



Excitación de modos y relación de dispersión de un material metal-dieléctrico

Nanopartículas lipídicas como transportadores cerebrales de neurofármacos

Obsidianas y cerámicas prehispánicas. Un acercamiento a sus orígenes

La ciencia de materiales en la conservación del patrimonio cultural

La tecnología del aleado mecánico y su importancia en la actualidad



No te preocupes



Seguimos trabajando

*La Calidad, Nuestro Compromiso,
Nuestro objetivo, el Medio ambiente.*



La marca mas avanzada en sistemas de conducción

agua • drenaje sanitario • drenaje pluvial • fibra óptica • cableado • minería

Oficinas Corporativas y Planta Noreste	Planta Centro	Planta Pacífico Norte
Carretera Villa de García km. 0+800 C.P. 66370 Sta. Catarina Nuevo León, México.	Calle Parque No. 10, Parque Industrial Jilotepec, Jilotepec, Edo. de México	Calle 2, Carretera México 15, Km. 177+900 Ruiz Cortines, Guasave, Sinaloa

Exige tu Servicio Integral



ADS Mexicana, con sus más de **40,000 kilómetros** de tubería corrugada de polietileno de alta densidad instalada en el territorio nacional, reafirma su compromiso con el medio ambiente, garantizando el bienestar y desarrollo de las **Familias Mexicanas.**

**ADS
MEXICANA**

ADS MEXICANA, S.A. DE C.V.

Tel. 01 81 8625 4500 al 05

Fax: 01 81 8625 4541

info@adsmexicana.com

www.adsmexicana.com

PRESENTACIÓN

El número 21 de **Materiales Avanzados** cierra un ciclo en cuanto a la circulación de nuestra revista. Su publicación no se termina, sólo se renueva, y es que a partir del siguiente número sólo se publicará electrónicamente y ya no en papel, esto debido a responsabilidades ecológicas. Así, desde el número 22 la revista estará en <http://www.iim.unam.mx/revista/>. Buscaremos que la versión electrónica sea más entretenida, con animaciones multimedia, entrevistas, etc., y esperamos contar cada vez con más lectores.

Volviendo a nuestro número 21, presentamos cinco artículos. En el primero de ellos, fieles a nuestra política de presentar artículos multidisciplinarios, se comenta la importancia de los materiales en la conservación del patrimonio cultural. Enseguida se presenta un trabajo teórico-experimental sobre la excitación de modos y la relación de dispersión por materiales arreglados en capas metálicas y dieléctricas. La ingeniería de materiales es el marco en el que se encuentra el tercer ensayo, que menciona la importancia del aleado mecánico y su relación con la composición química del material.

Otro cuenta cómo los materiales nanoparticulados son utilizados en tareas médicas muy específicas, por ejemplo en transportadores de neurofarmacos en el cerebro. El quinto artículo muestra cómo obtener ventaja de técnicas avanzadas de química nuclear para caracterizar obsidianas y cerámicas prehispánicas y cómo relacionar la caracterización con el contexto histórico de los materiales.

Tenemos también en este número 21 una nueva sección, “Los forjadores de la ciencia”, en la que queremos presentar datos biográficos de investigadores que han contribuido notablemente al desarrollo de la ciencia. Esta vez, presentamos a Hideshi Shirakawa, el pionero de los polímeros conductores. Esperamos sea de su agrado esta nueva sección.

Materiales Avanzados se elabora gracias a la participación de todos los miembros del Comité Editorial, pero también es invaluable el trabajo de nuestros autores y revisores que amablemente accedieron a escribir y revisar, respectivamente, los artículos que presentamos en este número. Gracias a todos por su participación. Agradecemos también a nuestros lectores por leer la revista en papel y los invitamos a seguir la versión electrónica a partir del siguiente número.

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 y las secciones recurrirán al lenguaje científico especializado, necesario para mantener el rigor del tema. El principal objetivo de la revista es el de 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

Se consideran dos tipos de secciones:

- Artículos cortos, de un máximo de 11,000 caracteres (contando espacios), que ocuparán cuatro páginas de la revista.
- Artículos largos, con un máximo de 27,500 caracteres (contando espacios) que aparecerán en diez páginas de la revista.

Siendo ésta una revista de divulgación científica, se recomienda que las fórmulas matemáticas o nomenclatura demasiado especializada se reduzcan al mínimo. El texto del manuscrito en cuestión tendrá un título y el nombre de los autores con su filiación y dirección electrónica. Podrá contener, además, un resumen, una introducción, los subtítulos necesarios de acuerdo con el tema, las conclusiones y el número necesario de referencias bibliográficas.

Entrega del texto

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 deberán incluirse las figuras.

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

Las figuras se incluirán en un archivo separado con resolución de 300 dpi y 15 cm de lado menor.

Los textos se mandarán a la siguiente dirección electrónica:

revista@iim.unam.mx

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

Las referencias se incluirán con el siguiente formato:

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*, país o ciudad, editorial, año.

Ilustraciones

Las fotografías e ilustraciones deberán incluirse en uno de los dos formatos siguientes:

- Originales en papel fotográfico.
- Digitales, con resolución de 300 dpi y 15 cm de lado menor en archivos eps o tiff.

Información adicional:

Enrique Lima Muñoz

Editor responsable de Materiales Avanzados

Instituto de Investigaciones en Materiales,

Ciudad Universitaria, UNAM.

04510, México, D.F. México.

Tel. +52 (55) 5622 4640

lima@iim.unam.mx





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
Francisco Morales Leal
Estrella Ramos
Ernesto Rivera
Gabriel Torres

Producción
Editorial Terracota, S.A. de C.V.
Edición: Pilar Tapia
Diseño: Rocío Mireles
Formación: Jeanette 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. Impreso en Editorial Color, S.A. de C.V., Naranjo 96-bis, Santa María la Ribera, 06400, México, D.F., EC0751107320, 55-47-35-40, Distribución Nacional e Internacional: IIM, UNAM, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, México, D.F. C.P. 04510 Tel. 5622 4602 Tiraje: 1500 ejemplares.

Agradecemos su colaboración a las fotografías Montserrat Cattaneo Galipienzo, Jorja Carreño y Mónica Lamadrid, así como a Pedro Bosch.

Impreso en México

CONTENIDO

1 Presentación

2 Instrucciones para los autores

4 Noticias

9 La ciencia de materiales en la conservación del patrimonio cultural

Nora Ariadna Pérez Castellanos

15 Excitación de modos y relación de dispersión de un material metal-dieléctrico

*C. Luna-Sánchez, A.S. Ramírez-Duverger
y R. García-Llamas*

21 La tecnología del aleado mecánico y su importancia en la actualidad

*José Luis Hernández-Rivera, José de Jesús Cruz Rivera,
Sergio Eliseo Hernández, Carlos Gamaliel Garay Reyes,
Carlos Saúl Valero Montalvo y Roberto Martínez-Sánchez*

30 Nanopartículas lipídicas como transportadores cerebrales de neurofármacos

Gerardo Leyva Gómez y David Quintanar Guerrero

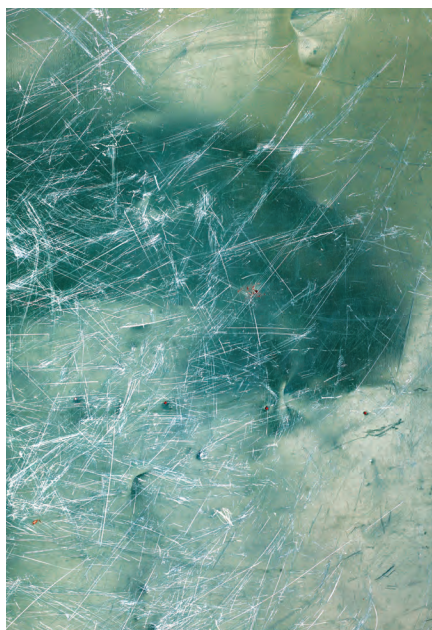
38 Obsidianas y cerámicas prehispánicas. Un acercamiento a sus orígenes

Melania Jiménez Reyes y Dolores Tenorio Castilleros

46 Hideshi Shirakawa: ¿Te imaginas que un material plástico conduzca la electricidad?

Superestructuras formadas con superconductores basados en FeAs

El descubrimiento de los compuestos basados en FeAs abrió una nueva ventana en el estudio de nuevos materiales superconductores. De manera lógica se espera su aplicación tanto en bulto como en películas delgadas. La aplicación más inmediata se puede realizar en dispositivos utilizando películas delgadas crecidas de forma epitaxial. Una extensión de la fabricación de películas delgadas es la producción de multicapas. Se sabe que la formación de sistemas de multicapas con materiales superconductores modifica las características físicas de éstos. Un candidato para fabricar este tipo de estructuras es el compuesto BaFe_2As_2 (Ba-122) dopado con Co, pues la técnica para fabricar películas delgadas de este tipo de superconductor está bien establecida. Para formar las multicapas se usaron sustratos cristalinos de $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Al}, \text{Ta})\text{O}_3$ con el plano (001) paralelo a la superficie y se empleó la técnica de depósito por láser pulsado. Las multicapas consisten de



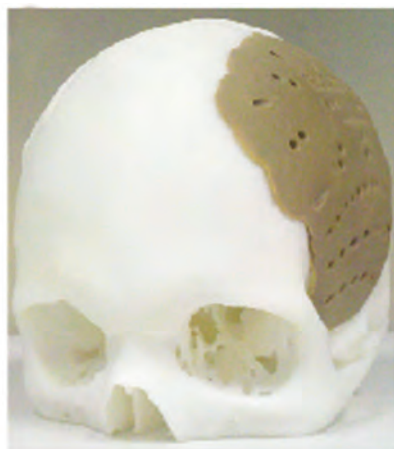
películas epitaxiales en el siguiente orden; TiSrO_3 (1.8 nm), Ba-122 dopado con Co (13 nm) y Ba-122 dopado con oxígeno (3 nm). Cabe mencionar que los espesores pueden variar y que las superestructuras consisten de hasta 24 de estas multicapas. Este tipo de superestructuras presentan formación de nanopartículas (debidas a las capas de Ba-122 oxigenadas), que funcionan como puntos de anclaje a lo largo del plano a - b , mientras que en la dirección perpendicular se forman columnas de defectos. Estas características se reflejan en un incremento sobresaliente del campo de irreversibilidad y una corriente crítica mucho mayor, comparada con el compuesto base superconductor. *Nature Materials*, **12** (2013) 392.

Efecto magneto-calórico gigante debido a esfuerzos

El efecto magneto-calórico se conoce desde principios del siglo pasado y se ha aprovechado, en el laboratorio, como método para alcanzar temperaturas del orden de mK. Sin embargo, este efecto puede emplearse potencialmente como método de enfriamiento a escala industrial o casera. Para lograr esta aplicación se requieren materiales que presenten dicho efecto a

temperaturas cercanas a la temperatura ambiente. Actualmente se conocen algunos materiales que presentan un efecto magneto-calórico gigante; este efecto está acompañado de un cambio en la simetría del cristal o del volumen. Los compuestos basados en La, Mn y O presentan un efecto magneto-calórico, en particular el $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCMO) en bulto presenta este efecto a una temperatura cercana a la temperatura de Curie, de aproximadamente 259 K. Moya y sus colaboradores aprovecharon la transición estructural (romboédrica a ortorrómbica) de primer orden que ocurre en el BaTiO_3 , para producir un efecto magneto-calórico gigante en películas delgadas de LCMO. El efecto es inducido por los esfuerzos generados sobre el LCMO por la modificación estructural del BaTiO_3 que ocurre a alrededor de 200 K. La capacidad de refrigeración es proporcional $|\Delta S/\mu_0 \Delta H|$, en donde S es la entropía y H el campo aplicado. Para el efecto magneto-calórico que ocurre cerca de 200 K el cociente mencionado es de $9 \text{ J}(\text{K kg T})^{-1}$, mientras que en el efecto magneto-calórico intrínseco que ocurre a 259 K la razón es de $0.7 \text{ J}(\text{K kg T})^{-1}$. *Nature Physics*, **12** (2013) 52.





El cráneo “polimérico” se hizo mediante una impresora en 3-D.

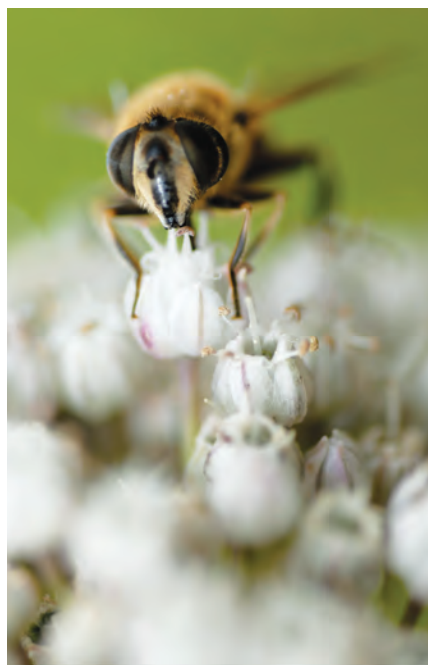
Implante plástico reemplaza tres cuartas partes de un cráneo humano

La versatilidad de los materiales poliméricos se puso en evidencia una vez más. El material polimérico conocido como PEKK es un compuesto formado por una matriz de poli(éter-cetona), reforzada por fibras (50-60% en volumen) alineadas unidireccionalmente. Este material es semicristalino, tiene un excelente desempeño estructural a altas temperaturas y posee una alta dureza y resistencia a los daños. Debido a sus propiedades, se ha empleado en la industria aeronáutica y para componentes espaciales, así como en estructuras de uso ingenieril; sin embargo, recientemente se reportó una cirugía en la que se reemplazó 75 por ciento de un cráneo humano con este mismo material. Cirugías similares podrían realizarse en otros casos en los que las secciones del cráneo se eliminan debido a que el cerebro se ha hinchado durante una cirugía, o después de un accidente; así lo comentó Scott DeFelice, presidente de Oxford Performance Materials con sede en Connecticut, compañía creadora de la prótesis. A diferencia de los materiales

inertes como el titanio, el PEKK se pliega en la superficie, lo cual promueve el crecimiento de células óseas, comentó DeFelice. De esta manera, los implantes hechos de este material tienen un alto valor como plataformas protectoras de tejidos tan suaves y delicados como el cerebro.

Un componente del veneno de abeja podría ofrecer protección contra el sida

En un estudio de laboratorio, la liberación de una toxina en forma de nanopartículas detuvo el virus. Uno de los componentes del veneno de abeja, contenido en burbujas superfinas, puede eliminar el VIH, de acuerdo con un estudio reciente. Los investigadores, encabezados por el doctor Antony Gomes, de la Universidad de Calcuta, India, aseguran que estas nanopartículas se unen y destruyen el virus sin dañar células sanas, ofreciendo así un primer indicio de una tecnología que podría prevenir la infección por VIH en algunas personas; aunque faltan muchas pruebas por realizar, ya que hay muy pocos reportes del uso de vene-

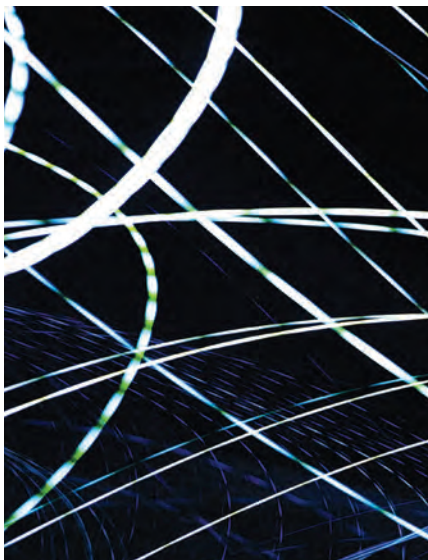


nos en tratamientos contra virus, Joshua Hood y sus colegas, de la Universidad de Washington, probaron las nanopartículas con la toxina sobre virus del VIH in vitro. Las partículas se adhirieron preferentemente al virus e hicieron la entrega del componente del veneno; una toxina llamada melitina, haciendo perforaciones en la capa proteínica protectora del virus (vía procesos de reconocimiento del tipo llave-cerradura), disminuyendo así las cantidades del mismo. Esta investigación está reportada en el número actual de la revista *Antiviral Therapy*, **18** (2013) 95.

Colores a partir del blanco y del negro

Muchos de los materiales pierden su color conforme pasa el tiempo, algunas veces sólo basta exponerlos a la luz. Para evitar esto, científicos japoneses reportaron una nueva coloración, amigable con el medio ambiente. Estos materiales consisten de partículas de óxido de silicio, de tamaño menor a una micra, y carbón negro. Estos dos materiales simplemente se rocían en una superficie y la colorean permanentemente. El color de los compuestos orgánicos se pierde cuando se exponen a la luz

UV. Los pigmentos inorgánicos son más resistentes, pero con frecuencia contienen metales pesados tóxicos como cromo. Así, Takeoka y sus colaboradores prepararon nuevos pigmentos que usan como base partículas submicrométricas de óxido de silicio (SiO_2). Las partículas submicrométricas de SiO_2 son blancas al ojo humano; entonces, ¿cómo pueden obtenerse pigmentos con ellas? Los pigmentos convencionales absorben una parte de la luz visible y la parte reflejada se combina para que se vea un color. Otra manera de producir el color, conocida como color estructural, se encuentra en la naturaleza, por ejemplo en las mariposas: algunos arreglos de partículas muy pequeñas aparecen coloridas, sin absorber luz, más bien por la interferencia óptica, refracción y dispersión de luz. El color estructural depende del tamaño de partícula. Los colores estructurales son normalmente iridiscentes, es decir que el color cambia dependiendo del ángulo de irradiación y de observación. Esto resulta del elevado orden de las partículas cristalizadas; sin embargo, esta iridiscencia puede evitarse manteniendo las partículas en una fase amorfa, lo que representó el principal reto para Takeoka y sus colaboradores. Este problema lo resolvieron cuando



dispersaron las partículas de SiO_2 en etanol y luego las depositaron en la superficie que se deseaba colorear. El metanol se evapora y la sílice permanece como una pequeña capa encubridora, sin ninguna posibilidad de recristalizar. Estos materiales fueron pigmentos muy poco coloreados; sin embargo, para resaltar el color se agregaron nanopartículas de carbón negro. Las partículas de carbón negro reducen la dispersión de luz sobre todo el espectro visible. Esta nueva tecnología permite resaltar los colores de objetos de arte y sus potenciales usos en recubrimientos de autos y productos cosméticos ya se están explorando. *Angewandte Chemie International Edition*. Doi : 10.1003/anie.201301321.

