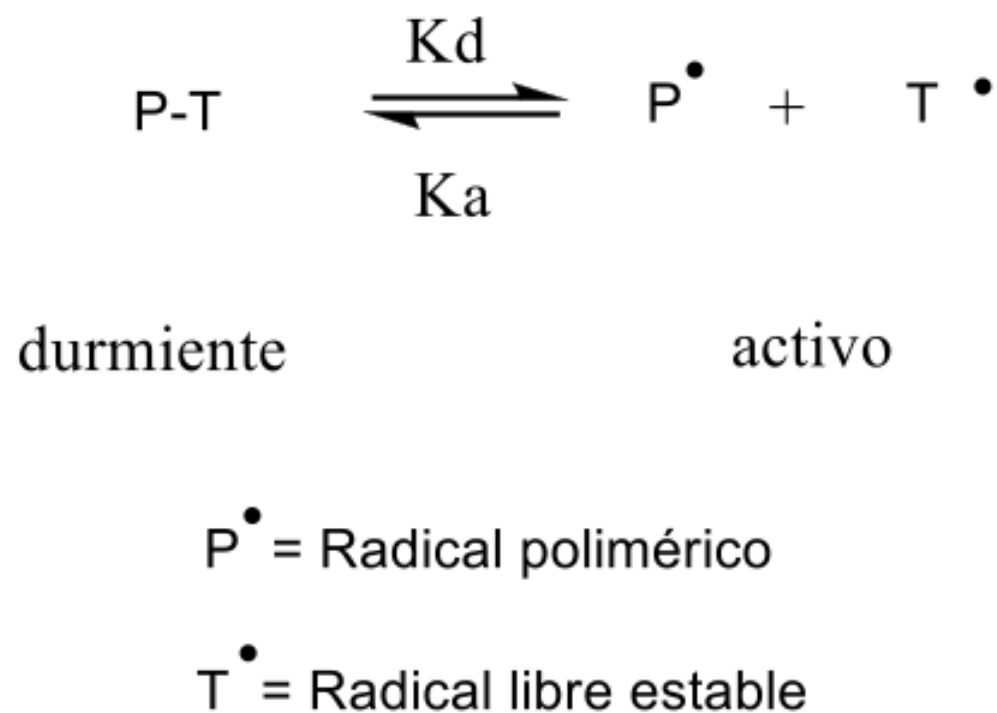


Figura 1. Equilibrio entre una especie durmiente y una activa.

dada la baja concentración de cadenas activas. En la figura 1 se representa un polímero con radical estable al final de la cadena, P-T, llamada cadena latente o durmiente, que puede reaccionar con el radical polimérico P mediante un estímulo térmico, fotoquímico o químico. En presencia del monómero M, P se propagará hasta que sea desactivado nuevamente en la cadena latente P-T. Aunque no se indica explícitamente en la figura 1, la longitud de la cadena P-T generalmente se hace más grande después de un ciclo de activación-desactivación. Si el ciclo de desactivación reversible ocurre con la suficiente frecuencia en un lapso determinado, cada cadena latente tendrá casi la misma oportunidad de crecer, produciendo un polímero de baja polidispersidad.

En resumen, una polimerización controlada-“viviente” ideal mostrará: a) conversión cuantitativa, que permite la extensión de la cadena por la adición de monómero, b) aumento lineal del peso molecular promedio en número, M_n , en función de la conversión, c) la concentración de cadenas poliméricas permanece constante durante la reacción, d) el peso molecular se controla por la estequiometría de la reacción, e) la dispersidad de pesos moleculares, PDI, permanece baja y f) se obtienen polímeros funcionalizados cuantitativamente al final de la cadena.

Entre las polimerizaciones radicálicas de desactivación reversible existen tres tipos principales: polimerización radicálica mediada por nitroxidos (NMRP),^{4,5} polimerización radicálica por transferencia de átomo, catalizada por metales (ATRP)⁶ y polimerización de transferencia de cadena con adición-fragmentación reversible (RAFT).⁷ Este trabajo se enfoca en NMRP.

Polimerización radicálica mediada por nitroxidos (NMRP)

De acuerdo con los primeros trabajos publicados sobre NMRP por Solomon, Rizado y Moad,⁸ las ventajas de esta técnica radican en su simplicidad, la compatibilidad con el monómero y la pureza del polímero obtenido. El mecanismo general de las polimerizaciones radicálicas mediadas por un radical estable se presenta en la figura 2.