Recubrimientos sencillos, seguros y baratos

En la cultura japonesa antigua, los que querían evitar las caries recubrían sus dientes con soluciones de hierro mezclado con taninos vegetales. Esta costumbre la abandonaron en el siglo XIX, pero un equipo de químicos australianos se inspiraron en esta técnica en busca de aplicaciones que van mucho más allá de la odontología preventiva. El equipo de investigación, dirigido por Frank

Caruso, de la Universidad de Melbourne, desarrolló una receta sencilla para hacer un recubrimiento a partir de sólo Fe (III) y ácido tánico, un polifenol que se encuentra en la madera. El recubrimiento es inusualmente versátil: se puede cubrir todo tipo de objetos (nano y microscópicos), incluyendo nanopartículas de oro, partículas de carbonato de calcio y dióxido de silicio, así como bacterias. El recubrimiento se logra independientemente de si el objeto a recubrir es neutro o está cargado positiva o negativamente. Dado que tanto el Fe (III) como el ácido tánico se consideran en general seguros y se utilizan en aplicaciones alimentarias y biomédicas, el recubrimiento puede utilizarse de inmediato en fármacos y agentes contra la corrosión. Otro aspecto interesante del recubrimiento es su sensibilidad al pH. El recubrimiento se forma por encima de pH 6, pero en ambientes más ácidos se desintegra, liberando lo que recubre. Es evidente que esta propiedad puede explotarse para utilizar el recubrimiento como liberador de fármacos en partes locales celulares, por ejemplo en los lisosomas. *Science* 2013, DOI: 10.1126/science.1237265.



Zeolitas

Heriberto Pfeiffer Perea

Para poder hablar de este libro, antes hay que hablar de quienes lo escribieron: Pedro Bosch, María Teresa Olguín y Silvia Bulbulian. Tres investigadores con una gran trayectoria nacional e internacional en diversos temas de investigación, entre los que sobresale el estudio de las zeolitas. Baste con mencionar que los tres autores han publicado más de 80 artículos científicos relacionados con estos materiales. Así, se podría decir que la escritura de este libro fue un buen pretexto para resumir una parte de sus experiencias individuales y conjuntas, así como para retomar sus largas y agradables, pero frías, discusiones de trabajo en el Centro Nuclear de México Dr. Nabor Carrillo Flores.

Al tomar este libro en las manos pueden surgir dos preguntas inmediatas. ¿Por qué escribir un libro sobre las zeolitas?, y ¿por qué está una imagen del convento de Santo Domingo de Oaxaca en su portada? Estas preguntas las responden los autores de una forma sui géneris tan pronto como uno abre las primeras páginas del libro: —¿Que tienen en común la catedral de Oaxaca, un pollo sano y el agua limpia? La respuesta es inmediata dado el título del libro: las zeolitas—. Con este sencillo, pero al mismo tiempo complejo comentario, el lector se puede hacer una idea general de la versatilidad de estos materiales. Sí, así es, las zeolitas se emplean en la construcción, pero también en procesos alimenticios, en el diseño de medicamentos e incluso en cuestiones nucleares para la retención y confinamiento de isótopos radiactivos, entre muchas otras aplicaciones. Además, un valor agregado de este texto tiene que ver con llamar la atención sobre la abundancia de estos materiales en México, uno de los países con mayor riqueza mineral de zeolitas, tanto por su variedad como por su cantidad.

Los autores han dividido su obra en seis capítulos a través de los cuales se realiza la descripción y clasificación de las zeolitas —una tarea nada sencilla según lo describen los autores—, su formación natural, sus características y propiedades, las diversas aplicaciones que se le han dado a estos materiales y finalmente una reseña histórica de la ciencia relacionada con las zeolitas.

Los autores llevan de la mano al lector hacia la descripción de lo que es y cómo está formada una zeolita. Para ello, se explican desde los tetraedros de silicio-oxígeno, que funcionan como unidades de construcción, pasando por los aluminosili-

catos, hasta llegar a las intrincadas estructuras que puede adoptar una zeolita. En este capítulo el lector puede entender de forma clara cómo está formada la red nanoporosa ordenada de una zeolita. Una vez explicado qué es una zeolita, el libro describe las diferentes clasificaciones en las que se han dividido las zeolitas, en las que no siempre están de acuerdo los investigadores.

El libro aborda después varias y muy diversas aplicaciones. Como ejemplo, nos podemos remitir de nuevo a la pregunta inicial. Así es, las zeolitas se usan en la construcción, tanto en forma de bloques como en la preparación de cementos. Por otro lado, estos materiales porosos se emplean como complemento alimenticio para animales de granja. Al poner los nutrientes en los poros, las zeolitas dosifican la liberación de los nutrientes paulatinamente dentro del estómago de los animales, con lo cual el aprovechamiento de los alimentos se incrementa. Finalmente, como un último ejemplo de los muchos presentados en el libro, se puede mencionar el uso de las zeolitas como purificadores de agua, mediante sistemas membranales, gracias a los sistemas de poros de las zeolitas.

Por último, pero no por eso menos importante, este libro presenta un conjunto de notas históricas y científicas relacionadas con las zeolitas. Por mencionar tan sólo un ejemplo, en una sección de este último capítulo se habla de los viajes que realizó el francés Barthélemy Faujas de Saint Fond, gracias a los cuales redactó varios trabajos sobre materiales volcánicos, entre ellos algunas zeolitas. De hecho, una zeolita muy utilizada hoy se llama faujasita en honor del viajero.

En resumen, este es un buen texto para todas aquellas personas, con o sin una formación técnico-científica, que desean introducirse en los poros y laberintos de las zeolitas, para entender las aplicaciones de estos materiales.

Pedro Bosch, María Teresa Olguín y Silvia Bulbulian, *Zeolitas naturales; características, propiedades y usos*, México, Universidad Nacional Autónoma de México / Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.



UNAM POSGRADO

Ciencias e Ingeniería de Materiales



Universidad Nacional Autónoma de México
Convoca a los aspirantes a ingresar al Doctorado o Maestría
en Ciencia e Ingeniería de Materiales
(Programas de nivel de Competencia Internacional del CONACyT)
Semestre Escolar 2014-1
(del 27 de enero al 23 de mayo, 2014)
El Posgrado cuenta con áreas de conocimiento en materiales:
cerámicos, complejos, electrónicos, metálicos y poliméricos

Sedes:

- Ciudad Universitaria, Distrito Federal pceim@posgrado.unam.mx
- Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Ensenada, B.C. olaf@cnyn.unam.mx
- Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Campus Juriquilla, Qro. oca@fata.unam.mx
- Centro de Investigación en Energía, Temixco, Morelos. posgrado@cie.unam.mx

CALENDARIO

Inscripción a cursos propedéuticos: **5 al 16 de agosto, 2013**
(presentar copia de la historia académica, acta de examen, copia Título
y formato de registro de aspirantes, está en la página web)
Cursos propedéuticos**: **19 de agosto al 25 de octubre de 2013**
Exámenes de admisión: **20 y 21 de noviembre de 2013**
Se aceptarán 25 aspirantes a nivel maestría

** Temas de Propedéuticos: **Introducción a la Ciencia de Materiales, Física Moderna, Química
y Termodinámica, Matemáticas**

NOTA: Cupo limitado a 60 aspirantes al Curso Propedéutico con promedio mínimo de 8.0
Los aceptados al grado de maestría deberán estar preferentemente titulados
Los aceptados al grado de doctorado deberán estar graduados de la maestría

REGISTRO DE ASPIRANTES:

Instituto de Investigaciones en Materiales,
Edificio de Posgrado
Ciudad Universitaria, Apdo. Postal 70-360, Coyoacán, 04530, México, D. F.
Tels: 56224731, Fax: 56224730 pceim@posgrado.unam.mx

Convocatoria en la página web: www.posgrado.unam.mx/pceim

La ciencia de materiales en la conservación del patrimonio cultural

Nora Ariadna Pérez Castellanos, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Introducción

El patrimonio cultural representa lo que tenemos derecho a heredar de nuestros predecesores y nuestra obligación de conservarlo para las generaciones futuras.¹ La mayor parte del patrimonio cultural está conformado por el patrimonio material por lo que, para su mejor estudio y conservación, es necesario conocer la materialidad de los objetos que lo constituyen.

En la conservación integral de un objeto con valor cultural e histórico se plantean los principios básicos de estabilidad, integridad, legibilidad, legitimidad y precaución. A partir de estos principios se derivan los criterios para conservar e intervenir los objetos, entre los cuales se encuentran conocer y documentar los materiales constitutivos del patrimonio, sus propiedades y comportamiento.

Esto último es fundamental para seleccionar los tratamientos a aplicar, los cuales deben privilegiar el uso de materiales y técnicas compatibles con los materiales originales de la pieza y, además, estas intervenciones han de documentarse para permitir que en el futuro se realicen mejoras en los procedimientos o el uso de técnicas alternativas.²

¿Cómo se estudian los materiales del patrimonio cultural?

La ciencia de materiales aporta técnicas y metodologías de estudio con el fin de generar el conocimiento necesario para cumplir con los criterios de intervención, empezando con la caracterización de los materiales, que se realiza mediante distintas estrategias de análisis. La metodología comienza por realizar primero una prospección general y después estudios particulares dependiendo del objeto en cuestión (tablas 1 y 2).

TABLA 1. TÉCNICAS DE IMAGEN UTILIZADAS PARA EL ESTUDIO GENERAL DE OBJETOS CULTURALES

Técnica	Objeto	Objetivo
Reflectografía IR	Pintura de caballete	Observación de dibujos previos o subyacentes
Reflectografía UV	Pintura de caballete, escultura policromada	Distinción de barnices o pigmentos
Radiográfica	Metales, escultura policromada, material arqueológico	Distinción de materiales por su densidad



Francisco Galindo, 2008, *Corteza 1*, grabado en poliestireno extendido sobre tela.

TABLA 2. TÉCNICAS UTILIZADAS PARA EL ESTUDIO PARTICULAR DE OBJETOS CULTURALES

<i>Técnica</i>	<i>Objeto</i>	<i>Objetivo</i>
Microscopía óptica	Todo tipo	Observación materiales
Microscopía electrónica de barrido	Todo tipo	Morfología de materiales y composición puntual
Espectroscopia IR	Todo tipo	Identificación de aglutinantes, pigmentos, materiales de intervenciones previas
Espectroscopia Raman	Todo tipo	Identificación de aglutinantes, pigmentos, minerales
Fluorescencia de rayos X	Todo tipo	Análisis elemental de pigmentos, material arqueológico
Difracción de rayos X	Material arqueológico, morteros, estucos	Identificación de fases cristalinas
Análisis térmicos	Morteros, estucos	Composición y procesos hidráulicos y de carbonatación
PIXE y RBS	Material arqueológico, metales	Composición elemental y detección de elementos traza

Las técnicas de imagen, como la radiografía o la reflectografía infrarroja y ultravioleta permiten distinguir, sin dañar la obra, las diferencias en los materiales constitutivos por su interacción específica con cada longitud de onda. Estas técnicas se utilizan principalmente para pintura de caballete, pintura sobre tabla o esculturas policromadas, así como para documentos históricos.

En estos objetos es posible distinguir distintos tipos de barnices, pigmentos, tintas, dibujos previos y subyacentes, así como intervenciones anteriores sobre el objeto.³

Con la técnica radiográfica se logra observar detalles internos en las esculturas, como materiales de ensamble definidos claramente por la diferencia de densidades con respecto a la madera o huecos en materiales metálicos (figura 1). Otro tipo de objetos, estudiado mediante estas técnicas, es el de origen arqueológico y antropológico, como huesos, piezas cerámicas o artefactos fabricados en concha.⁴

A partir del estudio macroscópico se puede proceder con distintas técnicas de análisis microscópico o molecular, que pueden realizarse con o sin toma de muestras, dependiendo de los equipos disponibles y las preguntas a responder sobre la composición y la técnica de manufactura; por ejemplo, las técnicas más empleadas son la microscopía óptica y electrónica de barrido, que ayudan a distinguir materiales y estratos según la obra. Las espectroscopias infrarroja y Raman permiten obtener información de los materiales orgánicos presentes. La fluorescencia de rayos X se utiliza para el análisis elemental. En materiales arqueológicos, como morteros y estucos, también se utilizan la difracción de rayos X y los análisis térmicos.

Para responder a preguntas como la procedencia es necesario utilizar técnicas más sensibles para detectar elementos traza, como las nucleares espectroscopia de emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE) y la de retrodispersión elástica de partículas (RBS).^{3,5}

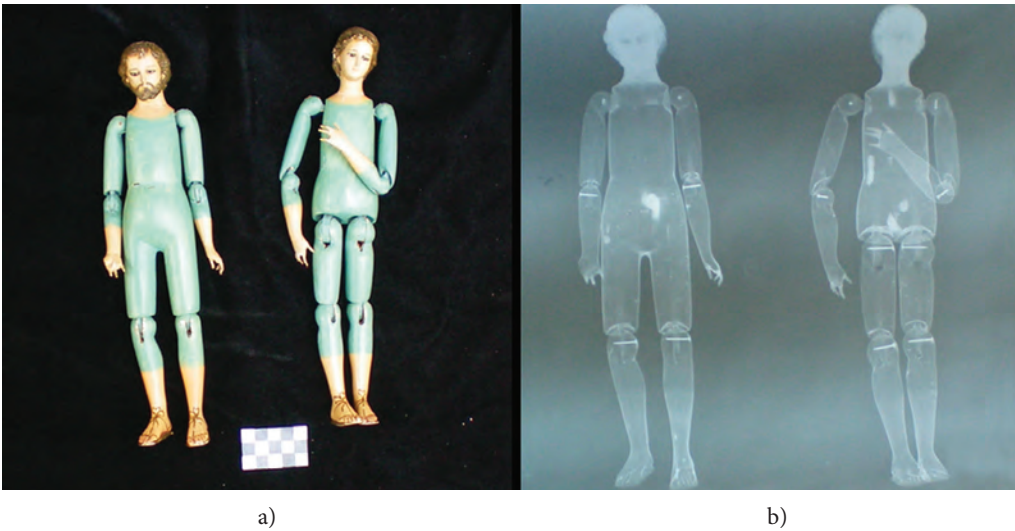


Figura 1. Radiografía de esculturas de madera para vestir. Se observa la diferencia de materiales entre la cabeza y el cuerpo, además de los clavos en las uniones de las extremidades.

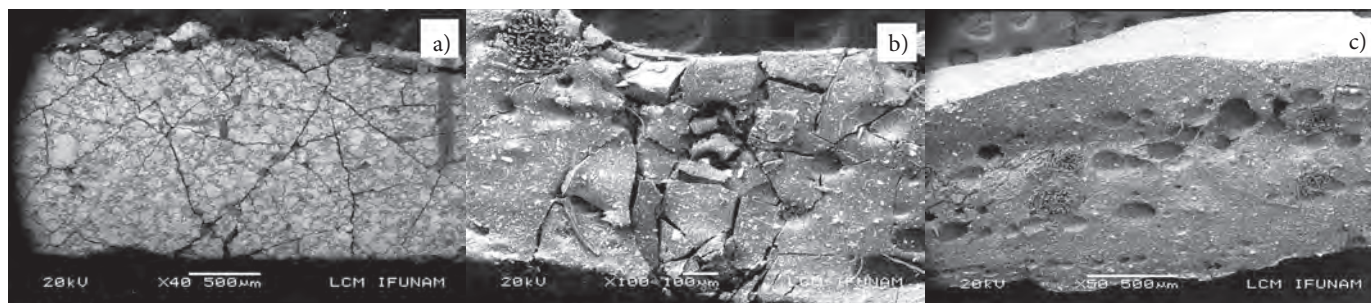


Figura 2. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de fragmentos de esculturas de látex de diferentes años con diferentes ampliaciones en cada caso, a) 1998, b) 2002, c) 2010.

La mayoría de las técnicas anteriores no requieren toma de muestra o muy poca muestra para realizarse; sin embargo, si se está estudiando un inmueble, como una iglesia o un edificio histórico, también se realizan pruebas mecánicas en probetas tanto de la roca como de otros materiales con los que se haya construido.

¿Cómo se evalúa el grado de deterioro de los objetos culturales?

La caracterización de los materiales permite evaluar el deterioro del objeto, y puesto que el deterioro implica la transformación de los materiales a través del tiempo, las técnicas anteriores también brindan información sobre estos cambios.

Se suelen comparar los resultados de los análisis realizados en los objetos con bases de datos de estas técnicas, que incluyan los materiales sin envejecer, y así se evalúa la diferencia entre ambos para determinar cuánto se ha transformado el material.

Es importante conocer los materiales de un objeto para conservarlo

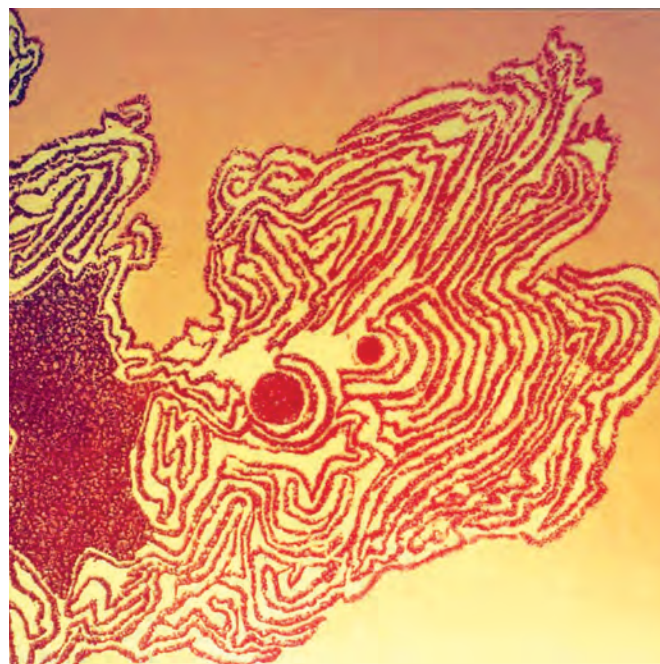
Una situación frecuente es la falta de bases de datos de materiales mexicanos, por lo que otra forma de determinar el deterioro es realizar reproducciones con materiales locales del objeto que se estudia, éstas se someten a un envejecimiento acelerado en las mismas condiciones a las que estuvieron sometidos los originales para poder comparar sus propiedades fisicoquímicas y así establecer mecanismos de deterioro.

Como ejemplo, con los resultados anteriores es posible proponer sistemas de limpieza que eliminen intervenciones anteriores, como aplicación de polímeros o barnices envejecidos que afectan la estética y la estabilidad de los objetos. Dado que se conoce la naturaleza del objeto y el material añadido, es posible seleccionar disolventes o reactivos que limpien la superficie sin dañar el original.⁶

¿Cómo se conserva el arte moderno y contemporáneo?

Es importante señalar que estos estudios se realizan no sólo en materiales arqueológicos o históricos, sino también en obras de arte moderno o contemporáneo que, debido a la calidad y diversidad de los materiales empleados o procesos de manufactura, a pocos años de su elaboración ya requieren procesos de conservación por su rápido deterioro; un ejemplo común en el arte contemporáneo es el empleo de polímeros, los cuales, dependiendo de su naturaleza, tienen un tiempo de vida corto (figura 2).⁷

Otro ejemplo de cómo la ciencia de materiales ayuda a entender la técnica de manufactura de las obras modernas es el caso de las piezas de David Alfaro Siqueiros: por medio de la reología se determinó experimentalmente cómo creaba algunas de sus pinturas al mezclar lacas de distintas densidades.⁸



Francisco Galindo, 2008, *Corteza*, grabado en poliestireno extendido sobre tela.



Figura 3. Relieve en roca arenisca en uno de los juegos de pelota del sitio arqueológico de El Tajín, Veracruz. Se observa el deterioro por erosión debido a filtraciones de agua y el ataque por microorganismos, que afectan la lectura y permanencia de las figuras.

Evaluación y desarrollo de materiales para conservación

Una vez que se conocen los materiales constitutivos del objeto, sus propiedades y los mecanismos de deterioro que causaron su estado actual, se debe optar por un tratamiento de intervención que regenere, en la medida de lo posible, las propiedades originales, utilizando materiales compatibles con la composición del objeto y, de ser posible, que permitan la aplicación de nuevos tratamientos en el futuro.

Para asegurar estas características se realiza la evaluación de los materiales propuestos para la intervención, que pueden ser materiales estandarizados fabricados específicamente para restauración o bien materiales tradicionales como extractos de plantas locales, gomas, nixtamal, etc.^{9,10} En los estudios se contemplan análisis de composición, propiedades mecánicas y envejecimiento acelerado para determinar la forma en la que se deteriorará el material añadido y constatar que no alterará las propiedades del original funcional ni estéticamente; las condiciones de los experimentos se establecen dependiendo de la

ubicación del objeto, ya sea en exteriores o en un museo con condiciones controladas.

Debido a que cada objeto de estudio presenta una problemática propia, puesto que tiene una técnica de manufactura específica y ha estado sometido a condiciones particulares, es necesario desarrollar nuevos materiales para conservación, ya que no todos los materiales funcionan en distintas condiciones (figura 3).

El desarrollo de nuevos materiales para conservación está en auge

El desarrollo de materiales para conservación es un tema de investigación ampliamente tratado en Europa, sin embargo estos materiales se han probado para las condiciones climáticas de esa zona, que difiere significativamente de las condiciones presentes en México, donde hay regiones con clima desde árido hasta tropical, además de altos grados de contaminación; todo esto influye principalmente en el tratamiento de objetos expuestos a la intemperie, como en los sitios arqueológicos, iglesias o edificios históricos y modernos.^{11,12,13}

La diversidad de objetos, su localización y condiciones, aunados al requisito de mínima toma de muestra, por ser objetos culturales o históricos, condiciona al investigador a ser creativo al momento de estudiar estos objetos tan especiales, e impli-



Francisco Galindo, 2008, *Citocinesis*, grabado en poliestireno extendido sobre tela.



Figura 4. Evaluación del deterioro de las pinturas rupestres localizadas en el panel rocoso de una barranca en el sitio arqueológico La Pintada, Sonora.

ca diseñar nuevas metodologías, nuevos experimentos que simulen condiciones extremas, hacer mediciones en objetos heterogéneos, no sólo en composición y propiedades sino también en forma.

Uno de los ejemplos más elocuentes respecto a las condiciones y dificultades de conservación es la pintura rupestre, que se convierte en un gran reto debido a que al estar sobre las formaciones rocosas naturales es indisoluble la relación entre el patrimonio rupestre, su contexto y las múltiples dinámicas de alteración del sitio. En consecuencia, es necesario desarrollar nuevas estrategias de intervención no sólo en desarrollo de materiales, sino en su aplicación y evaluación en sitios de difícil acceso, en los cuales no es posible transportar equipos y sigue siendo restringida la toma de muestras (figura 4).¹⁴

Para la conservación de pinturas rupestres se usan técnicas especiales

Es importante mencionar que, a pesar de existir normas estandarizadas para la evaluación de los materiales, es difícil aplicarlas directamente en los estudios de patrimonio cultural, puesto que al estar diseñadas para la industria, la mayoría son

destructivas o requieren un gran número de muestras, por lo cual es necesario adaptar las normas a las necesidades del ámbito de la conservación (figura 5).

Perspectivas

Para realizar un trabajo de conservación integral y con buen éxito, no sólo se requiere el conservador y el científico de materiales, sino que, dependiendo del objeto, es necesario formar grupos de trabajo con arqueólogos, historiadores, geólogos, biólogos, artistas plásticos, arquitectos, ingenieros civiles, antropólogos y diseñadores, para que colaboren integralmente y creen una sinergia.

La conservación del patrimonio cultural es una tarea multidisciplinaria

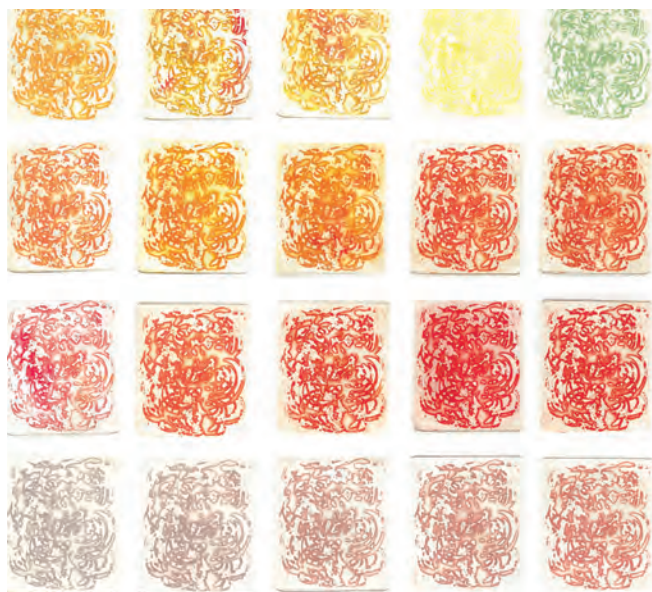
En México existen algunos grupos interdisciplinarios que abordan no sólo la conservación de los objetos sino que también responden a preguntas de historia del arte o arqueología, sin embargo es necesario incrementar esta comunicación entre ciencias y humanidades con el fin de enriquecer las investigaciones que abordan la materialidad de los objetos culturales mexicanos, de gran relevancia para un país como el nuestro con una enorme riqueza patrimonial.

Consideraciones finales

La ciencia de materiales tiene una repercusión importante en el estudio y conservación del patrimonio cultural, al generar conocimiento sobre la materialidad de los objetos y su trans-



Figura 5. Evaluación de la porosidad y absorción de agua por capilaridad para rocas intervenidas con un nuevo material consolidante.



Francisco Galindo, 2006, *Estudio para laud de 1500*, huecogrado al azúcar.

formación en el tiempo, además de evaluar y proponer tratamientos de intervención.

Es necesario el trabajo interdisciplinario. El acercamiento de las humanidades y las ciencias exactas es fundamental para resolver las problemáticas inherentes al estudio y conservación del patrimonio cultural.

México tiene un patrimonio cultural enorme y muy variado

El patrimonio cultural mexicano es único en diversidad material y de condiciones regionales y, por lo tanto, requiere el estudio y desarrollo de estrategias adecuadas a sus peculiares características.

Bibliografía

¹ “La UNESCO y la protección del Patrimonio Cultural”, <http://www.cinu.org.mx/eventos/cultura2002/unesco.htm> [consultado el 12 de mayo de 2013].

² I. Medina-González, M.C. Castro Barrera, V. García Vierna, M.E. Marín Benito, P. Meehan Hermanson, “Una primera aproximación a la normativa en materia de conservación del patrimonio cultural de México”, en R. Schneider (comp.), *La conservación- restauración en el INAH. El debate teórico*, México, Instituto Nacional de Antropología e Historia, 2009, 137-151.

³ M. del Egido y T. Calderón (comps.), *La ciencia y el arte. Cien-*

cias experimentales y conservación del patrimonio histórico, Madrid, Ministerio de Cultura de España, 2008.

⁴ J. Bautista Martínez y M. Insaurralde Caballero (comps.), *Manual de radiología aplicada al estudio de bienes culturales*, México, El Colegio de Michoacán/Escuela de Conservación y Restauración de Occidente/Secretaría de Educación de Jalisco, 2012.

⁵ J.L. Ruvalcaba Sil, “Los secretos de los objetos arqueológicos y las obras de arte relatados por sus materiales”, *¡Explora! Revista de Divulgación de la Ciencia, Innovación y Humanidades de la Universidad Autónoma de Campeche*, **1**, 4 (2012), 27-35.

⁶ M.L. Gómez, *La restauración. Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte*, Cuadernos de Arte Cátedra, Madrid, Instituto del Patrimonio Histórico Español, 2008.

⁷ N. Pérez, J.L. Ruvalcaba, C. Martínez, C. Hernández, “How to Make a Latex Rubber Sculpture? Manufacturing Studies that Improve the Creative Work of an Artist”, en J.L. Ruvalcaba, J. Reyes, A. Velázquez, M. Espinosa (comps.), *Cultural Heritage and Archaeological Issues in Materials Science*, Materials Research Society Symposium, vol. 1374, Nueva York, Cambridge University Press, 2012, 167-176.

⁸ S. Zetina y R. Zenit, “Art and Physics Converge: Accidental Painting”, <http://physicscentral.com/explore/plus/accidental-painting.cfm> [consultado el 17 de mayo de 2013].

⁹ F. Martínez-Camacho, J. Vázquez-Negrete, E. Lima, V.H. Lara, P. Bosch, “Texture of Nopal Treated Adobe: Restoring Nuestra Señora del Pilar Mision”, *Journal of Archaeological Science*, **35** (2008), 1125-1133.

¹⁰ M. Barajas, E. Lima, V.H. Lara, J. Vázquez Negrete, C. Barragán, C. Malvárez, P. Bosch, “Effect of Organic and Inorganic Consolidation Agents on Tlaltecuhli Monolith”, *Journal of Archaeological Science*, **36** (2009), 2244-2252.

¹¹ D.M. Grimaldi, N.A. Pérez, J.H. Porter, “The Preservation of Sandstone Reliefs at the Archaeological Site of Tajín, Mexico, Using Colloidal Silica”, *Manuscripts of 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone*, Nueva York, 2012.

¹² N.A. Pérez, E. Lima, P. Bosch, J. Méndez, “On the Conservation of Guadalajara, Mexico, Building Stones with a New Aluminosilicate Compound”, *Manuscripts of 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone*, Nueva York, 2012.

¹³ L. Straulino, “El fluoruro de sodio, una alternativa para la conservación de roca caliza disgregada”, *Intervención*, **2** (2010), 24-33.

¹⁴ S. Cruz, “Oxtotitlán: Consideraciones teóricas sobre la conservación de un sitio arqueológico y ritual en la montaña baja de Guerrero”, en R. Schneider (comp.), *La conservación-restauración en el INAH. El debate teórico*, México, Instituto Nacional de Antropología e Historia, 2009, 117-134.

Excitación de modos y relación de dispersión de un material metal-dieléctrico

C. Luna-Sánchez, Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora; A.S. Ramírez-Duverger, Departamento de Física, Universidad de Sonora; R. García-Llamas,* Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora.

Resumen

Estudiamos experimental y teóricamente la excitación de modos y la relación de dispersión de materiales compuestos por capas metálicas y dieléctricas. Los sistemas están formados por dos, cuatro o seis capas alternadas de fluoruro de magnesio y aluminio sobre un sustrato metálico. Los modos asociados a estas estructuras presentan un carácter transversal magnético (o transversal eléctrico) y su excitación está asociada a luz p -polarizada (o s -polarizada). La reflexión experimental del sistema metal-dieléctrico como función de la energía y el componente paralelo de la luz incidente presenta una estructura tal que la relación de dispersión puede obtenerse directamente de ésta. Las propiedades ópticas de estos materiales compuestos se diseñan de manera que difieran completamente de las propiedades ópticas de los componentes que lo conforman. OCIS codes: 310.2790 Guided waves, 240.0310 Thin films.

Introducción

La reflexión de la luz por medios semiinfinitos dieléctricos o metálicos, a frecuencias más grandes que la frecuencia de plasma, es un tema de estudio muy antiguo y sus principales resul-

tados están reportados en varios libros sobre el tema.^{1,2,3} Algunos fenómenos asociados a medios semiinfinitos dieléctricos son la reflexión total interna, el efecto Goos-Hänchen y el ángulo de Brewster. Además, estos materiales reflejan sólo una pequeña fracción de la luz que incide sobre ellos.

En contraparte, la reflexión por medios semiinfinitos metálicos está caracterizada por una alta reflexión en el intervalo óptico, infrarrojo, microondas, es decir para longitudes de onda grandes, y se sabe que presentan una absorción de energía apreciable en estos intervalos. Un fenómeno muy importante está asociado a lo que se conoce como la “profundidad de piel”, cuyo símbolo es δ en algunos libros,³ entendido como la distancia que penetra una onda electromagnética antes de que su amplitud disminuya en $1/e$. Otro fenómeno importante es la existencia de un modo conocido como plasmón de superficie (PS), que representa oscilaciones de la densidad de carga de los electrones libres.

Si consideramos la transmisión por medios dieléctricos limitados, rodeado por otro medio dieléctrico con diferente propiedad óptica, entonces se presenta el fenómeno de interferencia. La interferencia en capas dieléctricas es fundamental





cuando el espesor es del orden de la longitud de onda de la radiación incidente. Además, las capas dieléctricas pueden soportar, bajo ciertas condiciones, modos electromagnéticos conocidos como modos de guía de onda.

Si se tienen medios metálicos limitados, cuyo espesor es menor que la longitud de penetración, entonces se puede lograr que su reflexión sea baja y su transmisión alta y ambas cantidades, casi complementarias, se pueden controlar eligiendo su espesor. Además, las capas metálicas, cuando están rodeadas por un mismo dieléctrico, presentan dos modos PS conocidos como de “largo alcance” y de “corto alcance”.

La interferencia ocurre siempre entre dos medios dieléctricos

Así que al combinar capas dieléctricas y metálicas podemos diseñar un nuevo material o metamaterial, enfatizando una o todas las propiedades y efectos mencionados antes. Estos nuevos materiales pueden estudiarse a través de la reflexión o transmisión, de cuyos datos se extrae la relación de dispersión de los modos soportados por tales sistemas. Cuando todas las capas son dieléctricas, existe un excelente libro consagrado al tema.⁴

En un reciente artículo,⁵ se estudian teóricamente los modos soportados por un dieléctrico emparedado entre paredes metálicas. Una propiedad particular es que los modos pueden ser excitados directamente con luz. En ese mismo trabajo se

mide la excitación experimental de los modos en guía de SiO_2 entre plata.

En un artículo anterior⁶ se reportaron los resultados experimentales de la emisión por europio dentro de una guía de ondas planas; la guía de onda estaba constituida por capas de MgF_2 entre paredes metálicas, con un espesor adecuado para soportar un modo guiado cercano al espectro de excitación de los iones de Eu. Un modo guiado se produjo con luz incidente a través de la película delgada metálica, a un ángulo de incidencia tal que el componente paralelo del vector de onda a la guía acopla el modo de forma resonante. Se encontró que la luminiscencia de Eu^{2+} dentro de la guía de onda de MgF_2 tiene un máximo a 427 nm. Esta emisión estaba asociada a la transición electrónica de dipolo iónico de Eu^{2+} en la red de MgF_2 . Para una excitación de la luz de 355 nm, la distribución espacial contra el ángulo de incidencia presenta un máximo a 20° . Este comportamiento se explica por la excitación de la luz por esa longitud de onda y ángulo de incidencia acoplado al modo, a lo largo de la guía, y más emisores se excitan en la trayectoria óptica de la luz guiada. Un reciente trabajo sobre la aplicación de materiales compuestos metal-dieléctrico trata el tema de enfocamiento sublongitud de onda y refracción negativa.⁷ Existe una amplia bibliografía al respecto, el propósito en esta introducción es puntualizar algunos trabajos realizados en esta materia.

Para este artículo se diseñó y estudió un sistema formado por seis capas ($\text{Al} / \text{MgF}_2 / \text{Al} / \text{MgF}_2 / \text{Al} / \text{MgF}_2 / \text{Al}$). El espesor



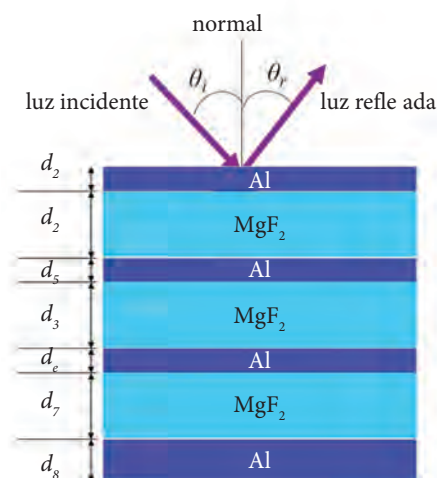


Figura 1. El sistema consta de seis capas (tres de Al y tres de MgF_2) sobre un sustrato metálico. Los espesores de las película de Al son iguales, i.e. $d_2 = d_4 = d_6$. También, los espesores de MgF_2 son iguales $d_3 = d_5 = d_7$.

del MgF_2 se optimizó para soportar dos modos guiados, uno a 355 nm (3.5 eV) y otro a 427 nm (2.9 eV), cuyos valores corresponden a la excitación y emisión de longitudes de onda, respectivamente de iones y de iones Eu^{+2} . El acoplamiento de la luz incidente a los modos guiados se obtuvo gracias a la apropiada selección del espesor de la película de aluminio.

El modelo teórico

Una onda plana electromagnética con polarización lineal, longitud de onda λ , incide sobre la muestra en un ángulo θ_i como se muestra en la figura 1. En la práctica se han seleccionado estos dos materiales porque el Al conserva su comportamiento metálico en el cercano UV, mientras que el MgF_2 es poco absorbente en esta región —el término material poco absorbente se usa cuando la frecuencia de la luz incidente sobre él es menor que la frecuencia de enlace (ω_b) en el modelo de Lorentz—, por lo que satisfacen las características para ser empleados en este estudio.

Se seleccionó el aluminio porque se comporta como metal en el cercano UV

En la figura 2 se muestra la reflexión teórica, calculada con las fórmulas obtenidas de la referencia⁸ como función de la energía y el componente paralelo a la superficie del vector de onda incidente [$q_{\parallel} \text{ (nm}^{-1}) = (2\pi/\lambda) \sin\theta_i \text{ (nm)}$], donde θ_i es el ángulo de incidencia. Los índices de refracción y absorción del Al fueron tomados de la referencia⁹ y sus espesores se fijaron en 3.7 nm. La función dieléctrica del MgF_2 fue modelada con una dispersión tipo Lorentz, $\epsilon(\omega) = 1 + \omega_p^2 / (\omega_p^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega)$ y sus espesores son de 222.0 nm. Los valores empleados para la frecuencia de plasma, así como la frecuencia de amarre y la

frecuencia de disipación también se muestran en la figura 2.

La relación de dispersión óptica teórica se puede observar en la figura 2, como las franjas de color azul marino. El color rojo representa alta reflexión. Las franjas de energía baja corresponden al modo “fundamental” y las franjas de alta energía corresponden al primer modo.

La fuerza de acoplamiento es la función del espesor de la película delgada de Al. Si el espesor de la película se incrementa, entonces el acoplamiento de la luz incidente con el modo decrece y el sistema, como un todo, se comportará como un espejo, es decir la reflexión será alta a todas las frecuencias y ángulos. Con el espesor de Al se puede obtener una mejor fuerza de acoplamiento, lo cual se logra con un espesor de Al óptimo para que los mínimos de reflexión sean cero.

La muestra tiene tres capas de Al y tres capas de MgF_2

Al controlar el espesor de las capas de MgF_2 se puede sintonizar la relación de dispersión, es decir se puede desear que los mínimos de reflexión, la franjas de color azul marino, aparezcan a energías más altas o más bajas.

Si se aumenta el número de pares de capas Al/ MgF_2 se puede hacer que las franjas coalescan para formar un gran banda y entonces se habla de cristales fotónicos unidimensionales con componente metálico.