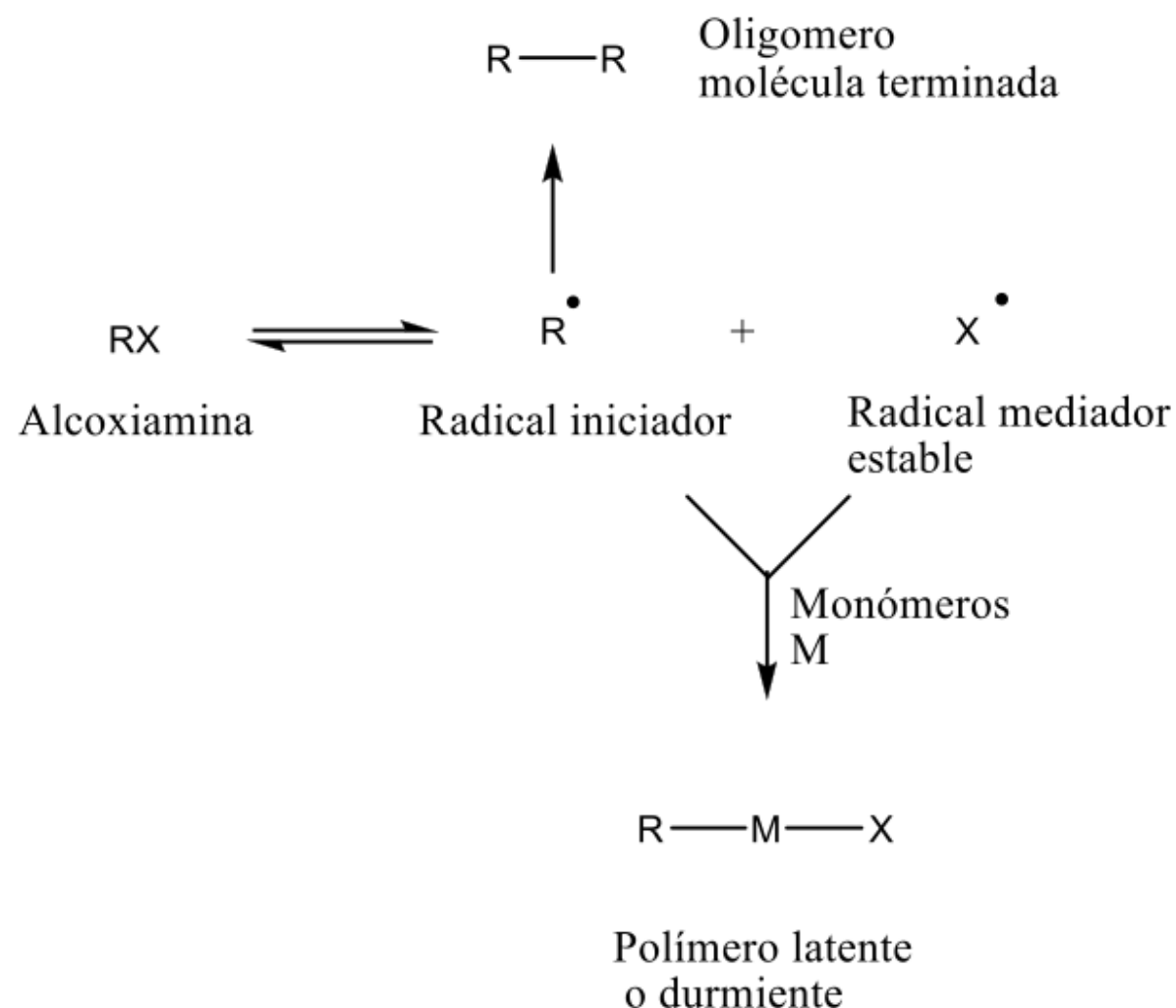


Figura 2. Mecanismo general de las NMRP y el efecto de radical persistente.

En este mecanismo, la polimerización se inicia con el rompimiento homolítico de alcoxiaminas, las cuales son compuestos que se caracterizan por tener un grupo aminoxilo ($R_1R_2NOR_3$) que genera un radical iniciador y un radical mediador estable. En el punto de la disociación del compuesto iniciador, las concentraciones del radical persistente y del

radical iniciador son iguales. En las etapas iniciales de la reacción, ocurre terminación irreversible entre los radicales propagadores y los iniciadores, lo que genera pequeñas cantidades de moléculas de bajo peso molecular. El radical, estable por naturaleza, no sufre acoplamiento, lo cual lleva a un pequeño exceso en la concentración del radical persistente con respecto al radical propagador. Este proceso desplaza efectivamente el equilibrio hacia la desactivación y una reducción en el acoplamiento bimolecular irreversible. Este fenómeno se conoce como el efecto del radical persistente (PRE).⁹ En este mecanismo, la terminación reversible es la etapa clave para reducir la concentración total de la cadena polimérica creciente.

En ausencia de otras reacciones que llevan a la iniciación de nuevas cadenas poliméricas, la concentración de las cadenas poliméricas reactivas es extremadamente baja, minimizándose así las reacciones de terminación irreversibles. Los requerimientos primarios para un radical mediador son que se pueda situar al final de la cadena polimérica de propagación, que esta terminación sea reversible y que no pueda actuar como un iniciador o estar implicado en reacciones de terminación no deseadas. La identidad de este radical mediador, X , es crítica para el éxito de los procedimientos radicálicos vivientes y se han utilizado varios radicales persistentes o estables; entre éstos, los más estudiados y más exitosos son los nitroxidos y sus derivados alquílicos asociados (alcoxiaminas).

Nitróxidos aplicados en las NMRP y rutas de síntesis

Los nitróxidos, también conocidos como radicales nitroxilo, son radicales NO con un electrón desapareado deslocalizado compartido entre los átomos de nitrógeno y oxígeno. La densidad electrónica también se puede deslocalizar en los sustituyentes, dependiendo cuáles sean éstos. Los sustituyentes pueden ser grupos alquilo primarios, secundarios o terciarios; sin embargo, los nitróxidos que tienen grupos alquilo secundarios y primarios son generalmente menos estables, debido a la posible reacción de desproporción de dos nitróxidos a la correspondiente nitrona y la hidroxilamina.¹ Los nitróxidos con mayor uso en las NMRP son: 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO),^{10,11} 2,2,5-trimetil-4-fenil-3-azahexano-N-oxilo (TIPNO),^{12,13} y 4 - (dietoxifosfinil) 2,2,5,5-tetrametil-3-azahexano-N-oxilo (SG1 o DEPN),^{14,15} así como el BlocBuilder® (figura 3).

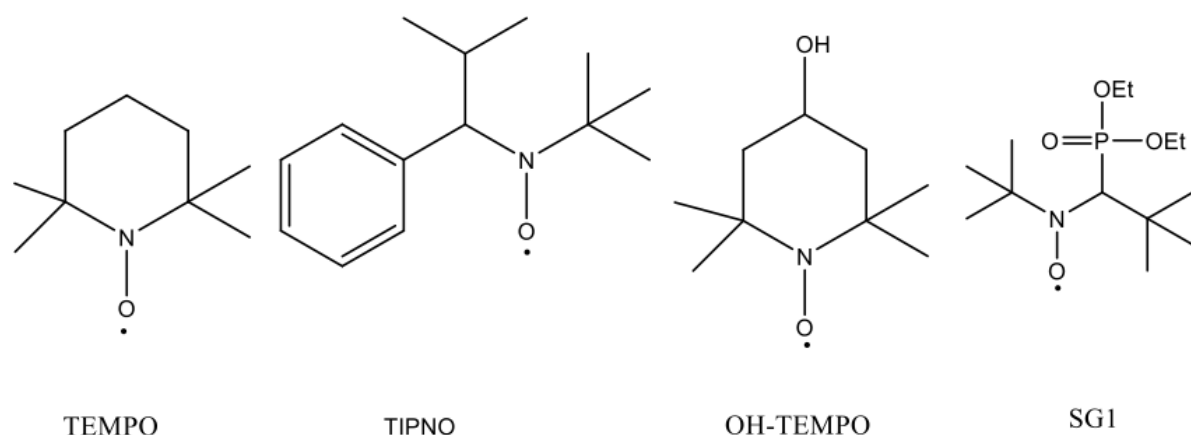


Figura 3. Principales nitróxidos utilizados en las NMRP.