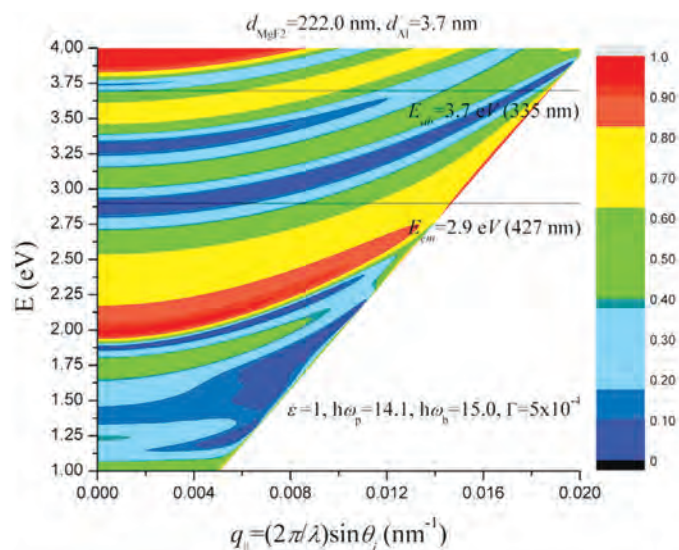


Figura 2. Se muestra la reflexión como función de la energía y el componente paralelo del vector de onda a la superficie. El sistema consiste de seis capas 3(Al/ MgF_2) sobre un sustrato metálico de Al. Las bandas de color azul marino representan mínimos en la reflexión y están asociadas a la excitación de los modos.

Las muestras que se estudian no presentan transmisión porque están soportadas por un sustrato metálico o capa metálica muy gruesa. Por otra parte, la mayoría de los espectrofotómetros están bien adecuados para medir la transmisión, pero no la reflexión. Por esas dos razones, hemos construido un instrumento que es capaz de medir la reflexión y la transmisión como función de la longitud de onda, así como del ángulo de incidencia de los sistemas propuestos. A continuación se presenta una descripción somera de este aparato.

El reflectómetro

El reflectómetro es un instrumento no comercial para medir la reflexión,^{10,11} que se muestra esquemáticamente en la figura 3. Con el reflectómetro se obtienen medidas normalizadas, así como relativas de reflexión y transmisión de los sistemas analizados. Esto permite, con la ayuda de un modelo teórico, la caracterización óptica de los sistemas estudiados o la simple visualización de los resultados de las medidas relativas.

El reflectómetro mide tanto la reflexión como la transmisión

La luz monocromática que sale del sistema de iluminación no está polarizada y se enfoca, mediante la lente L, sobre los fotodiodos PDT y PDR. En la figura 3 se muestran los ángulos de incidencia θ_i y de reflexión θ_r , medidos con respecto a la normal de la superficie de la muestra. El sistema permite hacer barridos en longitud de onda desde 300 nm hasta 850 nm y cambiar el ángulo de incidencia de 17° hasta 59°. El programa de control y la óptica se desarrollaron en el laboratorio de fotónica del Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora.

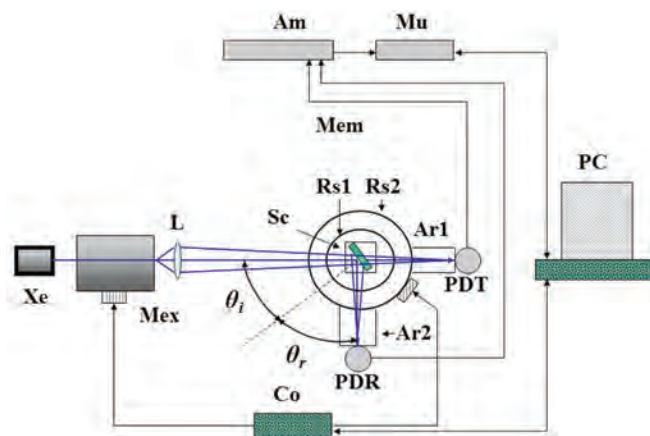


Figura 3. Esquema del reflectómetro. Xe: lámpara de arco de xenón, Mex: monocromador motorizado, L: lente, Ar1; Ar2: brazos de 20 cm, PDR; PDT: fotodiodos agrandado en el UV, Sc: portamuestra, Rs1 y Rs2: platinas rotatorias, Am: amplificador, Mu: multímetro digital, Co: interfaz electrónica, PC: computadora personal.

Resultados experimentales

Las muestras se fabrican por evaporación térmica en un sistema de alto vacío y su espesor se controla con un monito óptico MO, que mide la transmisión de la luz de un láser de He-Ne $\lambda_m = 633$ nm y 4 mW de potencia a través de la película. El MO permite medir la transmisión de la luz en tiempo real y entonces podemos parar la evaporación del material en el momento oportuno, de tal forma que se obtiene el espesor requerido por el diseño.

En la figura 4 se muestra la reflexión experimental de una guía de onda individual como función de la energía ($E = hc/\lambda$) y el componente paralelo del vector de onda de la luz incidente $q_{\parallel} = (2\pi/\lambda) \sin \theta_p$, donde h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz en el vacío. La guía de onda individual está formada por una capa de MgF_2 con un espesor $d_2 = 2.2$ ($\lambda_m/4n_{\text{MgF}_2}$) = 253 ± 10 nm, con $n_{\text{MgF}_2} = 1.378$. La película de Al tiene un espesor de 8 ± 1 nm que corresponde a 15% de la





transmisión medido con el MO. Para la obtención de esta gráfica se hizo un barrido de longitudes de onda de 300 a 850 nm y variando el ángulo de incidencia de 17° hasta 59° a intervalos de 2°.

No se tiene acceso al modo fundamental, ya que aparece a energías menores de 1.5 eV, pero se puede apreciar el primer

modo, cuya relación de dispersión comienza a 3.0 eV y termina a 3.5 eV. El mínimo de reflexión, representado por la franja azul marino, corresponde a la excitación de uno de los modos que soporta la guía dieléctrica entre paredes metálicas. La aparente pérdida de energía es en realidad energía que fluye a lo largo de la guía de onda, tal como lo establece el principio de conservación de la energía.

En la figura 4b se muestra lo mismo que en la figura 4a para un espesor de la película de MgF_2 de 5.0 ($\lambda_m/4n_{\text{MgF}_2}$) = 573.4 nm, mientras que el espesor del aluminio corresponde a 15% en T medido por el MO, respectivamente. En este caso el número de modos en la ventana experimental aumentó debido a que ahora la capa de MgF_2 tiene un espesor mayor que la capa usada para obtener los resultados mostrados en la figura 4a. Como se mencionó antes, si se cambia el espesor del dieléctrico, entonces algunos de los modos pueden comenzar a la energía deseada.

Dadas las condiciones de nuestro laboratorio, hacer un sistema metal/dieléctrico/metal es muy sencillo, pero a medida que se agregan capas las incertidumbres en los espesores aumentan y no es posible obtener los modos como lo predice la teoría. Ahora se trabaja en mejorar esos detalles.

En la actualidad existen técnicas que permiten hacer materiales compuestos que presentan geometría en dos y tres dimensiones y con tamaños nanométricos, pero esto constituye un tema que requiere su propio espacio de divulgación. No sabemos si en México o en América Latina existe algún laboratorio dotado con estas nuevas tecnologías de fabricación.

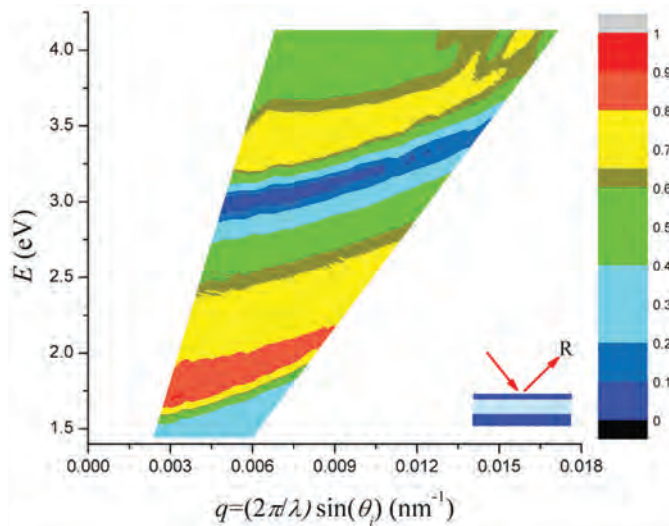


Figura 4. a) La reflexión proyectada sobre el plano de energía y el componente paralelo del vector de onda de luz incidente. El espesor de la película de MgF_2 es 2.2 ($\lambda_m/4n_{\text{MgF}_2}$), mientras que el espesor del aluminio corresponde a 15% en T medido por el MO, respectivamente.

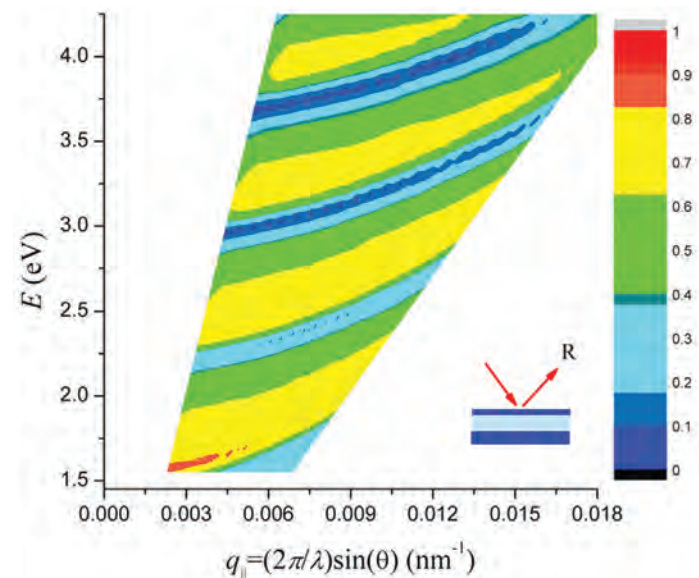


Figura 4. b) La reflexión proyectada en el plano ($E, q_{||}$). Véase el texto para los detalles de los parámetros usados.



A manera de síntesis

Se realizó un estudio teórico-experimental de materiales compuestos metal/dieléctrico que constituyen nuevos sistemas que presentan propiedades que no tienen sus componentes por separado. Para tal propósito se construyó un reflectómetro, instrumento capaz de medir la reflexión espectral y angular de las muestras estudiadas. Un mapa de la reflexión permite visualizar el acoplamiento de los fotones con los modos soportados por el sistema como mínimos de reflexión, es decir se puede obtener la relación de dispersión de los modos, así como sus propiedades ópticas. Las propiedades de estos materiales compuestos pueden ser diseñadas ex profeso de acuerdo con las aplicaciones deseadas.

Bibliografía

- ¹ J.R. Reitz, F.J. Milford y R.W. Christy, *Foundations of Electromagnetic Theory*, 3ª ed., Reading, Addison-Wesley, 1980.
- ² J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3ª ed., Nueva York Wiley and Sons, 1999.
- ³ F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Nueva York, Academic Press, 1972.
- ⁴ H.A. Macleod, *Thin-Film Optical Filters*, Nueva York, Macmillan, 1986.
- ⁵ R. García-Llamas, J.A. Gaspar-Armenta, F. Ramos-Mendieta, R. López, R.F. Haglund, y R. Ruiz, "Injection of Light into a Planar Dielectric Waveguide of Metallic Walls", en Robert A. Norwood (ed.), *Design, Manufacturing, and Testing of Planar Optical Waveguide Devices*, Proc. SPIE Vol. **4439** (2001), 88-94.
- ⁶ A.S. Ramírez-Duverger, R. Aceves, R. García-Llamas, J. Gaspar-Armenta, "Europium Luminescence Enhancement Induced by a Resonant Mode in a Waveguide of Planar Metallic Walls", *J. Appl. Phys.*, **107** (2010), 053111-1.
- ⁷ M. Scalora, G. D'Aguanno, N. Mattiucci, M.J. Bloemer, "Negative Refraction and Sub-wavelength Focusing in the Visible Range Using Transparent Metallodielectric Stacks", *Op. Exp.*, **15** (2007), 508-525.

⁸ L.E. Regalado, R. García-Llamas, "Method for Calculating Optical Coating Stabilities", *Appl. Opt.*, **32** (1993), 5677-5682.

⁹ E.D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids I*, Nueva York, Academic Press, 1985.

¹⁰ A.S. Ramírez Duverger y R. García Llamas. "Diseño y construcción de un esparcímetero de luz", *Rev. Mex. Fis.*, **50** (2004), 541-548.

¹¹ A.S. Ramírez-Duverger, R. García-Llamas, "Light Scattering from a Multimode Waveguide of Planar Metallic Walls", *A. Optics Comm.*, **227** (2003), 227-235.

* ragal@cifus.uson.mx



La tecnología del aleado mecánico y su importancia en la actualidad

José Luis Hernández-Rivera,* Centro de Investigación en Materiales Avanzados-Laboratorio Nacional de Nanotecnología; **José de Jesús Cruz Rivera, Sergio Eliseo Hernández, Carlos Gamaliel Garay Reyes, Carlos Saúl Valero Montalvo,** Universidad Autónoma de San Luis Potosí-Instituto de Metalurgia, y **Roberto Martínez-Sánchez,** Centro de Investigación en Materiales Avanzados-Laboratorio Nacional de Nanotecnología

Una gran parte de la investigación reciente en el área de ingeniería de materiales está encaminada a mejorar las propiedades y el desempeño de los materiales en condiciones muy adversas. Tradicionalmente se han producido mejoras importantes en las propiedades mecánicas, químicas y físicas a través de modificaciones en la composición química de los materiales, así como en los procesos de manufactura mediante los cuales éstos se fabrican. Además, la creciente demanda de componentes ingenieriles más resistentes mecánicamente y de menor peso que los materiales tradicionales ha conducido al diseño y desarrollo de materiales más avanzados, que se fabrican con procesos de manufactura especiales; para citar algunos ejemplos, mencionemos el enfriamiento desde el estado líquido a velocidades extremadamente altas (1 000 000 de °C por segundo), la precipitación de metales desde el estado gaseoso y el aleado mecánico.¹

El proceso de aleado mecánico (AM) es relativamente nuevo y se lleva a cabo en estado sólido a partir de polvos metálicos, que pueden ser elementos puros o prealeados. Mediante la aplicación del AM se evitan algunos problemas de los procesos de manufactura en estado líquido, como la fundición, en la que es muy común que aparezcan defectos como gases atrapados

que originan porosidad interna, composición química no uniforme a lo largo y ancho de la pieza y granos del material extremadamente grandes. La consecuencia de dichos defectos es que las propiedades mecánicas, como la resistencia a la tensión y el esfuerzo de fluencia disminuyen y, por lo tanto, la aplicación y utilidad del material se limita.²

El AM fue desarrollado por John Benjamin y sus colaboradores en el Laboratorio de Investigación de la International Nickel Company (INCO) en 1966. El proceso fue resultado de una larga investigación iniciada con el propósito de producir una aleación de Ni, Cr y Al con partículas de óxido distribuidas en el interior, para su aplicación en partes para turbinas de gas, las cuales requerían alta resistencia a la corrosión y a la termofluencia. De esta forma surgió el proceso de AM que se utiliza hasta hoy, no sólo para fabricar componentes para aplicaciones a alta temperatura sino para la producción de nuevos materiales con características poco comunes.³

Por ejemplo, mediante AM se pueden producir:² *a)* aleaciones cuyos componentes tienen baja solubilidad en estado líquido y en estado sólido, *b)* materiales con granos de tamaño nanométrico (nanomateriales), *c)* vidrios metálicos (materiales



Pedro Bosch, India, Kajuraho, fotografía, 2010.



Pedro Bosch, India, Kajuraho, fotografía, 2010.

sin estructura cristalina) y *d*) materiales compuestos (mezcla de metales, cerámicos y polímeros).

Además, con el fin de producir la forma final del componente, la fabricación de materiales mediante AM se puede complementar con el uso de procesos posteriores como la compactación, sinterización y extrusión, que por lo común se agrupan en una categoría amplia de procesos de manufactura conocida como metalurgia de polvos.⁴

Es importante hacer una pequeña distinción entre el AM y la molienda mecánica (MM), ya que en ocasiones se confunde el uso de ambos términos en la bibliografía. Si bien es cierto que los dos procesos tienen muchas cosas en común, la dife-

rencia radica en que el principal objetivo de la molienda mecánica es solamente reducir el tamaño de partícula de los polvos iniciales o dispersar homogéneamente algún material en una matriz sin la necesidad de formar una aleación, como en el caso del AM.²

Desarrollo del proceso

Se colocan los polvos de los materiales que se desea procesar en un recipiente dentro de una máquina conocida como molino, también se agrega lo que se conoce como medio de molienda, que son bolas rígidas de acero de alta dureza o de tipo inoxidable (figuras 1 y 2). El tamaño de los polvos oscila entre 100 nanómetros y 200 micrómetros aproximadamente. Es una práctica común que antes de iniciar el proceso se haga el vacío en el interior del recipiente, y se inyecte un gas inerte como el argón, con el fin de disminuir al máximo la posibilidad de oxidación de los polvos; por otra parte, es importante mencionar que también se agrega una sustancia denominada agente de control de proceso (ACP), que ayuda a que la velocidad del AM sea mayor o menor. A continuación se coloca el recipiente en el molino y, con la combinación de diversos movimientos (en algunos casos muy complejos), las bolas de acero a alta velocidad impactan sobre los polvos en el interior del recipiente y así comienza el AM.

Con el aleado mecánico se producen diversos materiales avanzados

En la figura 3 se muestra un esquema que representa lo que sucede cuando un par de bolas impacta sobre los polvos. Durante esta colisión pueden suceder dos cosas: una es la deformación plástica y la consecuente adhesión o soldadura entre las partículas, y otra es la fractura.



Figura 1. Molino tipo SPEX que se utiliza durante el aleado mecánico y la molienda mecánica.²



Figura 2. Recipiente y medio de molienda utilizado en el proceso de aleado y molienda mecánica.²



Figura 3. Esquema que muestra cómo los polvos son impactados por las esferas rígidas durante el proceso.²

¿De qué depende que ocurra uno u otro de estos fenómenos?

En realidad, de varios factores, pero uno de los más importantes es la dureza inicial de los polvos y el tiempo de procesamiento.² Normalmente, a tiempos cortos predomina la soldadura, mientras que a tiempos intermedios la fractura se vuelve más frecuente y, por último, a tiempos mayores se alcanza un equilibrio en la ocurrencia de ambos (figura 4). De esta manera, los átomos de los polvos entran en estrecho contacto y se establecen numerosos enlaces atómicos a medida que el tiempo avanza, para finalmente formar una aleación.³

Los tiempos para cada etapa dependen mucho de la combinación de materiales que se haya escogido, por ejemplo si es un sistema dúctil-dúctil, dúctil-frágil o frágil-frágil.

Sistema dúctil-dúctil

Esta es la combinación ideal de materiales de partida para el AM. Benjamin y Volin⁵ sugirieron que la ductilidad mínima que dichos materiales deben tener para poder ser aleados es de 15%. De acuerdo con estos autores,⁵ el proceso en este sistema se desarrolla en cinco etapas (figura 4). En la primera, las par-

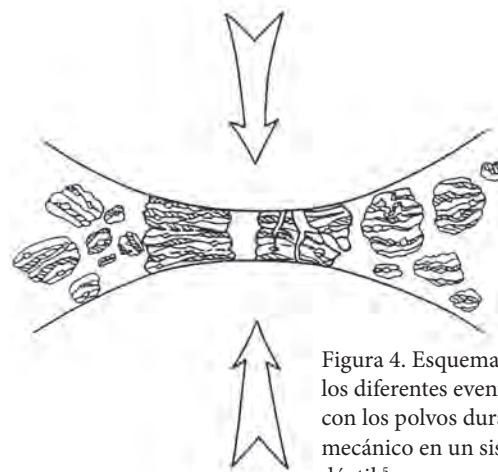


Figura 4. Esquema que representa los diferentes eventos que ocurren con los polvos durante el aleado mecánico en un sistema dúctil-dúctil.⁵

tículas se sueldan en frío y forman partículas laminares alargadas debido al impacto de las bolas. En esta etapa, una pequeña cantidad de polvo se adhiere a la superficie de las bolas. Este recubrimiento se considera ventajoso debido a que previene el desgaste excesivo de las mismas, lo cual reduciría en una menor contaminación de los polvos. En la segunda etapa, las partículas soldadas adquieren un tamaño mayor y las capas de cada elemento se orientan en direcciones preferenciales. Después, las partículas formadas reducen su relación de aspecto tendiendo a ser más esféricas, menos alargadas y más pequeñas, en esta etapa la orientación de las capas de los elementos es aleatoria, es decir, sin ninguna orientación preferencial. Lo anterior es resultado del elevado nivel de endurecimiento por deformación plástica al que se someten los polvos, por lo tanto, el fenómeno de fractura predomina en esta etapa. En la última etapa, las capas de los elementos no pueden ser resueltas en un microscopio óptico, la composición se vuelve homogénea y el tamaño de partícula adquiere un valor pequeño y constante. Se ha demostrado en las investigaciones que no existen ventajas adicionales si el aleado mecánico se extiende durante más tiempo.²



Pedro Bosch, India, Oorcha, fotografía, 2010.

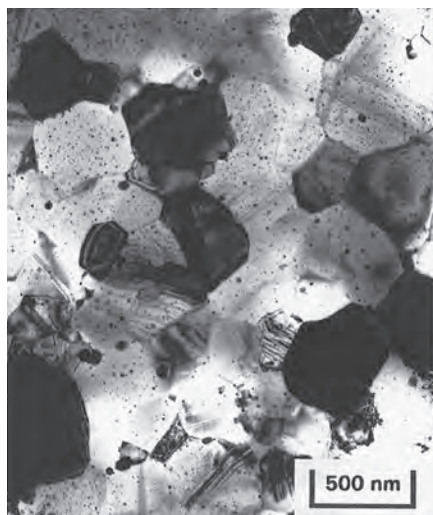


Figura 5. Micrografía electrónica de una aleación de Ni-Cr-Al, en la cual se han dispersado partículas de óxido de itrio (pequeñas partículas oscuras) para mejorar las propiedades mecánicas durante la molienda mecánica de un sistema dúctil-frágil.²

Sistema dúctil-frágil

La MM es el mejor ejemplo de este sistema. La aplicación de la MM casi siempre resulta en una fina y homogénea dispersión de un componente frágil en una matriz dúctil; es importante agregar que entre ambos existe comúnmente una solubilidad nula. Recientemente se ha usado esta combinación para la fabricación de nanocompositos y aleaciones ODS (*oxide dispersion strengthened*).⁶ El desarrollo del proceso en este sistema ocurre también en cinco etapas, como en el sistema dúctil-dúctil, con la única diferencia de que el componente frágil se distribuye a lo largo de la intercara de las soldaduras que se producen entre los polvos dúctiles de la matriz. Además, la concentración del componente frágil a lo largo de los bordes de la soldadura decrece gradualmente debido a que éstas se incrementan en número y de manera aleatoria (figura 5).

Sistemas frágil-frágil

En este sistema todavía no se conocen bien los mecanismos de aleación; la primera impresión es que es improbable que ocurran aleaciones en sistemas que consisten en dos o más siste-

mas frágiles, debido a la ausencia de componentes dúctiles, lo cual evita el fenómeno de soldadura en frío. Sin embargo, se ha reportado que cierto grado de AM ha ocurrido en los sistemas frágiles Si-Ge y Mn-Bi.⁷ De acuerdo con los resultados obtenidos en dichas investigaciones, el proceso de aleación en sistemas frágiles se puede considerar un sistema activado térmicamente. Se ha establecido que los componentes frágiles se fragmentan y los tamaños de partícula se reducen continuamente durante el proceso. También se ha demostrado que las partículas de polvo con un tamaño muy pequeño comienzan a tener un comportamiento dúctil.⁶ En esta variante se ha observado que el componente más duro (más frágil) se fragmenta y se incrusta en el componente más suave (menos frágil).

En el AM se emplean combinaciones de materiales dúctiles y frágiles

Los mecanismos propuestos que pueden contribuir a que se transfiera masa durante el proceso aplicado en componentes frágiles, y que pueden propiciar una ligera deformación plástica, son los siguientes:^{6,8} *a*) aumento localizado de la temperatura, *b*) microdeformación en volúmenes libres de defectos, *c*) deformación superficial y formación de cuellos y *d*) condición de estado de esfuerzos hidrostáticos.

Parámetros

Tipo de molino. Este factor repercute grandemente en las velocidades y fuerzas que se pueden alcanzar durante el proceso y, por lo tanto, altera la rapidez con la que el AM se lleva a cabo. Otro punto importante es respecto a la cantidad de material que se puede producir, mientras que hay molinos que sólo producen 8 g, existen otros en los que se puede producir cerca de una tonelada.



Pedro Bosch, India, Bikaner, fotografía, 2010.



Pedro Bosch, India, Kajuraho, fotografía, 2010.

Tiempo de procesamiento. Este parámetro es uno de los más importantes, ya que normalmente debe estar cerca del instante en el que se logra el equilibrio en la frecuencia de los eventos de soldadura y fractura de los polvos. Es importante mencionar que cuando se alcanza esta etapa, no existe ventaja adicional en seguir procesando los polvos durante más tiempo.

Medio de molienda. El tipo de material del cual están hechas las bolas, así como su tamaño, influyen en la fuerza y la energía de colisión entre éstas y los polvos; a medida que la densidad y el tamaño de las bolas son mayores, éstas serán capaces de impartir fuerzas y energías mayores. Existen algunas investigaciones en las que se han utilizado esferas hechas de materiales especiales, como Nb, Zr y Ti.⁸ También se ha demostrado que se obtienen más beneficios cuando se usa una combinación de varios tamaños de bolas.⁶

Atmósfera. El mayor efecto de este factor en el interior del recipiente es la contaminación que puede causar a los polvos, que va desde una oxidación cuando existe presencia de oxígeno hasta una reacción química severa entre gases como el nitrógeno y los polvos en proceso.⁸ La atmósfera durante el AM también se ve influida por un segundo factor que es la presencia del ACP, que es una sustancia que se agrega para modificar la energía superficial de los polvos y de esta manera alterar la frecuencia de los eventos de soldadura o fractura. Bajo ciertas condiciones, dichas sustancias también tienden a contaminar los polvos, independientemente de si son gaseosas, líquidas o

sólidas (tabla 1). Así, es recomendable realizar pruebas exhaustivas con diferentes atmósferas y el tipo de polvo que se procesará, para establecer las condiciones óptimas del proceso.

Velocidad de rotación del molino. Para cada combinación de materiales que se procesa existe una velocidad óptima que se debe establecer. Si la velocidad es muy baja, el tiempo de procesamiento es mucho, mientras que si la velocidad es muy alta, la posibilidad de contaminación de los polvos es mayor; lo mismo ocurre con la temperatura. Además, si la velocidad es muy alta, las bolas pueden en determinado momento “adherirse” a las paredes internas del molino y no ejercer las fuerzas de impacto necesarias para que ocurra el AM.

Relación en peso de medio de molienda y polvos. Cuanto mayor es esta relación, el tiempo requerido para alea mecánicamente los polvos disminuye debido a un número mayor de impactos por unidad de tiempo. En el caso contrario, si dicha relación es baja, la frecuencia de colisiones disminuye y entonces el tiempo del AM se incrementa. Por consiguiente, esta relación se debe optimizar para cada sistema usado. En general, relaciones comprendidas entre cinco y 30 se han reportado como efectivas en la bibliografía.³

Tanto el material del que se hacen las bolas como su tamaño son importantes

Temperatura. Debido a que parte de la energía utilizada para deformar mecánicamente los polvos se convierte en calor, existe un incremento notable de la temperatura durante el proceso. Casi siempre se utilizan sistemas de enfriamiento para extraer este calor, ya que puede causar alteraciones importantes en el desarrollo del AM y en las propiedades del producto que se obtiene. Por otro lado, existen algunas variantes del AM en las que se aprovecha el calor generado como medio para acelerar ciertas reacciones químicas.

TABLA 1. TIPOS Y CANTIDADES DE AGENTES DE CONTROL DE PROCESO UTILIZADOS DURANTE EL ALEADO MECÁNICO.⁶

Agente de control	Formula química	Cantidad usada (% en peso)
Benceno	C_6H_6	1.5
Cera	$H_{35}C_{17}CONHC_2H_4NHCOC_{17}H_{35}$	1.5
Etanol	C_2H_5OH	4
Grafito	C	0.5
Acido esteárico	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	1
Metanol	CH_3OH	4



Pedro Bosch, India, Agra, fotografía, 2010.

Procesos alternos y complementarios

Aleado mecánico reactivo. En los años noventa se reportó que el proceso de AM puede promover una amplia variedad de reacciones químicas entre materiales sólidos, o incluso entre combinaciones sólido-líquido.² Por ejemplo, si se alea mecánicamente el óxido de cobre con calcio, el resultado es que se forma cobre puro y el oxígeno reacciona con el calcio para formar un óxido de calcio. Es importante señalar que, en esta variante del proceso, se prefieren temperaturas altas para que la reacción química se realice a mayor velocidad. Aun así, las temperaturas y la cantidad de energía que se necesitan para que la reacción se lleve a cabo mediante AM son menores que las que se necesitarían en condiciones normales.

Gracias al aleado mecánico se puede producir cobre puro

También es posible que reacciones en las que se libera una gran cantidad de energía, como las combustiones, se lleven a cabo mediante AM. Finalmente, es importante mencionar que los principales tipos de materiales que se fabrican mediante esta variante son óxidos, nitruros y carburos.

Cryomolienda. Este proceso se lleva a cabo a temperaturas cercanas a la del nitrógeno líquido ($-195\text{ }^{\circ}\text{C}$) para promover una mayor ocurrencia de la fractura que de la soldadura y así provocar que el tamaño resultante de los polvos sea de nanó-

metros.² Normalmente se lleva a cabo agregando nitrógeno líquido en el recipiente donde están los polvos y el medio de molienda; también se ha hecho la prueba con el recipiente de molienda rodeado de un segundo contenedor con nitrógeno líquido. Para el caso de que este elemento provoque alguna reacción indeseable con los polvos.

El AM se emplea para fabricar polímeros avanzados como el plexiglas

Aleado mecánico de polímeros. Desde hace ya algunos años se ha realizado una investigación exhaustiva en la aplicación del AM en la fabricación de mezclas de polímeros.⁹ Esto surgió debido a la necesidad de incrementar la baja solubilidad entre dos o más tipos de polímeros, cuando éstos se procesan en estado líquido. El procesamiento de los polímeros en estado líquido conduce a emplear aditivos muy costosos que modifican su energía superficial y les permite mezclarse a nivel molecular. La alternativa de usar el AM para la fabricación de polímeros avanzados se centra en la idea de crear radicales libres a partir del rompimiento de las cadenas C-H durante el AM, de esta manera dichos radicales pueden unirse después a las cadenas químicamente reactivas del segundo polímero. Así se ha producido, de manera efectiva, el plexiglas (polimetilmetacrilato) a partir de otros dos polímeros sencillos.⁹



Pedro Bosch, India, Benares, fotografía, 2010.

TABLA 2. ALEACIONES COMERCIALES QUE SE PRODUCEN MEDIANTE ALEADO Y MOLIENDA MECÁNICA.³

Nombre material	Metal base	Composición (cantidades en % de peso)
INCONEL MA 754	Níquel	Ni-20Cr-0.3Al-0.5Ti-0.6Y ₂ O ₃
MA 758	Níquel	Ni-30Cr-0.3Al-0.5Ti-0.6Y ₂ O ₃
MA 6000	Níquel	Ni-15Cr-4.5Al-2.5Ti-2Mo-4W-1.1Y ₂ O ₃
MA 760	Níquel	Ni-20Cr-6Al-2Mo-3.5W-0.95Y ₂ O ₃
INCONEL MA956	Hierro	Fe-20Cr-4.5Al-0.5Ti-0.5Y ₂ O ₃
INCONEL MA957	Hierro	Fe-13.5Cr-0.3Mo-1Ti-0.3Y ₂ O ₃
ODM 331	Hierro	Fe-13Cr-3Al-1.5Mg-0.6Ti-0.5Y ₂ O ₃
ODM 361	Hierro	Fe-13Cr-6Al-1.5Mg-0.6Ti-0.5Y ₂ O ₃
IncoMAP Al-9052	Aluminio	Al-4Mg-1.1C-0.8O
Inco MAP Al-9021	Aluminio	Al-4Cu-1.5Mg-1.1C-0.8O
IncoMAP Al-905 XL	Aluminio	Al-4Mg-1.5Li-1.2C-0.4O
DISPAL E5	Aluminio	Al-11.6Ti-1.9C-0.7O

Aplicaciones actuales

Ejemplos de componentes fabricados por AM o MM se encuentran principalmente en la industria aeroespacial, pero también en otras, como procesamiento térmico (tubos, resistencias eléctricas, transportadores de bandas, boquillas), producción de vidrio (agitadores), generación de energía (estabilizadores de flama, recubrimientos en reactores de neutrones, componentes de extracción de calor en reactores de gases, almacenadores de hidrogeno) y petroquímica (catalizadores) (tabla 2).

Los materiales fabricados mediante AM soportan altas temperaturas

Las materiales comerciales INCONEL MA 754, MA 758, MA 6000 y MA 760 son aleaciones de Ni que tienen óxidos distribuidos internamente y se emplean en partes de turbinas aeroespaciales y elementos calefactores, componentes en los que se necesita una aceptable resistencia mecánica a temperaturas superiores a 900 °C, además de una excelente resistencia a la oxidación (figura 6). Dichas propiedades son promovidas debido a las pequeñas partículas de óxido distribuidas en el material, otro beneficio importante es que estos óxidos evitan



Pedro Bosch, India, Jodhpur, fotografía, 2010.

que el tamaño de grano crezca con la temperatura, evitando de esta manera la consecuente pérdida de resistencia.³

Existen también aceros fabricados mediante los procesos mencionados, los materiales comerciales MA956, INCONEL MA957, ODM 331 y ODM 361 son algunos ejemplos representativos de este grupo, a los que también se les dispersan óxidos. La aleación MA956 puede usarse a temperaturas de operación de hasta 1200 °C en condiciones muy corrosivas, como por ejemplo en las boquillas de los combustores que se encuentran en aviones comerciales y militares, en intercambiadores de ca-



Figura 6. Turbinas aeroespaciales en las que se aplican diversas aleaciones base níquel fabricadas por molienda mecánica.



Figura 7. Inyector de combustible utilizado en los combustores de las turbinas de aviones y fabricado de aleaciones base hierro mediante molienda mecánica.

lor de equipos de generación de energía, en partes para equipos de tratamiento térmico de metales y en partes que están en contacto con vidrio líquido (figura 7). La aleación INCONEL MA957 se usa actualmente como recubrimiento en reactores nucleares, aplicación en la cual no es factible el uso de aceros inoxidables convencionales, debido al hinchamiento y problemas de oxidación que aparecen. Finalmente, las aleaciones ODM se han desarrollado para aplicaciones similares a la MA956, pero ofrecen mayor resistencia mecánica y al desgaste, debido a que también se les distribuyen internamente otros materiales como carburos, además de los óxidos ya mencionados.³

Otro sistema en el que también hay desarrollos notables es en las aleaciones con base de aluminio, sobre todo para aprovechar los excelentes beneficios que tiene este material, como bajo costo, bajo peso y alta resistencia a la oxidación.³ Se debe



Pedro Bosch, India, Bikaner, fotografía, 2010.

decir que el uso de los ACP mencionados antes ha sido de gran ayuda, debido a que disminuyen la tendencia del aluminio a soldarse durante el proceso. La alta resistencia mecánica que se obtiene en este sistema es resultado de la aparición de pequeñas partículas de óxido de aluminio y de carburo de aluminio, que evitan que el tamaño de grano crezca durante procesamiento posteriores, además de que aumentan la resistencia mecánica debido a su tamaño pequeño (figura 8). Son tres las principales líneas de investigación hacia las que se han orientado los esfuerzos en este sistema: aleaciones de alta resistencia mecánica para aplicaciones marítimas (IncoMAP Al-9052, IncoMAP Al-9021), aleaciones de baja densidad para aplicaciones en componentes estructurales en el sector aeroespacial

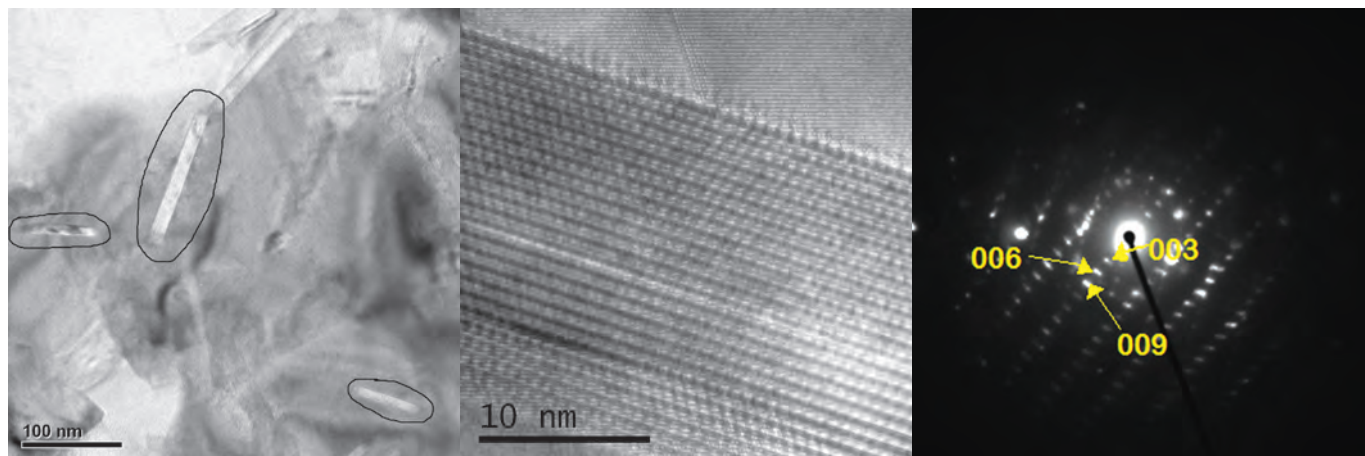


Figura 8. Micrografía electrónica de un carburo de aluminio (identificado mediante difracción de electrones) de tamaño nanométrico, responsable de las buenas propiedades de los compuestos de aluminio producidos por aleado mecánico.¹⁰



Figura 9. Pistón de motor de combustión interna fabricado de un compuesto base aluminio y obtenido por molienda mecánica.