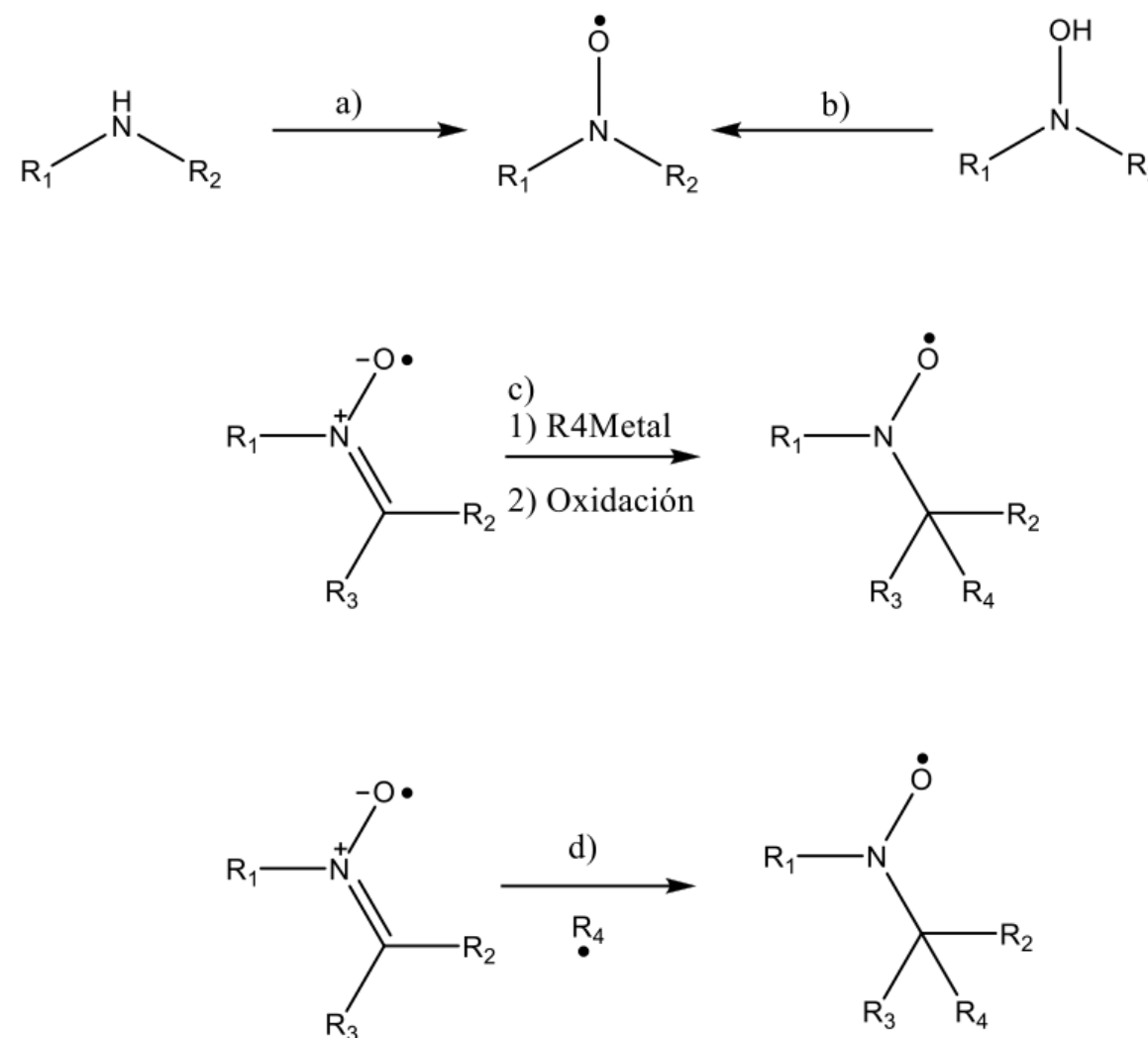


Figura 4. Métodos más importantes para la preparación de nitróxidos.

Los nitróxidos se preparan en general por cuatro métodos diferentes.¹⁶ El método a (figura 4) es uno de los más importantes, usa aminas secundarias como sustratos, que se oxidan directamente a los correspondientes nitróxidos. Se han utilizado catalizadores a base de tungstato, molibdeno y vanadato en combinación con peróxido de hidrógeno, como oxidantes estequiométricos para estas oxidaciones. Además,

los peróxidos orgánicos, como el ácido meta-cloroperbenzoico, oxida de manera eficiente aminas secundarias a los nitroxidos correspondientes.

El método b comienza con hidroxilaminas, que pueden ser fácilmente oxidadas a los nitroxidos correspondientes, aplicando oxidantes suaves, como el peróxido de níquel, ferricianuro de potasio, dióxido de plomo, óxido de plata, dióxido de manganeso y, a menudo, periodato de sodio. Además, en algunos casos, el oxígeno puede usarse como oxidante en condiciones básicas en ausencia de cualquier aditivo. Esta reacción, dependiente del pH, es lenta en condiciones ácidas. Por otra parte, las hidroxilaminas también han sido oxidadas a los nitroxidos correspondientes con oxígeno en combinación con sales de cobre (II) como catalizadores.

Los nitroxidos también se preparan mediante la reacción de nitronas con compuestos organometálicos (la mayoría de Grignard o compuestos de organolitio) para obtener las correspondientes hidroxilaminas metiladas (desprotonadas),

que pueden ser directamente oxidados a nitroxidos (método c). Alternativamente, los aductos obtenidos en adición nucleofílica a nitronas pueden ser hidrolizados para dar las correspondientes hidroxilaminas, las cuales son oxidadas posteriormente a nitroxidos utilizando el método b. Es conocido que las nitronas son buenas atrapando radicales lo que puede generar los nitroxidos correspondientes (método d). Sin embargo, ya que los nitroxidos son generados en presencia de radicales por este método, los nitroxidos generados como productos intermedios reaccionan para dar las correspondientes alcoxilaminas.

Conclusiones

La polimerización radicalica controlada mediada por nitroxidos es una opción muy útil, entre los diferentes tipos de polimerizaciones vivientes, para la producción de polímeros y copolímeros bien definidos, porque permite el control del peso molecular, la distribución de pesos moleculares y arquitecturas macromoleculares prediseñadas.