(IncoMAP Al-905 XL) y, finalmente, aleaciones para aplicaciones a alta temperatura (familia DISPAL), en donde se obtienen excelentes resistencias mecánicas a temperaturas de 350 °C, a causa de la precipitación combinada de carburos, óxidos y el intermetálico Al_3Ti . Otras aplicaciones de este sistema son los pistones automotrices (figura 9), conductores eléctricos para alta temperatura y partes de enfriador para turbinas de avión.

Finalmente, es importante mencionar que en la actualidad existe colaboración entre varias instituciones a las que pertenecen los autores de este artículo, con el fin de investigar la factibilidad de aplicación del AM y la MM en aleaciones de Al tratables térmicamente para producir compuestos con refuerzos como grafito, óxido de zirconio y óxido de aluminio. Uno de los principales propósitos de estas investigaciones es tratar de combinar los efectos de la dispersión de óxidos a escala nanométrica, los intermetálicos producidos durante el tratamiento térmico y los granos de tamaño pequeño para aumentar la resistencia mecánica. Los resultados parciales han sido alentadores^{10,11,12}, pero aún falta llevar a cabo mucho trabajo teórico y experimental para entender el comportamiento de estos materiales.

Bibliografía

- ¹ C. Suryanarayana, *Non-equilibrium Processing of Materials*, Oxford, Elsevier Science, 1999.
- ² C. Suryanarayana, "Mechanical Alloying and Milling", *Prog. Mat. Sci.*, **46** (2001), 1-184.
- ³ M. El-Eskandarany Sherif, *Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials*, El Cairo, Noyes Publication, 2001.
- ⁴ J. Schey, *Procesos de manufactura*, México, McGraw-Hill, 2002.

⁵ P.S. Gilman, J.S. Benjamin, "Mechanical Alloying", *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **13** (1983), 279-300.

⁶ M. Lai, *Mechanical Alloying*, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 1998.

⁷ R.M. Davis, C.C. Koch, "Mechanical Alloying of Brittle Components: Silicon and Germanium", *Scripta Metall.*, **21** (1987), 305-310.

⁸ P.R. Soni, *Mechanical Alloying: Fundamentals and Applications*, Cambridge, Cambridge International Publishing, 2001.

⁹ A.P. Smith, "Solid-state Blending and Compatibilization of Polymers by Cryogenic Mechanical Alloying", tesis de doctorado, North Carolina University, 2000.

¹⁰ J.L. Hernández-Rivera, "Efecto de la dispersión del grafito y Al_2O_3 en las propiedades mecánico-microestructurales de un nanocomposito AA2024", tesis de doctorado, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, 2012.

¹¹ J.L. Hernández-Rivera, J.J. Cruz Rivera, C. Gomez Yáñez, O. Coreño Alonso, R. Martínez-Sánchez, "Synthesis of Graphite Reinforced Aluminum Nanocomposite by Mechanical Alloying", *Mat. Trans. JIM*, **51** (2010), 1120-1126.

¹² J.L. Hernández-Rivera, J.J. Cruz Rivera, V. Paz del Ángel, V. Garibay Febles, O. Coreño Alonso, R. Martínez-Sánchez, "Structural and Morphological Study of a 2024 Al- Al_2O_3 Composite Produced by Mechanical Alloying in High Energy Mill", *Mat. Des.* **37** (2012), 96-101.



Pedro Bosch, India, Bikaner, fotografía, 2010.

Nanopartículas lipídicas como transportadores cerebrales de neurofármacos

Gerardo Leyva Gómez,* Laboratorio de Tejido Conjuntivo, Instituto Nacional de Rehabilitación, Secretaría de Salud,
David Quintanar Guerrero,** FES-Cuautitlán, UNAM.

Transportadores de fármacos en el cerebro

En 1885 Paul Ehrlich observó que colorantes como el azul de metileno y otros derivados de las anilinas, al ser inyectados por vía intravenosa, teñían la duramadre y otros tejidos del cuerpo, pero no coloreaban el encéfalo ni el líquido cefalorraquídeo (LCR). En cambio, si la tintura era inyectada directamente en el espacio subaracnoideo por vía intracisternal, se observaba la difusión del colorante a través del LCR con la evidente coloración del tejido cerebral.¹

Este hecho demostraba que existe una barrera fisiológica de alta selectividad que separa el cerebro y el LCR de las sustancias presentes en la sangre; dicha barrera fue definida por Stern y Gautier con el término barrera hematoencefálica (BHE). La BHE desempeña un papel regulador en el transporte de sustancias y nutrientes entre el árbol circulatorio sistémico y el cerebro. Las características de la BHE están definidas por sus sólidas uniones epiteliales, que le confieren alta resistencia eléctrica, permeabilidad iónica baja, baja conductancia hidráulica, permeabilidad baja a sustancias hidrófilas sin carga eléctrica, transporte facilitado de ciertos solutos orgánicos que presentan

cinética de saturación, estereoespecificidad e interacciones competitivas entre compuestos semejantes (figura 1).²

La BHE desempeña una función esencial en el mantenimiento de la homeostasis cerebral. Las sustancias liposolubles entran al cerebro por difusión a través de la lámina endotelial. La mayoría de los nutrientes, que suelen ser hidrosolubles, requieren mecanismos de transporte activo para incorporarse al cerebro, por lo que existen transportadores especializados para glucosa, aminoácidos, ácidos monocarboxílicos y precursores de ácidos nucleicos y aminos, que garantizan el aporte de nutrientes, hormonas y sustancias precursoras de neurotransmisores cerebrales. Por consiguiente, la BHE regula el entorno nutritivo y homeostático del sistema nervioso central (SNC) para permitir el acceso de sustancias a través de tres mecanismos: rutas extracelulares, difusión plasmalemal y sistemas selectivos de transporte (figura 2). Como es lógico, también los fármacos son sometidos a un control selectivo de la BHE; se han reportado diferentes factores⁵ que predicen la potencial difusibilidad a través de la BHE: *a*) el tamaño molecular y su capacidad de unirse a las proteínas plasmáticas (los fármacos afines a las proteínas atraviesan menos la barrera); *b*) la solubi-



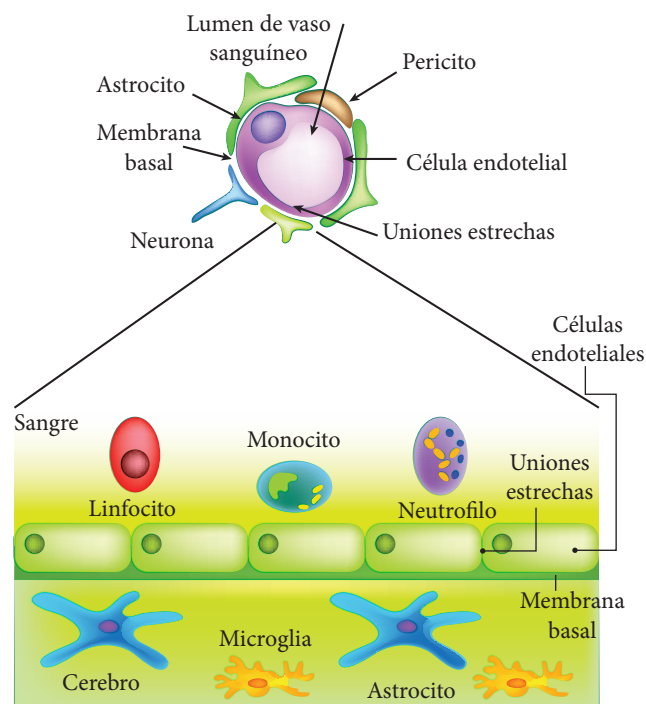


Figura 1. Representación esquemática de la barrera hematoencefálica (modificado de P. Blasi *et al.*, 2007).

lidad en lípidos (los fármacos polares e hidrosolubles atraviesan pobremente); c) el pH: la acidez o alcalinidad del medio determina la disociación de los fármacos, los cuales se comportan como bases o ácidos débiles; por ejemplo, los pH plasmáticos bajos favorecen el paso de los ácidos al aumentar su concentración no iónica, y d) la farmacocinética: algunos fármacos pueden competir entre sí o con diversos sistemas de transporte.

Con la idea de incrementar las concentraciones de fármacos en el cerebro se han propuesto diferentes estrategias tanto fisi-

cas como químicas. Por ejemplo, se ha reportado que la aplicación de un campo electromagnético de 2.45 GHz durante 45 minutos incrementó la permeabilidad de escopolamina hacia el cerebro, por disrupción de la BHE. El campo electromagnético puede producir un efecto térmico que resulta en un aumento tanto del flujo sanguíneo como de la permeabilidad (por intercambio) de la BHE. También se ha demostrado que un incremento de la temperatura interna o ambiental logró aumentar la permeabilidad de la BHE. El uso de promotores de absorción, práctica común y válida para aumentar la permeabilidad de fármacos a través de otras membranas (p. ej. TGI, piel, etc.), no es totalmente segura para la BHE, ya que la

La BHE regula el transporte de sustancias y nutrientes para el cerebro

modificación de su arquitectura representa un alto riesgo para la salud,⁶ por lo que se ha optado por recurrir a métodos menos riesgosos. Los profármacos son un ejemplo de éstos, porque la manipulación química de la molécula no compromete la integridad de la BHE; con este método, el compuesto original se modifica para hacerse más liposoluble, previendo de esta manera mayor penetración al SNC. No todos los compuestos pueden manipularse, ya que existe una alta probabilidad de modificar su actividad terapéutica y por lo tanto su farmacocinética. Además, desde el punto de vista normativo, es necesario registrarlos como nuevas entidades químicas. Ante este panorama, resulta evidente que una estrategia alternativa es el uso de acarreadores o transportadores capaces de enmascarar las propiedades químicas y por ende facilitar su pasaje por la “muralla”

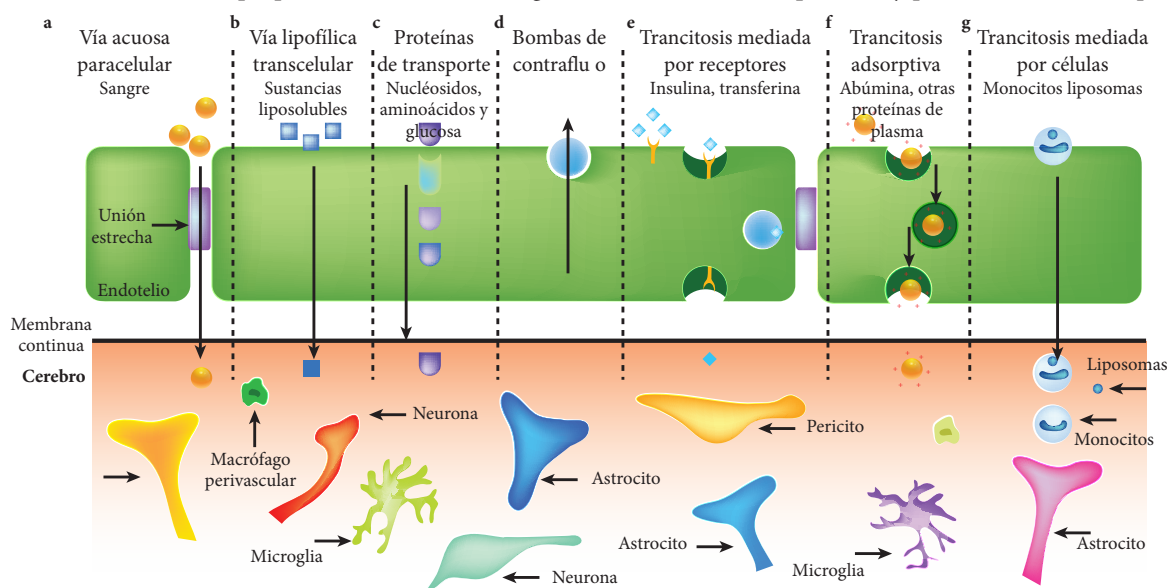


Figura 2. Mecanismos de paso de sustancias a través de la barrera hematoencefálica (modificado de Chen y Liu, 2012).



Figura 3. Representación esquemática del concepto del caballo de Troya, el fármaco se incorpora en una formulación farmacéutica coloidal y no presenta ninguna interacción en su tránsito por el organismo hasta que es liberado en su sitio de acción.

que representa la BHE, fenómeno comparable al artilugio del caballo de Troya, de ahí que este tipo de sistemas también se denomine caballos troyanos (figura 3).⁷

Otra alternativa para la liberación de fármacos en el cerebro es utilizar acarreadores nativos expresados en la BHE. Los acarreadores nativos de la BHE transportan compuestos grandes e hidrofílicos como la colina, purinas, aminoácidos y lipoproteínas. Se sabe de fármacos que precisamente son transportados por este tipo de acarreadores, ejemplos de ellos son baclofen, melfano, sulfoximina, azaserina y alfa-metil-DOPA, entre otros. Sin embargo, el número de fármacos con este potencial es limitado debido a que los transportadores muestran alta especificidad por los sustratos.⁸

Para liberar fármacos en el cerebro se deben usar acarreadores

Los sistemas coloidales y estructuras de asociación (p. ej. micelas), aparentemente pueden atravesar la BHE por difusión pasiva y endocitosis mediada por un receptor, entre otros mecanismos. Actualmente, se intenta diseñar sistemas con ligandos de alta afinidad sobre la superficie para que estos transportadores ensamblados puedan fungir como vectores hacia el cerebro u otro órgano, sin embargo el campo ha sido muy poco explorado y sus consecuencias aún no se han evaluado completamente.

La inyección directa hacia el interior del cerebro es otra propuesta para evadir la BHE, incluso es la estrategia que predomina en la práctica clínica en el mundo. Como ejemplos puede mencionarse la infusión intracerebro-ventricular en el fluido cerebroespinal del factor de crecimiento de nervios en pacientes con Alzheimer, la implantación en el interior del parénquima cerebral de una matriz polimérica que contenga el factor de crecimiento de los nervios. En primera instancia esta técnica representa ventajas en pacientes graves, aunque también la primera desventaja es la neurocirugía extremadamente invasiva; además, se cree que la difusión del fármaco desde el sitio inyectado puede ser una terapia limitante.

Nanopartículas como transportadores de fármacos hacia el cerebro

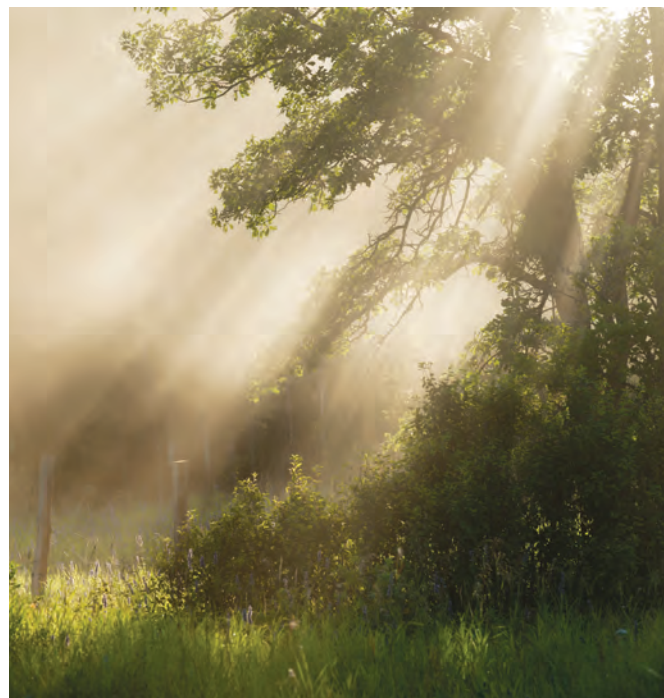
La manipulación de la materia a pequeña escala con la idea de ensamblar estructuras útiles con actividades específicas y mejoradas ha sido un dogma fundamental de las ciencias naturales. Probablemente Richard Feynman fue el primer científico en proponer la posibilidad real de construir estas estructuras mediante la manipulación y control en su construcción a partir de materiales submicrónicos o incluso moleculares o atómicos. Descubrimientos tales como los microscopios de efecto túnel y de fuerza atómica, así como las primeras propuestas de nanopartículas, permitieron establecer los métodos fundamentales para la preparación y caracterización de sistemas nanométricos.



cos, que rápidamente encontrarían aplicaciones industriales en diferentes ramas, como óptica, electrónica, química, automotriz, ambiental, medicina, etcétera.

Los sistemas de liberación vectorizada, los recubrimientos y materiales inteligentes, los dispositivos electrónicos miniaturizados de alta velocidad, los sistemas ópticos de alta resolución, los biosensores y los nanomotores son sólo algunos ejemplos de esta área transdisciplinaria. El término nanotecnología abarca todos los materiales y sistemas cuyas estructuras y componentes exhiben propiedades físicas, químicas y biológicas, fenómenos o procesos significativamente novedosos y mejorados debido a su talla nanométrica. Aunque la nanotecnología está en sus inicios y su repercusión se reflejará en las próximas décadas, las primeras aplicaciones en diferentes áreas y en particular en el área farmacéutica y médica demuestran su enorme potencial y la necesidad de considerarla como un área de investigación emergente.

La idea pionera del concepto de vectorización de fármacos fue establecida por Paul Erlich a principios del siglo XX. Este sobresaliente médico propuso desarrollar diminutas partículas o “balas mágicas” capaces de acarrear y liberar moléculas de fármacos en sitios específicos del cuerpo, donde el efecto terapéutico se requiere; esta idea es uno de los principales objetivos de la ciencia farmacéutica. Los sistemas coloidales de liberación de fármacos constituyen una gran promesa para alcanzar este ideal, por lo que son necesarios estudios básicos que evalúen su potencialidad real y determinen tanto sus alcances como los procesos que determinan su eficiencia y las regiones que son susceptibles de ser vectorizadas. En las tres décadas pasadas los acarreadores particulados, como liposomas, partículas lipídicas, microesferas, nanopartículas y micelas poliméricas han recibido particular atención. Las nanopartículas son atractivas por sus ventajas químicas y tecnológicas. De hecho, los últimos años han estado marcados por una intensa investigación farmacéutica a cargo de diferentes grupos en todo el



mundo, los cuales han puesto en evidencia las claras ventajas tecnológicas y biológicas de los sistemas nanoparticulados en relación con otros (p. ej. liposomas). Las nanopartículas se definen como partículas coloidales sólidas que contienen un fármaco (adsorbido, atrapado o unido químicamente), y se producen por medios mecánicos o químicos. En términos de talla únicamente, el valor inferior límite de las NP es generalmente de 5 a 10 nm y el valor límite superior de 1000 nm (1 μm). El término nanopartícula es el nombre colectivo para describir tanto nanoesferas como nanocápsulas; la diferencia entre estas dos formas radica en su morfología y arquitectura. Las nanoesferas están formadas por una matriz densa, mientras que las nanocápsulas están compuestas de un núcleo líquido envuelto por una membrana (figura 4).

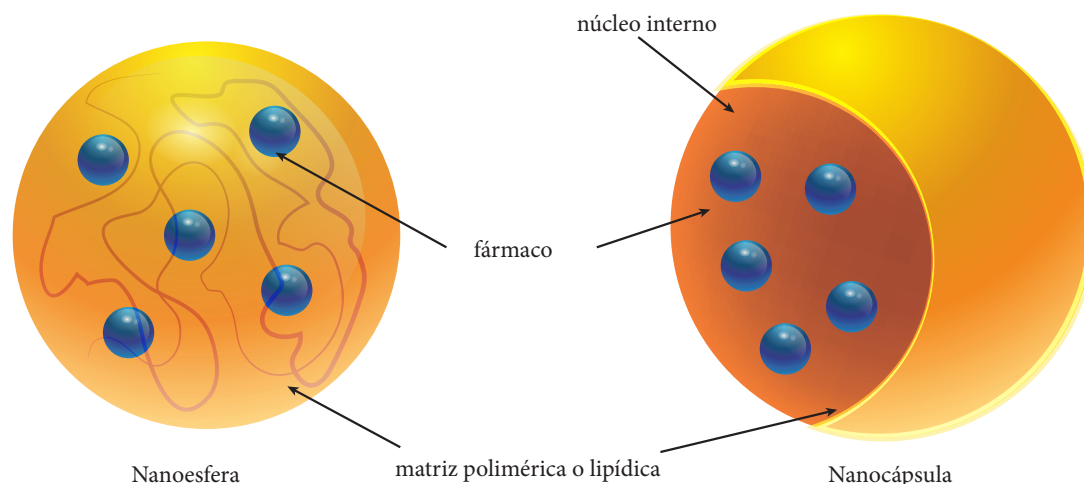


Figura 4.
Representación
esquemática de la
estructura de una
nanoesfera y una
nanocápsula.



Debido a su talla diminuta, las nanopartículas pueden inyectarse de forma intravenosa y potencialmente presentan vectorización ante un tejido específico, órgano o población celular. Sin embargo, hay que tener en mente que después de una inyección intravenosa, como otros acarreadores coloidales, las nanopartículas se eliminan de la circulación a través del sistema retículo endotelial (SRE). Los coloides inyectados en la vena se distribuyen principalmente en los órganos del SRE: hígado (60-90 % de la dosis inyectada), bazo (2-10 %), pulmones (3-20 %, en ocasiones porcentajes mayores) y una baja cantidad (~1 %) en médula ósea o cerebro.¹ Este aspecto es uno de los principales retos para utilizar las nanopartículas como sistemas de vectorización de fármacos.

Un polímero en la superficie de la nanopartícula modifica su distribución

Varios autores¹⁰ han coincidido en que alterando las propiedades de superficie de las partículas es posible modificar su distribución corporal y facilitar la vectorización. Illum y sus colaboradores,¹¹ Leu y sus colaboradores¹² y Tröster y sus colaboradores¹³ reportaron que la absorción de surfactantes y polímeros sobre la superficie de nanopartículas modifica su distribución corporal. En todos los casos estudiados, las nanopartículas recubiertas reducen la captura por parte del hígado y simultáneamente incrementan su concentración en el plasma, así como sus concentraciones en diferentes órganos. Un estudio clásico acerca de esta capacidad para evitar la actividad del SRE fue presentada por Illum y Davis,¹¹ quienes reportaron que la absorción de materiales poliméricos no iónicos de alto peso molecular sobre la superficie de microesferas de látex de poliestireno produciría una superficie hidrofílica con baja carga de superficie. El recubrimiento usado consistió de

copolímeros de bloque de polioxietileno (POE) y polipropileno (POP), conocidos como poloxámeros 188 y 338, en los cuales la porción hidrofóbica de la molécula (POP) se adhiere a la matriz de la nanopartícula, mientras que la porción acuosoluble (POE) forma una cubierta hidrofílica sobre la partícula. Estos investigadores reportan un incremento significativo en la cantidad encontrada en el bazo cuando se usan NP recubiertas de poloxámero 188. Por otro lado, cuando se emplearon las nanopartículas recubiertas con poloxámero 188, se observó una menor tendencia a concentrarse en el hígado y en el bazo, y la mayoría de las nanopartículas fueron encontradas circulando en sangre y depositadas en el corazón y los pulmones. Este estudio y otros realizados por los mismos autores y otros grupos¹³ abrieron la posibilidad de tener una liberación específica en un órgano empleando nanopartículas.



El primer estudio que propuso el uso de nanopartículas como sistema acarreador de fármacos con posibilidad de incrementar su concentración a través de la BHE fue presentado por Kreuter y sus colaboradores,¹⁴ quienes prepararon nanopartículas de poli(butilcianoacrilato) cargadas con dalargin (un análogo de leu-encefalina con actividad opioide) por polimerización interfacial utilizando polisorbato 80 como estabilizante. Después de la inyección intravenosa de las nanopartículas se evidenció que un exceso de estabilizante incrementa significativamente el efecto terapéutico en comparación con soluciones y nanopartículas no cubiertas. La confirmación de este estudio por otros autores¹⁵ y la aplicación del mismo acarreador con diferentes fármacos, como anticonvulsiantes (tuborrarin y MRZ2/576), anticancerígenos (doxorrubicina), antidepresores (amitriptilina), fortificaron la hipótesis del potencial efecto de las nanopartículas como transportadores de fármacos a través de la BHE que normalmente no son capaces de pasar esta barrera.

Las nanopartículas pasan la BHE con éxito para liberar el fármaco

Las implicaciones de este hallazgo son muy importantes si se considera la dificultad para liberar fármacos en el cerebro. Es importante hacer notar que las funciones de BHE como una barrera de permeabilidad limitan el acceso a muchos fármacos, principalmente aquellos con alto peso molecular, alta polaridad, alta capacidad para formar puentes de hidrógeno y alto contenido de grupos funcionales. Se puede imaginar la BHE como una estructura membranosa muy delgada que cubre una gran área superficial, que en el cerebro adulto con un peso de 1200 g llega a ser de aproximadamente 12 m². Al mismo tiempo, el volumen capilar y el volumen de las células endoteliales por sí mismo constituye sólo 1% y 0.1% del volumen del tejido, respectivamente.

Aspectos toxicológicos de las nanopartículas en el cerebro

Antes de la propuesta de las nanopartículas para el transporte de fármacos a través de la BHE, varias estrategias, algunas ya comentadas, se reportaron y evaluaron *in vitro* e *in vivo*. Los medios físicos, e.g., infusión intraventricular, implante intracerebral y disrupción de la BHE, se llevaron a cabo clínicamente, aunque estos procedimientos, como ya se mencionó, son muy invasivos y peligrosos. Además, inconvenientes tales como baja distribución en el tejido cerebral, rápida eliminación, hemorragias y pequeñas trombosis, son factores a considerar,



principalmente cuando se requiere un tratamiento a largo plazo. Otras estrategias, ya comentadas, incluyen profármacos, transportadores de nutrientes, liberación mediada con vectores (“péptidos quiméricos”), liposomas, inmunoliposomas, etc. Todos ellos son sólo eficientes para ciertos fármacos y su reproducibilidad inter e intraindividual no se ha comprobado. Está claro que se requieren varias etapas para lograr una terapia cerebral confiable. En este contexto, aunque hay evidencia de que es posible lograr efectos farmacológicos en el cerebro con nanopartículas como acarreadores de fármacos, el mecanismo de permeabilidad ha sido recientemente cuestionado. Olivier y sus colaboradores¹⁶ propusieron que los efectos observados en conejos o ratas con NP de poli(butilcianoacrilato) recubiertas con polisorbato 80 son atribuidos a un efecto tóxico sobre el endotelio cerebral. Esta toxicidad se atribuye al polímero y sus productos de degradación. Especulaciones acerca de la naturaleza de los materiales utilizados en las nanopartículas y el uso de grandes cantidades de surfactantes, hacen pensar en la importancia de conservar la integridad de la BHE y buscar mejores opciones de los ingredientes y procesos involucrados, aunque la propuesta de utilizar las nanopartículas como una herramienta para el transporte de fármacos a través de la BHE es válida y con creciente aceptación entre diferentes grupos de investigación.

Nanopartículas lipídicas como transportadores de fármacos en el cerebro

Recientemente se ha considerado una nueva alternativa: el uso de lípidos. El término lípido en este tipo de dispersiones se usa en un sentido amplio e incluye triglicéridos, glicéridos, ácidos grasos, esteroides y ceras. En general, las dispersiones preparadas con lípidos utilizando técnicas de homogenización de alta eficiencia se denominan nanopartículas lipídicas sólidas (SLN) (figura 5), término que se acuñó para definir las dispersiones

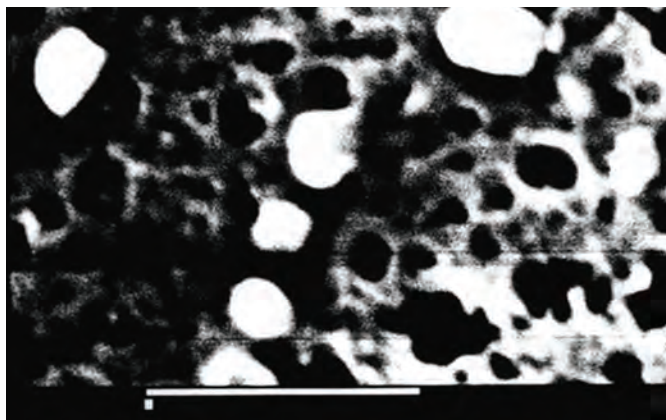


Figura 5. Micrografía de microscopia electrónica de barrido de SLN elaboradas con Compritol ATO 888. Aumento 30,000 x, barra = 1 μm .

de este tipo preparadas por otros métodos, incluyendo los métodos químicos. Las SLN son una opción atractiva porque son fisiológicamente aceptables, lo cual decrece el daño potencial de toxicidad aguda y crónica. Gasco y sus colaboradores¹⁷ han propuesto que SLN furtivas y no furtivas presentan una baja asimilación en el hígado y bazo y una mayor concentración en el cerebro. Los resultados fueron explicados por la baja hidrofobia de ambos tipos de SLN y por la adsorción de proteínas sanguíneas, mediadoras de la adherencia de las células endoteliales de la BHE, aunque éstas son sólo propuestas parciales, pues los autores no realizaron experimentos al respecto.

Una opción son las nanopartículas sólidas lipídicas

Estos datos coinciden con investigaciones posteriores que utilizan otros tipos de materiales (ácido esteárico, Brij 78 y estearato de glicerilo) y métodos (microemulsiones, ultrasonificación y homogenización de alta eficiencia) para formar las SLN. En general, se encontró un incremento del fármaco en algunos órganos, entre ellos el cerebro, y las conclusiones de estos artículos destacan las expectativas de las SLN como acarreadores potenciales para mejorar la permeación de la BHE y como sistemas prometedores para el tratamiento de desórdenes del sistema nervioso central. Sin embargo, estos autores no realizaron trabajos ulteriores al respecto. Algunos otros estudios¹⁸ han especulado demasiado sobre la relación SLN/BHE sin encontrar una relación formal desde el punto de vista farmacológico ni químico; es común encontrar frases como “las SLN pueden ser un camino innovador para aumentar la biodisponibilidad cerebral” y “se están explorando como potenciales vectores”, sin tener resultados repetitivos o con resultados que muestran que

el efecto terapéutico no es estadísticamente suficiente y depende de las propiedades del acarreador y del fármaco. Por ejemplo, se propuso que la nanopartícula debe estar formada de lípidos semejantes a los encontrados en el cerebro, aspecto tecnológicamente difícil de conseguir, además en este tipo de estudios sólo se proponen métodos de preparación, pero no estudios biofarmacéuticos serios.¹⁹ Por otro lado, la vía de administración en la mayoría de los casos es parenteral y esta forma de dosificación presenta la probabilidad de embolia, que el SRE elimina, y probable toxicidad en los órganos. Mediante administración oral, la capacidad de ingreso de SLN al cerebro depende de la funcionalización de su superficie (figura 6). De esta manera, el desarrollo de SLN con funcionalización de la superficie de la partícula para una vectorización eficiente es un área emergente en el ámbito de la tecnología farmacéutica para disponer de alternativas terapéuticas eficaces.

El Laboratorio de Investigación y Posgrado en Tecnología Farmacéutica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán es uno de los pioneros en nuestro país en el desarrollo de sistemas coloidales poliméricos y lipídicos para el transporte de fármacos destinados para distintos padecimientos en el área de la salud de la población mexicana, además de que ha incurrido exitosamente en otras áreas, como la alimentaria, veterinaria, agrícola y de diagnóstico, motivo por el que es un grupo de investigación reconocido en los ámbitos nacional e internacional.

Bibliografía

- ¹ M.F. Fromm, “Importance of P-glycoprotein at Blood-tissue Barriers”, *Pharm. Sci.*, **25** (2004), 423-429.
- ² Arthur C. Guyton, *Fisiología humana*, México, Nueva Editorial Interamericana, 6 ed., 1987, pp. 119-121.
- ³ P. Blasi, S. Giovagnoli, A. Schoubben, M. Ricci, C. Rossi, “Solid Lipid Nanoparticles for Targeted Brain Drug Delivery”, *Adv. Drug. Deliv. Rev.*, **59** (2007), 454-477.
- ⁴ H. Wolburg, A. Lippoldt, “Tight Junctions of the Blood-brain Barrier: Development, Composition and Regulation”, *Vascular Pharm.*, **38** (2002), 323-337.
- ⁵ J.M. Giddings, *Modeling the Behavior of Rats in an Elevated-Plus Maze*, Nueva Escocia, Department of Mathematics and Statistics-Acadia University, 2001.
- ⁶ E.H. Lo, A.B. Singhal, V.P. Torchilin, N.J. Abbott, “Drug Delivery to Damaged Brain”, *Brain Res. Rev.*, **38** (2001), 140-148.
- ⁷ P. Garberg, M. Ball, N. Borg *et al.*, “In Vitro Models for the Blood-brain Barrier”, *Tox. In Vitro*, **19** (2005), 299-334.
- ⁸ Y. Chen, L. Liu, “Modern Methods for Delivery of Drugs Across the Blood-brain Barrier”, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **64** (2012), 640-665.
- ⁹ P.R. Lockman, R.J. Mumper, M.A. Khan, D.D. Allen, “Nanoparticle Technology for Drug Delivery Across the Blood-brain

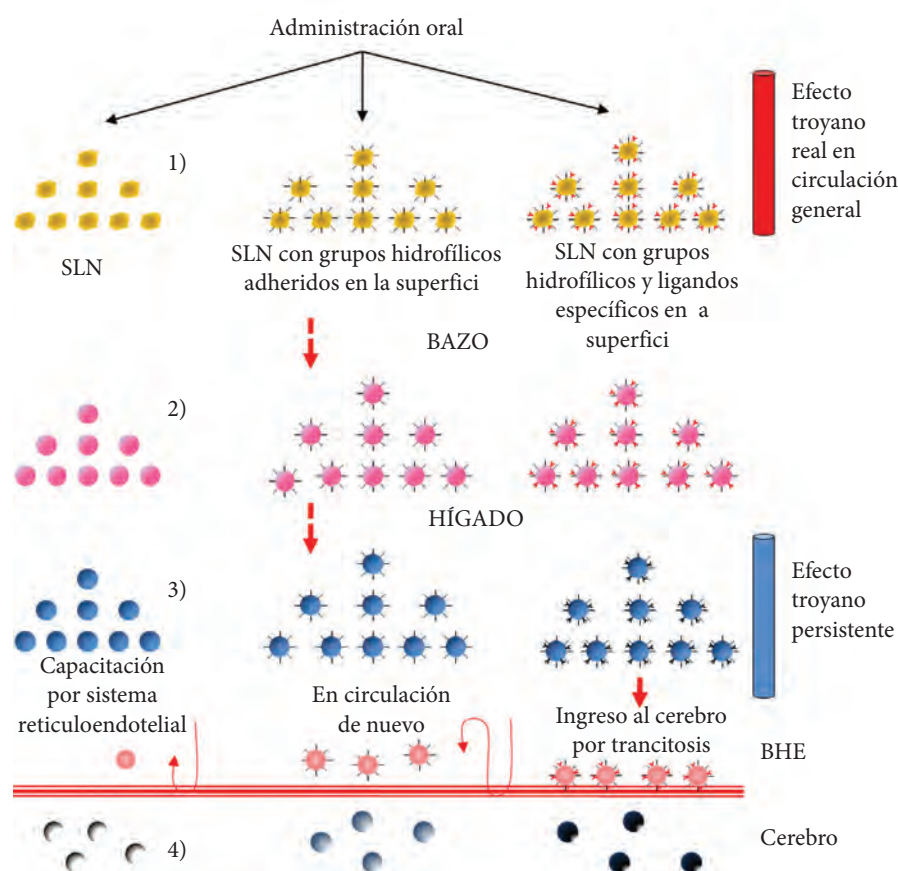


Figura 6. Las SLN sin recubrimiento disponibles en la circulación general inmediatamente después de una administración oral. SLN después de su primer metabolismo. SLN después del contacto con un órgano del SRE, como el bazo. SLN fícales que se encuentran disponibles en el sistema nervioso central después de cruzar la BHE. Este diagrama muestra las diferentes vías de SLN después de una administración oral. Las SLN pueden evadir el SRE debido a su tamaño diminuto, sin embargo la detección del SRE puede disminuir aún más si la partícula tiene en su superficie polisorbato, PEG, poloxamero F68, Brij 78, entre otros. Esto dará como resultado un incremento en el tiempo de circulación y así una mayor posibilidad de ingresar al órgano blanco. Estadísticamente, las nanopartículas se mantienen en circulación mientras tengan su recubrimiento hidrofílico, después son eliminadas del organismo a través del hígado. El recubrimiento hidrofílico previene la interacción con las proteínas plasmáticas (opsoninas) y también con las membranas de macrófagos. La orientación de SLN hacia el órgano blanco (cerebro) se puede aumentar adhiriendo ligandos específicos, como tiamina, estos ligandos se dirigirán hacia los receptores de tiamina y permitirán el acceso hacia el cerebro por un mecanismo de transcitosi mediada por receptores (modifi ado de I.P. Kaur *et al.*, 2008).

Barrier", *Drug Dev. Ind. Pharm.*, **28** (2002), 1-13.

¹⁰ D.J. Wilkins, P.A. Myers, "Studies on the Relationship between the Electrophoretic Properties of Colloids and their Blood Clearance and Organ Distribution in the Rat", *Brit. J. Exp. Pathol.*, **47** (1966), 568-575.

¹¹ L. Illum, S.S. Davis, "The Organ Distribution of Intravenously Administered Colloidal Particles can Be Altered Using a Non-ionic Surfactant (poloxamer 338)", *FEBS Letters*, **167** (1984), 79-82.

¹² D. Leu, B. Manthey, J. Kreuter, P. Speiser, P.P. DeLuca, "Distribution and Elimination of Coated Polymethyl (2-¹⁴C) Methacrylate Nanoparticles after Intravenous Injection in Rats", *J. Pharm. Sci.*, **73** (1984), 1433-1441.