Referencias

- 1 G. Odian, "Radical chain polymerization", *Principles of Polymerization*, Nueva York, Wiley-Interscience, 2004, p. 198.
- 2 M. Szwarc, "Living Polymers", *Nature*, **178** (2005): 1168.
- 3 A.D. Jenkins, R.G. Jones y G. Moad, "Terminology for Reversible-deactivation Radical Polymerization Previously Called "Controlled" Radical or "Living" Radical Polymerization (IUPAC Recommendations 2010)", *Pure Appl. Chem.*, **82** (2) (2010): 483-491.
- 4 K. Matyjaszewski, "Controlled-Living Radical Polymerization: Progress in RAFT, DT, NMP & OMRP", *ACS Symposium Series*, Washington, American Chemical Society, 2009: 416.
- 5 R.B. Grubbs, "Nitroxide-Mediated Radical Polymerization Limitations and Versatility", *Polymer Reviews*, **51** (2011): 104-137.
- 6 N. Ayres, "Atom Transfer Radical Polymerization: A Robust and Versatile Route for Polymer Synthesis", *Polymer Reviews*, **51** (2011): 138-162.
- 7 M. Destarac, "On the Critical Role of RAFT Agent Design in Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization", *Polymer Reviews*, **51** (2011): 163-187.
- 8 G. Moad, E. Rizzardo y D. Solomon, "A Product Study of the Nitroxide Inhibited Thermal Polymerization of Styrene", *Polymer Bulletin*, **6** (1982): 589.
- 9 W. Tang, T. Fukuda y K. Matyjaszewski, "Reevaluation of Persistent Radical Effect in NMP", *Macromolecules*, 2006, 39, 4332-4337, **39** (2006): 4332-4337.
- 10 J. Jiang, D. Hua, J. Jiang, J. Tang y X. Zhu, "Synthesis and Property of Poly(sodium 4-styrenesulfonate) Grafted Chitosan by Nitroxide-mediated Polymerization with Chitosan-TEMPO Macroinitiator", *Carbohydrate Polymers*, **81** (2010): 358-364.
- 11 A. Kaim, K. Pietrasik y T. Stokłosa, "N,N'-Diaminoethane Linked bis-TEMPO-Mediated Free Radical Polymerization of Styrene", *European Polymer Journal*, **46** (2010): 519-527.
- 12 L. 12 Fan, Z. Lin y C. Yiwang, "Approach to Cross-linked Polynorbornene/ZnO nanoComposites Through Nitroxide-mediated Free Radical Graft Polymerization and in situ Hydrolysis", *Optical Materials*, **34** (2012): 1563-1569.

- 13 L. Marx y H. Patrick, “Synthesis and Evaluation of a New Polar, TIPNO Type Nitroxide for “Living” Free Radical Polymerization”, *Polymer*, **50** 82009): 2752-2761.
- 14 L. Bentein, D. D’hooge, R.M.-F. M.-F. y G. Marin, “Kinetic Modeling of Miniemulsion Nitroxide Mediated Polymerization of Styrene: Effect of Particle Diameter and Nitroxide Partitioning up to High Conversion”, *Polymer*, **53** (2012): 681-693.
- 15 P. O’Connor, R. Yang, W.M. Carroll, Y. Rochev y A. Fawaz, “Facile Synthesis of Thermoresponsive Block Copolymers of N-isopropylacrylamide Using Heterogeneous Controlled/living Nitroxide-mediated Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide”, *European Polymer Journal*, **48** (2012): 1279-1288.
- 16 L. Tebben y A. Studer, “Nitroxides: Applications in Synthesis and in Polymer Chemistry”, *Angewandte Chemie [Angew Chem Int Ed Engl]*, **50**, 22 (2011): 5034-5068.

* crivera@ciqa.mx

Forjadores de la Ciencia: Masatake Haruka



El oro y sus aplicaciones más allá de la joyería

Enrique Lima

El oro es un elemento que ha fascinado a la humanidad durante milenios. Es el más noble de los metales, ya que no se oxida al exponerse al aire. Sin embargo, hasta hace poco, el oro era muy poco atractivo para los científicos, pues es químicamente inerte en su forma habitual y parecía ofrecer muy pocas oportunidades químicas. Durante mucho tiempo se dio por hecho que no habría ningún descubrimiento interesante alrededor de este elemento.

La química del oro que se olvidó, se ha recuperado hoy gracias a los trabajos de Masatake Haruta, profesor en la Universidad Metropolitana de Tokio. Haruta fue el primero en observar que el oro, cuando se subdivide a una escala nanométrica, puede ser excepcionalmente activo como catalizador, y este hecho ha estimulado numerosos descubrimientos. El oro fascina ahora a los científicos de materiales, catálisis, fenómenos de superficie y a los químicos experimentales y teóricos.

Con frecuencia se le pregunta a Haruta por qué decidió usar oro como catalizador y su respuesta es simple: él, en 1982, era un novato en la catálisis y no tenía ideas preconcebidas sobre los elementos catalíticos. En septiembre de ese año Haruta dictó una conferencia



en el Tercer Simposio Internacional sobre Bases Científicas para la Preparación de Catalizadores Heterogéneos, en Lovaina-la-Nueva, Bélgica. Ahí, reportó sus resultados sobre catalizadores del tipo óxidos mixtos que contienen Ag-Mn y Ag-Mn-Co. Clyde S. Brooks lo cuestionó al terminar su presentación: ¿ha intentado con oro?, Haruta respondió: “no, porque el oro es más caro que la plata”. Brooks no quedó satisfecho con la respuesta y comentó: “si su hipótesis es correcta, usted puede crear catalizadores más activos usando oro. Encontrar nuevos principios científicos es más importante que la economía en investigación y desarrollo”.



Haruta regresó a Osaka, preparó catalizadores de oro y, en diciembre de 1982, tal como él lo cuenta, recibió un excelente regalo de navidad: sus catalizadores de oro resultaron activos a baja temperatura (203 K) para la oxidación de monóxido de carbono a dióxido de carbono. Él y sus estudiantes trabajaron durante un año y medio para confirmar y reproducir los resultados; pero estaba insatisfecho con su investigación porque no podía

explicar la actividad del oro. En su revisión bibliográfica no encontró nada sobre nanopartículas de oro. El primero en observarlas fue Sumio Iijima, de la Universidad de Meijo. Haruta vio esta noticia y sin dudarlo manejó su automóvil de Osaka a Nagoya para analizar sus catalizadores, y encontró que en su catalizador más activo se podían contar 3146 partículas con un tamaño promedio de 4.5 nm.

Las primeras investigaciones de Haruta proponen que la oxidación de CO se produce en las cercanías de la interfase entre nanopartículas de oro y los soportes de óxidos mixtos. Se han reportado muchas otras interpretaciones sobre la actividad del oro y los modelos teóricos incluso predicen el número de átomos y la forma en que deben asociarse sobre los diferentes soportes para que sean catalíticamente activos.

Uno de los catalizadores de oro del grupo dirigido por Haruta se aplicó rápidamente a nivel industrial para eliminar los olores en sanitarios y, por supuesto, se buscaron muchas otras aplicaciones, por ejemplo la de la oxidación selectiva de hidrocarburos con oxígeno molecular.

Las reacciones que se catalizan con oro no se limitan a las de oxidación, ya que también sirve para las de hidrogenación y otras, en las que también trabaja el grupo de Haruta.

Si bien Haruta no era un experto de la catálisis en 1982, ahora es sin duda el especialista de la catálisis con oro, y siempre presenta innovaciones: en la actualidad se enfoca a manipular las formas icosaédricas de los agregados de oro para lograr el número máximo de esquinas y bordes. Hasta ahora ha logrado combinar menos de 200 átomos de oro para lograr agregados de menos de 2 nm de tamaño, lo que significa que los átomos expuestos en superficie son cerca de 63 por ciento. En este tipo de materiales, la influencia del soporte será mucho menos intensa que en el caso de las nanopartículas y las propiedades catalíticas y de reactividad del oro de los agregados se convertirán en un campo de investigación todavía más importante, dice Haruta.

Los descubrimientos de Haruta no sólo se aplicaron a la catálisis, los materiales de oro soportado se utilizan comercialmente en muchos otros campos, por ejemplo la electrónica, la óptica y el diagnóstico médico.

Empresas como Fiat en Italia, DuPont en Estados Unidos y NBC Meshtec Inc. en Japón, ya aprovechan el conocimiento generado con las investigaciones sobre la química del oro.

Dr. Masatake Haruta,
profesor en la Universidad
Metropolitana de Tokio



Noticias

Un vistazo al mundo de los **Materiales Avanzados**

Cristales fonónicos bidimensionales para la ingeniería de conductancia térmica

Controlar el transporte térmico es un objetivo común de varios grupos de investigación, y dicho control se ha conseguido al regular la dispersión de fonones mediante la inclusión de diversos tipos de centros de dispersión en el material (nanopartículas, impurezas, etc.). Zen y sus colaboradores, investigadores de la Universidad de Jyväskylä, en Finlandia, reportaron otro enfoque y demostraron que también se pueden utilizar efectos de estructura de banda coherentes para controlar la conductancia térmica de fonones, con la ayuda de cristales fonónicos nanoestructurados periódicamente, entendiéndose por cristales fonónicos los análogos elásticos de los cristales fotónicos. Se llevaron a cabo los experimentos a bajas temperaturas, lo que no sólo conduce a una insignificante dispersión de fonones, sino que también aumenta la longitud de onda de los fonones térmicos en más de dos órdenes de magnitud, en comparación con experimentos a temperatura ambiente. Así, cristales fonónicos con constantes de red $\geq 1\mu\text{m}$ reducen considerablemente la conducción térmica. El efecto que observaron Zen y sus colaboradores está de acuerdo con los cálculos teóricos reportados, que determinaron con precisión la conductancia térmica en el dispositivo de cristales fonónicos que crearon y que consistió en un arreglo cuadrado de hoyos circulares; estos hoyos circulares no eran otra cosa más que membranas de nitruro de silicio perforadas. *Nature Communications*, 2014. DOI: 10.1038/ncomms443.

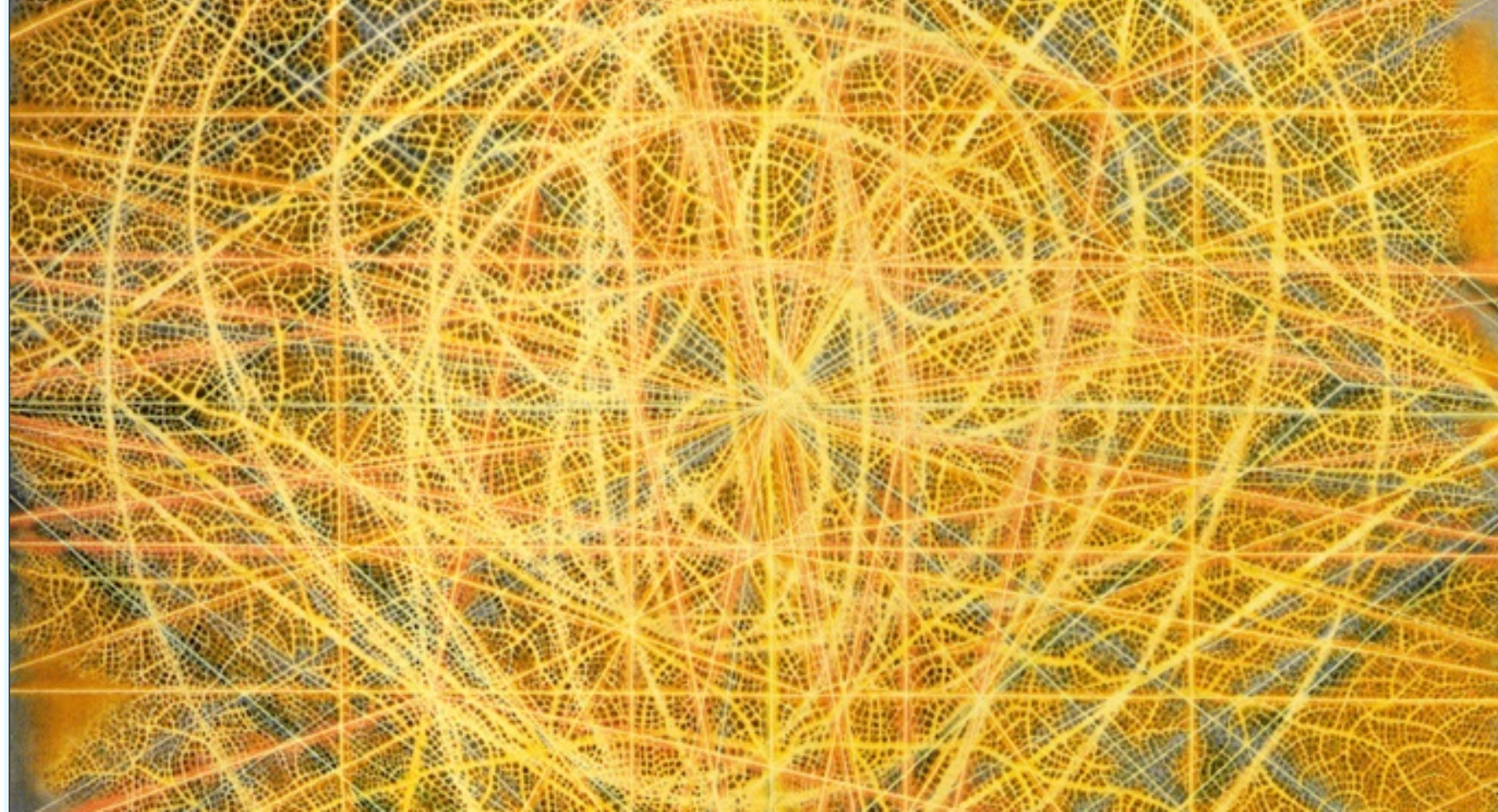
Nanoagregados de oro, sub-2nm contra el cáncer

Los profesores Liang y Xie lideraron un grupo de catorce investigadores en la Universidad Nacional de Singapur y varios centros de investigación en China y encontraron un nuevo radio-sensibilizador, metabolizable y eficiente en la radioterapia contra el cáncer. El material radio-sensibilizador consiste de nanoagregados de oro más pequeños que 2 nm y que están recubiertos de ligandos biocompatibles del tipo glutatona (GSH). Este material posee propiedades de sus dos componentes, por una parte el centro de Au tiene un fuerte efecto radio-sensibilizador, por otra, el recubrimiento GSH tiene buena biocompatibilidad. Así, este material se acumula de preferencia en tumores gracias a un efecto de aumento de la permeabilidad y la retención (EPR), lo que representa un avance significativo para la radioterapia del cáncer. Después del tratamiento, los nanoagregados de oro y glutatona pueden desecharse por la acción del riñón, minimizando cualquier efecto secundario debido a la acumulación de oro en el cuerpo. *Advanced Healthcare Materials*, **3** (2014): 133-141.



ADN en materiales nanovectores para una vacuna contra el VIH

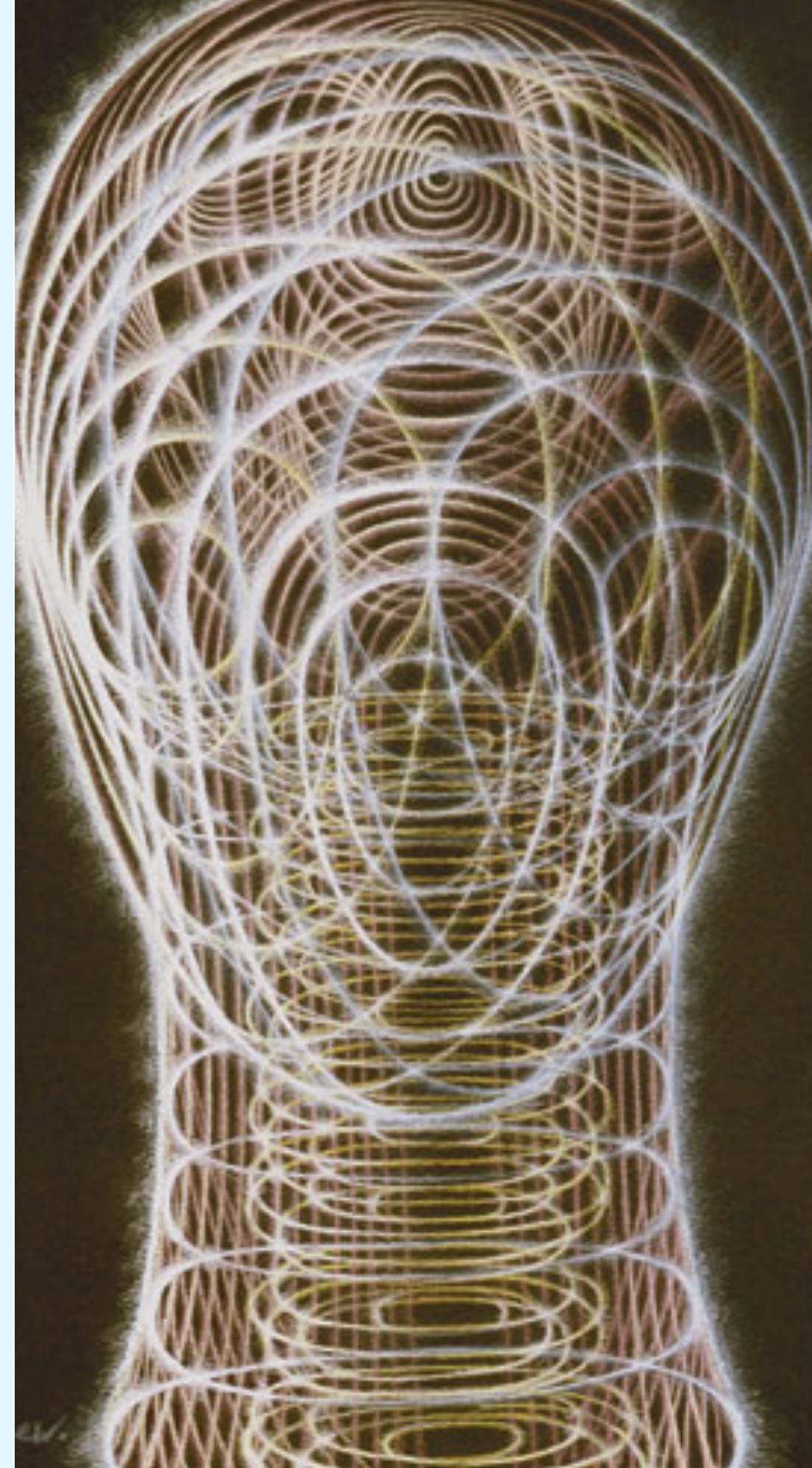
Tian y sus colaboradores, investigadores de las universidades de Pekín y Tianjín, en China, reportaron que un nanovector, compuesto de un hidrogel fibroso a base de péptidos, puede condensar ADN para originar respuestas inmunes fuertes contra el VIH. La composición del nanovector se describe como Nap-GFFY (donde Nap representa el ácido acético naftaleno, G = glicina, F = fenilalanina, Y = tirosina). Este nanovector puede activar considerablemente tanto respuestas celulares como humorales a un nivel balanceado que no se había reportado previamente, y que es crucial para la terapia y prevención del VIH. Además, este nanovector mostró buena bioseguridad en condiciones in vitro e in vivo. Caracterizaciones de dicroísmo celular, resonancia magnética nuclear y microscopia electrónica de transmisión sugieren que la estructura nanofibrosa del hidrogel es determinante para la mejora significativa de las respuestas inmunes, comparada con los materiales previamente reportados para esta aplicación. Este hidrogel nanofibroso tiene gran potencial para vacunas eficaces de ADN para VIH y puede potencialmente usarse para liberar otros fármacos. *NanoLetters*, **14** (2014): 1439-1445.



Somos capaces de diferenciar más de un billón (10^{12}) de estímulos olfativos

Los seres humanos pueden diferenciar varios millones de colores diferentes y casi medio millón de tonos diferentes, pero el número de estímulos olfativos que somos capaces de identificar no se conocía hasta ahora. En los reportes de investigaciones científicas se afirma que los seres humanos pueden discriminar 10 000 olores, pero este número no se había validado. La resolución del sentido del olfato humano se determinó mediante pruebas de la capacidad de los seres humanos para discriminar mezclas de olores con un número variable de componentes. Con base en los resultados de pruebas psicofísicas, se calculó que los seres humanos pueden discriminar al menos un billón de estímulos olfativos; esto es mucho más de lo que aseguraban las estimaciones previas de los estímulos olfativos distinguibles y demuestra que el sistema olfativo humano, con sus cientos de diferentes receptores olfativos, supera ahora a los otros sentidos en el número de estímulos físicamente diferentes que puede discriminar. El estudio está basado en los datos de 26 sujetos (17 mujeres y nueve hombres de mediana edad: entre 20 y 48 años; 14 caucásicos, cinco afroamericanos, cinco asiáticos, dos de otras procedencias y cuatro hispanos).

Para determinar el número de estímulos que puede ser discriminado, hay que conocer el alcance y la resolución del sistema sensorial. Los estímulos de color varían en longitud de onda e intensidad y los tonos varían en frecuencia e intensidad; por lo tanto, podemos determinar la resolución de estas modalidades a lo largo de los ejes y luego calcular el número de tonos discriminables y colores de la gama y la resolución. Los seres humanos pueden detectar la luz con una longitud de onda entre 390 y 700 nm y tonos en la gama de frecuencias de 20 a 20 000 Hz. Para trabajar en este intervalo, los investigadores llevaron a cabo experimentos psicofísicos de discriminación con tareas de color o tono, con el fin de estimar el promedio de resolución de los sistemas visual y auditivo. A partir de estos experimentos, concluyeron que los humanos pueden distinguir entre 2.3 millones y 7.5 millones de colores y ~ 340 000 tonos. Para el sistema olfativo es más difícil estimar el alcance y la resolución, porque las dimensiones y límites físicos del espacio de estímulo olfativo no se conocen; además, los estímulos olfativos son típicamente mezclas de moléculas que difieren en su composición, por lo tanto, las estrategias utilizadas para otras modalidades sensoriales no se pueden aplicar para el sistema olfativo humano. A falta de un enfoque empírico sencillo, se hacen algunas consideraciones teóricas para estimar el número de estímulos olfativos discriminables. En 1927 se postuló que existen cuatro sensaciones de olor elementales con una resolución suficiente para permitir que los seres humanos calificaran cada sensación elemental en una escala de nueve puntos. El número de sensaciones olfativas discernibles se estimó en 94 o 6561; esta cifra fue luego redondeada a 10 000. Aunque esta cantidad se calculó al principio para reflejar el número de estímulos olfativos que podemos discriminar, se ha utilizado también como el número de diferentes moléculas de olor que existen, o el número de moléculas de olor que los seres humanos pueden detectar. Los estímulos olfativos naturales son casi siempre mezclas de gran número de diversos componentes en diferentes proporciones. El olor característico de una rosa, por ejemplo, lo produce una mezcla de 275 componentes, aunque sólo un pequeño porcentaje de dichos componentes contribuye al olor percibido. En el estudio se analizan sólo mezclas de diez, veinte o treinta componentes extraídos de una colección de 128 moléculas olorosas. Vale la pena preguntarse entonces si este es el número de estímulos olfativos que puede distinguir un ser humano y, suponiendo que los animales tienen un sentido del olfato más desarrollado, ¿cuál será el número de estímulos olfativos que es capaz de detectar un perro? *Science*, **343** (2014) 6177: 1370-1372. DOI: 10.1126/science.1249168



Los óxidos cuasi-cristalinos a escena

Las estructuras cuasi-cristalinas fueron reportadas por primera vez en 1984. Como se sabe, son estructuras que presentan un orden, pero no tienen periodicidad. Los primeros cuasi-cristales (CC) reportados eran aleaciones intermetálicas con simetría de rotación cinco. Ejemplos de este tipo de CC son el Al-Mn y el Al-Pd-Mn, que presentan fase icosaedral, y el Al-Ni-Co, con fase decagonal. Al principio se investigó un aspecto importante: el hecho de que presentaran una simetría prohibida para los sistemas cristalinos; después, al estudiar sus características físicas, se encontró que son diferentes de las de aleaciones con estructura cristalina. En años recientes se han reportado CC en materiales coloidales. Estos materiales son hidrogeles formados por polímeros sencillos que se autoforman en sistemas dodecagonales. El año pasado se reportó la formación de una estructura CC bidimensional de un óxido; el óxido en cuestión es un material muy estudiado debido a sus propiedades ferroeléctricas, se trata de la perovskita, BaTiO_3 . El óxido fue crecido como una película delgada sobre un sustrato cristalino de platino, Pt, orientado con el plano (111). Estas películas CC se han crecido mediante espurreo catódico y por epitaxia de haces moleculares. En general, las películas de titanato de bario crecen con la orientación de la estructura que presenta la superficie del Pt, pero cuando se recuecen a 1250 K en ultra-alto vacío, los átomos en la interfase se reacomodan para formar una estructura CC, de un espesor de entre 2 y 4 Å, entre islas de BaTiO_3 cristalino. Las estructuras CC fueron detectadas mediante difracción de electrones de baja energía y con microscopía de tunelaje electrónico de barrido. Este estudio abre el panorama de los óxidos, ahora dentro de los materiales cuasi-cristalinos. *Nature*, **502** (2013) 215.

Hidrógeno combustible a partir de bacterias y agua

El hidrógeno como potencial fuente de energía limpia puede generarse de manera sustentable mediante el uso de agua de mar o de río y bacterias, de acuerdo con una nueva investigación. Estudios previos han mostrado que el hidrógeno gas puede producirse mediante el aprovechamiento de subproductos del metabolismo microbiano de la materia orgánica, en un dispositivo llamado celda electrolítica microbiana; sin embargo, este tipo de dispositivos requiere un suministro de electricidad para funcionar de manera efectiva.

Ahora, y según lo publicado en *Proceedings of the National Academy of Sciences*, el hidrógeno puede producirse en un solo dispositivo mediante la integración de una fuente de alimentación a base de agua dentro del sistema. Las bacterias exoelectrogénicas se encuentran en estanques, arroyos, sedimentos y suelos, así como en las aguas residuales. A medida que estas bacterias metabolizan la materia orgánica, pueden transferir energía eléctrica a materiales conductores como metal o grafito. “Cuando este tipo de bacterias se usan en celdas electrolíticas microbianas producen una corriente eléctrica, pero no suficiente voltaje para conducir la producción de gas de hidrógeno al otro electrodo”, dijo el profesor Bruce Logan, de Pennsylvania State University, autor de estos nuevos estudios. Este grupo de investigación diseñó un sistema de electrodiálisis microbiana inversa, con cinco pares de celdas separadas mediante membranas delgadas, que contienen agua de mar y de río que se intercalan entre un ánodo con las bacterias y un cátodo. El gradiente salino del agua de mar hacia el agua de río a través de las membranas genera la electricidad adicional necesaria para producir hidrógeno sin la necesidad de combustibles fósiles, luz solar ni viento. “El hallazgo más significativo es que la producción de hidrógeno es posible utilizando fuentes de las que se dispone fácilmente y que son sustentables, y sin necesidad de electricidad”, explica Logan. Debido a que las bacterias en este dispositivo se pueden alimentar de residuos orgánicos, este sistema también puede ser útil para el tratamiento de aguas residuales. La implicación de esta investigación es que las aguas residuales pueden convertirse en una fuente muy útil de producción de energía, en forma de hidrógeno gas, sin ningún tipo de consumo de energía de la red eléctrica.

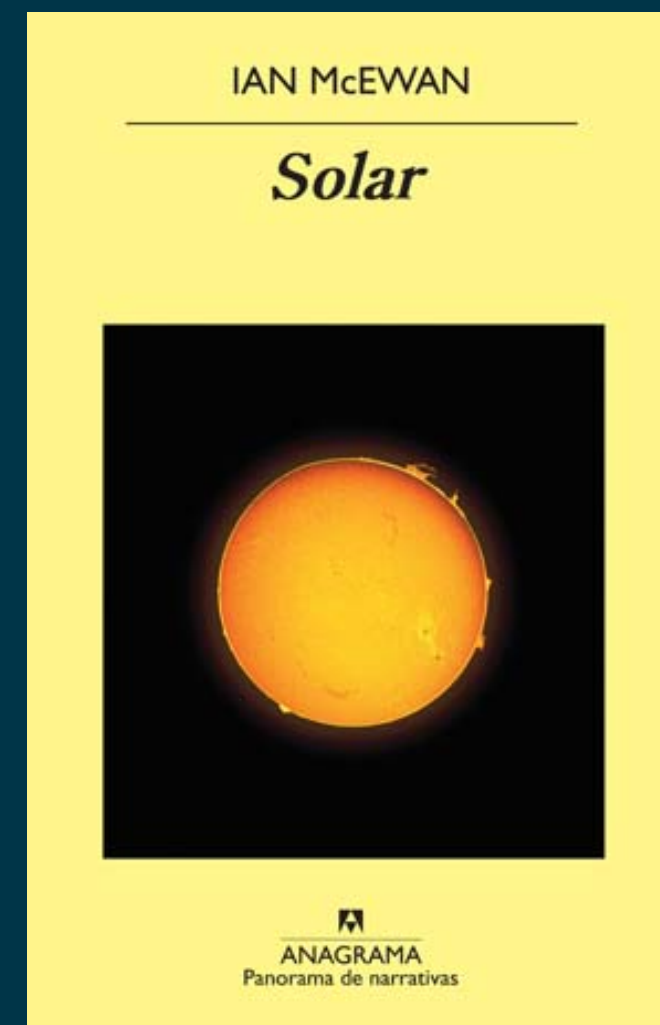
Calentamiento global

Enrique Lima

Esta vez la reseña no es de un libro científico sino de una obra literaria, una novela que por supuesto tiene pinceladas científicas, pero que sobre todo cuenta una historia o diferentes historias alrededor de científicos. El autor escribió este libro después de un viaje que hizo al Polo Norte, en 2005, junto a un grupo de artistas e intelectuales para conocer de cerca los efectos del calentamiento global. La obra, con la excusa de abordar el problema del calentamiento global, trata sobre todo de las relaciones personales entre quienes se dedican a la ciencia.

El protagonista, Michael Beard, es un premio Nobel egoísta, canalla y misógino. Con menos de sesenta años, Beard ya alcanzó el clímax de su carrera: se dedica entonces a dar conferencias, asesorar departamentos oficiales y, en general, a vivir de sus éxitos pasados. Es un tipo perezoso para en la vida cotidiana, aunque eso sí, se ha casado cinco veces, resultado de su éxito con las mujeres a pesar del descuido de su persona. El humor inglés se mantiene todo a lo largo de la novela y los momentos cómicos no faltan.

El autor nos describe a Beard como un científico que si bien tuvo momentos brillantes en su carrera, sólo fueron chispazos geniales, y acaba convertido en una caricatura de sí mismo al que no le importa el cambio climático, sólo le interesa



Ian McEwan, *Solar*, Barcelona, Anagrama, 2009.

ser famoso y trata de recuperar el liderazgo a través de las ideas brillantes de uno de sus alumnos. El humor de McEwan hace honor a su conocida creatividad irónica, que fluctúa de una escena a otra con cambios violentos de ritmo y de tono, que dejan en evidencia la argumentación del Beard egocéntrico.

Las relaciones cotidianas de un científico, personales o de trabajo, se describen de una manera fácil, dentro de un marco cómico, aunque no alejado de la realidad. La novela, sin embargo, no siempre es cómica y si usted, lector, no está habituado a algunas nociones de mecánica cuántica, aunque sean elementales, puede parecerle que la acción se detiene y es que, en algunas partes, parece innecesario incluir informaciones científicas.

Ian McEwan



Instrucciones para los autores

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

ELABORACIÓN DE LOS TEXTOS

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

ENTREGA DE LOS TEXTOS

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

En el texto se especificará el lugar donde deben incluirse las figuras.

La lista de los pies de figura se incluirá al final del texto.

El material se enviará a la siguiente dirección:

revista@iim.unam.mx

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

FIGURAS Y VIDEOS

Las figuras deben estar en un archivo separado.

Los videos también deben ir por separado.

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

Enrique Lima Muñoz

Editor responsable de Materiales Avanzados
Instituto de Investigaciones en Materiales,
Ciudad Universitaria, UNAM.

04510 México, D.F.

Tel. +52 (55) 5622 4640

lima@iim.unam.mx