¹³ S.D. Tröster, J. Kreuter, "Contact Angles of Surfactants With Potential to Alter Body Distribution of Colloidal Drug Carriers on Poly(methylmethacrylate) Surfaces", *Int. J. Pharm.*, **45** (1988), 91-99.

¹⁴ J. Kreuter, R.N. Alyautdin, D.A. Kharkevich, A.A. Ivanov, "Passage of Peptides Through the Blood-brain Barrier with colloidal Polymer Particles (nanoparticles)", *Brain Res.*, **674** (1995), 171-174.

¹⁵ U.L. Schroeder, B. A. Sabel, "Nanoparticles, a Drug Carrier System to Pass the Blood-brain Barrier, Permit Central Analgesic Effects of i.v. Dalargin Injections", *Brain Res.*, **710** (1996), 121-124.

¹⁶ J.C. Olivier, L. Fenart, R. Chauvet, C. Pariat, R. Cechelli, W. Covet, "Indirect Evidence that Drug Brain Targeting Using Polysorbate 80-coated Polybutylcyanoacrylate Nanoparticles is Related to Toxicity", *Pharm. Res.*, **16** (1999), 1836-1842.

¹⁷ A. Fundaro, R. Cavalli, A. Burgoni, D. Vighetto, G. P. Zara, M. R. Gasco, "Non-stealth and Stealth Solid Nanoparticles (SLN) Carrying Doxorubicin: Pharmacokinetics and Tissue Distribution After i.v. Administration to Rats", *Pharmacol. Res.*, **42** (2000), 337-343.

¹⁸ I.P. Kaur, R. Bhandari, S. Bhandari, V. Kakkar, "Potential of Solid Lipid Nanoparticles in Brain Targeting" *J. Control. Rel.*, **127** (2008), 97-109.

¹⁹ J. Panyam, M.D. Chavanpatil, "Lipid-derived Nanoparticles for Brain Targeted Drug Delivery, patente US 2010/0076092.

* gerardoleyva@hotmail.com ** mail:quintana@unam.mx

Obsidiana y cerámicas prehispánicas

Un acercamiento a sus orígenes

Melania Jiménez Reyes^a y Dolores Tenorio Castelleros,^b Departamento de Química. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.

Resumen

Se describen dos investigaciones relativas a materiales del patrimonio prehispánico mexicano. La primera, sobre obsidianas del sitio arqueológico de Lagartero, Chiapas, de la que se infieren las relaciones comerciales de sus pobladores. La segunda versa sobre piezas de cerámica, partes de un incensario de tipo teatro; de este estudio se logra obtener una hipótesis sobre el contexto histórico.

Introducción

Como parte del patrimonio cultural de los mexicanos, que es muy vasto, se encuentran las piezas de obsidiana y de cerámica (figura 1). Cada vestigio tiene su historia y al conocerla nos acercamos a los que fueron nuestros orígenes. La ciencia y la tecnología actuales participan en ese conocimiento y el análisis químico con métodos nucleares ha resultado una herramienta poderosa. Los datos sobre la composición química de esos materiales y la aplicación del análisis estadístico, como se describirá más adelante, permiten diferenciarlos: las obsidianas de acuerdo con el yacimiento del que fueron extraídas y las cerámicas por las técnicas de manufactura típicas de cada región.

Las piezas de obsidiana y de cerámica que se recuperan en los sitios arqueológicos, completas o no, dan fe de las actividades humanas, del nivel cultural e incluso de las relaciones comerciales que tuvieron los pueblos prehispánicos.

En el Centro Nuclear de México del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), desde los años noventa se iniciaron estudios sobre piezas de cerámica, de obsidiana y de algunos otros materiales.¹ Las cerámicas que se han estudiado tuvieron su origen en varios estados de la República Mexicana, en las épocas prehispánica, colonial y moderna. También las obsidianas prehispánicas estudiadas provinieron de sitios arqueológicos diferentes, a lo largo y ancho de México. Para el estudio de las obsidianas prehispánicas fue necesario contar con una base de datos de los yacimientos; se han analizado aquellos ubicados a lo largo del Eje Transvolcánico Mexicano y otros más lejanos. Se describen a continuación dos investigaciones, una relativa a obsidianas y otra a cerámicas.

La obsidiana del sitio de Lagartero, Chiapas

La obsidiana es un vidrio de origen volcánico que en las culturas antiguas de Mesoamérica se usaba no sólo en las activida-



Rosa Elena González, *Latido*, técnica mixta, 2012.



Figura 1. Navajillas de obsidiana y fragmento de cerámica de la época prehispánica. Foto: E. Terreros.

des cotidianas sino también en las políticas y religiosas; tan importante fue este material que algunos autores lo comparan con el poder que da el petróleo a los países que lo poseen en la actualidad. La composición química de una obsidiana es un indicador efectivo para caracterizarla; es homogénea si todo el yacimiento fue formado en un mismo suceso volcánico y puede ser significativamente diferente de la de otros yacimientos. Por esta razón, la similitud entre la composición química de un artefacto antiguo y la de un yacimiento puede revelar el origen de la pieza.

Lagartero, en Chiapas, es un sitio maya del periodo Clásico situado en la cuenca superior del río Grijalva, está rodeado de los lagos de Colón e integrado por penínsulas e islas.² En la isla de máxima extensión, El Limonar, se ha encontrado arquitec-

tura ceremonial y en particular un juego de pelota y, en otros islotes más pequeños, una zona habitacional. El sitio se ubica en la actual frontera entre México y Guatemala (figura 2) y estuvo habitado desde el Protoclásico (ca. 100 a.C.) hasta el Posclásico temprano (ca. 1200 d.C.). En la investigación que aquí se describe se identificó el origen de 20 muestras de obsidiana, todas provenientes del juego de pelota de El Limonar, mediante la técnica PIXE (Proton Induced X-Ray Emisión)* y análisis estadísticos. Además, se analizaron muestras de algunos yacimientos de El Chayal, Guatemala, y Zinapécuaro y Ucareo, Michoacán, con el propósito de comparar los datos obtenidos con

Los objetos de obsidiana se encontraron en El Limonar

los de las muestras de El Limonar y de esta manera identificar el yacimiento de procedencia. Muestras de los yacimientos mencionados se habían analizado previamente mediante activación neutrónica, no con PIXE, lo que enriquece el conocimiento de su composición química. La figura 3 muestra un espectro de rayos X obtenido con PIXE característico de una obsidiana.

Las muestras debieron limpiarse perfectamente antes del análisis con PIXE. Éste se llevó a cabo mediante una colaboración con el Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, utilizando un micro-haz externo de protones de 3 MeV, un portamuestras eléctrico y dos detectores de rayos X, uno para la determinación de elementos de número atómico



Figura 2. Mapa de la República Mexicana en el que se señalan los sitios que se mencionan: 1. Lagartero, Chiapas. 2. Monte Albán, Oaxaca. 3. Zinapécuaro/Ucareo, Michoacán. 4. Sierra Gorda de Querétaro y Guanajuato. 5. Estado de México. 6. Azcapotzalco.

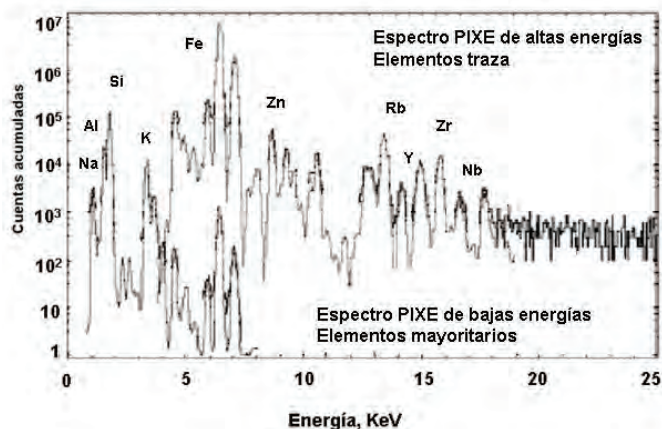


Figura 3. Espectros de rayos X típicos de una obsidiana irradiada con un flujo de protones provenientes de un acelerador de partículas.

$10 < Z < 27$ y otro para los de $Z > 26$. Los espectros de rayos X fueron procesados con el programa GUPIX.³ Luego, los datos de la composición química fueron procesados de acuerdo con el programa de análisis estadístico para un conjunto multivariante, escrito en lenguaje GAUSS.”

Los elementos analizados con PIXE fueron los siguientes: Na, Al, Si, K, Ca y Fe (en porcentajes); así como Mg, Cl, Ti, V, Mn, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr y Nb (en $\mu\text{g/g}$). Para el análisis estadístico se consideraron concentraciones elementales de treinta yacimientos, con datos obtenidos previamente mediante análisis por activación neutrónica, así como los datos de los yacimientos de Ucareo y Zinapécuaro (Michoacán) y de El Chayal (Guatemala), obtenidos mediante PIXE. Debido a que con activación neutrónica y PIXE no todos los elementos analizados son los mismos, para el análisis estadístico se consideraron las concentraciones de los elementos coincidentes: Na, Cl, K, Mn, Fe, Zn, Rb y Zr.

La composición de las obsidianas revela su lugar de origen

El diagrama de componentes principales (PC, por sus siglas en inglés) de la figura 4 (PC03 vs. PC01) incluye tanto las 20 muestras de obsidiana de Lagartero como los yacimientos con los que fueron estadísticamente similares. Los datos de CG1, UM1 y ZM1 fueron obtenidos con PIXE en la investigación que se describe, los de los demás fueron tomados de la bibliografía.^{5,6} Esta figura muestra una discriminación evidente entre las muestras de obsidiana de Lagartero, indicando tres orígenes: Ucareo-Zinapécuaro, y El Chayal (CG) y el volcán Ixtepeque (I), en Guatemala; el origen de algunas muestras no fue



Rosa Elena González, *Azul*, acrílico, 2013.

identificado. El Grupo Ucareo-Zinapécuaro es diferente de los otros dos, principalmente por su bajo contenido en magnesio, cloro, calcio, titanio y manganeso. Mientras que las principales diferencias entre los grupos Ixtepeque y El Chayal se encuentran en las concentraciones de hierro y circonio.

Lagartero se encuentra en una región básicamente calcárea, donde no se hallan yacimientos de obsidiana. El de El Chayal y el del volcán Ixtepeque se localizan, en línea recta, a 200 y 300 Km de Lagartero, respectivamente; por lo tanto, el hallazgo de obsidiana de esos orígenes en el sitio arqueológico se debe pro-

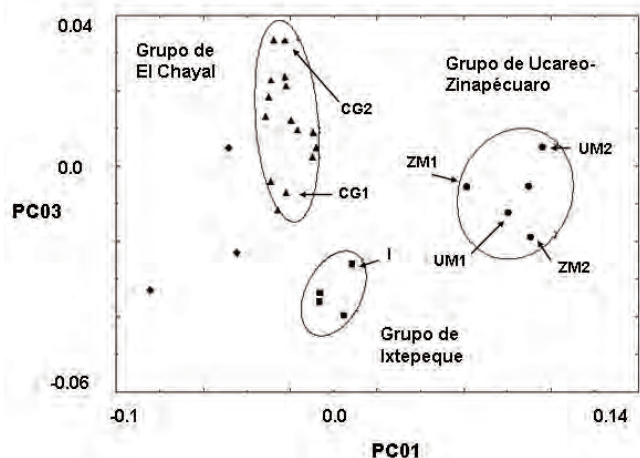


Figura 4. Diagrama de componentes principales. Triángulos: 13 muestras de Lagartero + CG1 y CG2 (El Chayal). Cuadrados: tres muestras de Lagartero + I (volcán Ixtepeque). Círculos: una muestra de Lagartero + UM1 y UM2 (Ucareo) + ZM1 y ZM2 (Zinapécuaro). Rombos: muestras de Lagartero de origen no identificado. Intervalo de confianza de las elipses: 0.85.

blemente a que eran los yacimientos más cercanos al sitio. El material llegaría en forma de núcleos, debido a los indicios encontrados en Lagartero sobre la producción local de artefactos, a través del comercio o del intercambio de mercaderías o servicios. El fragmento de navaja identificado como proveniente del yacimiento de Ucareo-Zinapécuaro, que se localiza a más 1100 Km de Lagartero, pudiera representar una evidencia de que existió una relación a larga distancia entre ambos pueblos, aunque en pequeña escala, o que estos materiales no llegaron directamente sino que pasaron por varias manos y a través de varios periodos cronológicos. Se supone, sin embargo, que el pueblo de Lagartero tuvo contacto con otros, tanto mayas como de otras regiones.

Cerámica ornamental teotihuacana

La cerámica es un material difícil de estudiar porque está constituida por el engobe, que es la parte superficial donde se aplicaban diversos materiales como pigmentos, micas y resinas para la decoración y la pasta, una mezcla de arcilla, agua y algunos otros aditivos, que se cocía en hornos. Las proporciones usadas para las mezclas, tanto de los engobes como de las pastas, son particulares de cada tipo cerámico o de cada ceramista, lo que puede contribuir a identificar su origen.

Entre las piezas que integran la Colección Pareyón, recuperadas por el arqueólogo del mismo nombre y actualmente resguardadas por el arqueólogo J.A. López Palacios, más de 250 se han identificado como típicas de Teotihuacan; en particular, 73 de ellas se han clasificado como la tapa y los ornamentos de un incensario tipo teatro.⁷ Este tipo de incensarios ha sido hallado tanto en Teotihuacan como en Azcapotzalco. Los ornamentos



Figura 5. Ornamentos del incensario de tipo teatro. Foto: R. López Valenzuela.

motivo del estudio carecían de contexto arqueológico y se escogieron para su estudio 13 de ellos, los más representativos y mejor preservados. La figura 5 muestra dichos ornamentos; de ellos se analizaron las pastas, los pigmentos y las micas, para después inferir el proceso de manufactura y el contexto arqueológico. En la figura 2 se señala la ubicación de los sitios aquí mencionados.



Rosa Elena González, *Sinfonía*, acrílico, 2012.

La cerámica es una mezcla de agua y arcilla que se cuece en un horno

Primero se removió el engobe de las pastas, recolectando los pigmentos por colores y los fragmentos de mica que hubieren. La composición elemental de las pastas se analizó mediante activación neutrónica (AAN).^{***}

Las irradiaciones neutrónicas se llevaron a cabo en el reactor nuclear TRIGA Mark III del Centro Nuclear de México del ININ y para el análisis cuantitativo se utilizó como referencia el denominado Soil-7 certificado por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA). La figura 6 muestra el espectro de radiación gamma típico de una cerámica, obtenido con este método. El tratamiento estadístico de los datos de concentración elemental se llevó a cabo con el programa de cómputo mencionado antes.⁴ Para el análisis mineralógico de las pastas

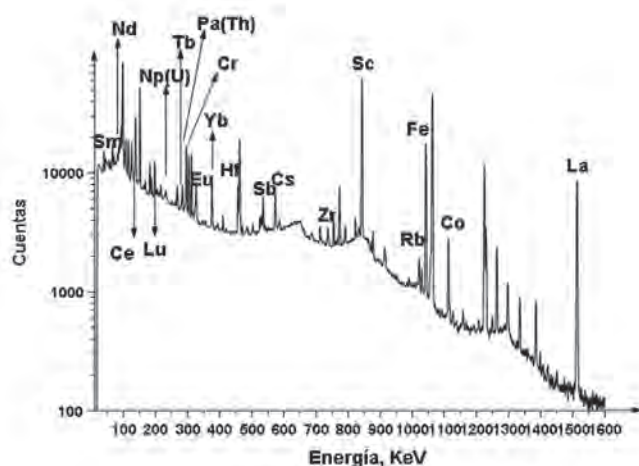


Figure 6. Espectro de rayos gamma típico de una cerámica irradiada con un flujo de neutrones térmicos provenientes de un reactor nuclear.

de cerámica se utilizó la difracción de rayos X;**** la morfología de los pigmentos se observó con un microscopio electrónico y la composición elemental fue analizada mediante espectroscopia de energía dispersa (EDAX).*****

Los elementos analizados en las pastas mediante AAN fueron los siguientes: Sc, Cr, Fe, Co, Rb, Cs, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Th y U; siendo el hierro el más abundante (entre 30 y 40 mg/g) y el lutecio el menos (entre 0.4 y 0.2 $\mu\text{g/g}$).

Las concentraciones de los elementos coincidentes (Sc, Cr, Fe, Co, Rb, La, Ce, Eu, Hf, Th) se compararon con datos de la bibliografía^{8,9} y así se obtuvo el diagrama de componentes principales (PC02 vs. PC01) que se muestra en la figura 7. Las

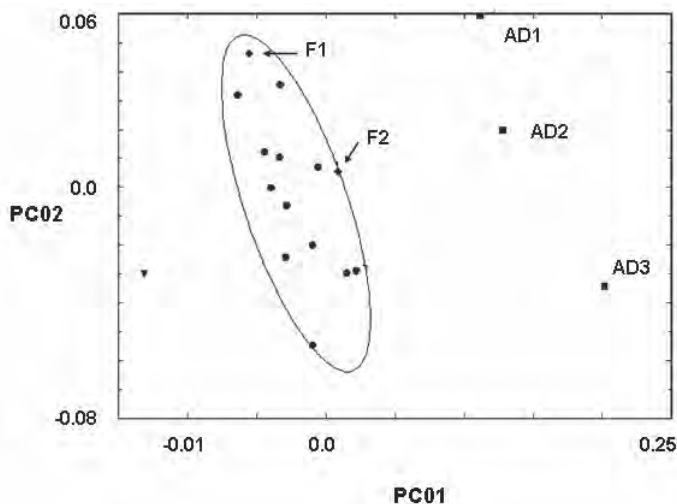


Figura 7. Diagrama de componentes principales de las pastas de cerámica de los ornamentos (círculos) de cerámica Anaranjado delgado de Teotihuacan (AD1-3) y de cerámica de San Miguel Ixtapan, Estado de México (F1-F2). Triángulo invertido: mezcla de cerámica y resina. Intervalo de confianza de la elipse: 0.9.



Rosa Elena González Cerón, *Las nubes y el volcán*, acrílico, 2012.

pastas de las cerámicas de los ornamentos formaron un grupo y sólo una muestra es diferente del resto, debido a que resultó ser una mezcla de cerámica y resina. Con respecto a otras pastas de cerámica, se hallaron diferencias significativas entre las piezas de la investigación que aquí se describe y las de la denominada Anaranjado delgado de Teotihuacan (AD), en la cual el contenido de Sc, Rb, La, Ce, Hf y Th es mayor. Sin embargo, dos piezas (F1 y F2) que fueron recuperadas en San Miguel Ixtapa, Estado de México⁹ y clasificados como foráneas, son química y estadísticamente idénticas a los ornamentos estudiados; lo que revela que la cerámica de Teotihuacan llegaba hasta el sitio de San Miguel Ixtapa.

La cerámica Anaranjado delgado es típica de Teotihuacan

Los minerales identificados con difracción de rayos X en las pastas de cerámica fueron cuarzo, feldespatos, anfíboles, óxidos, una arcilla (montmorillonita), una mica (margarita) y carbonatos, principalmente. Los dos primeros son las fases primarias en todos los casos. Esos resultados son similares a algunos reportados por otras investigaciones.

En varias micrografías de los pigmentos se identificaron exoesqueletos (figura 8) que fueron entomológicamente identificados como frústulas de algas diatomeas (dominio: Euka-

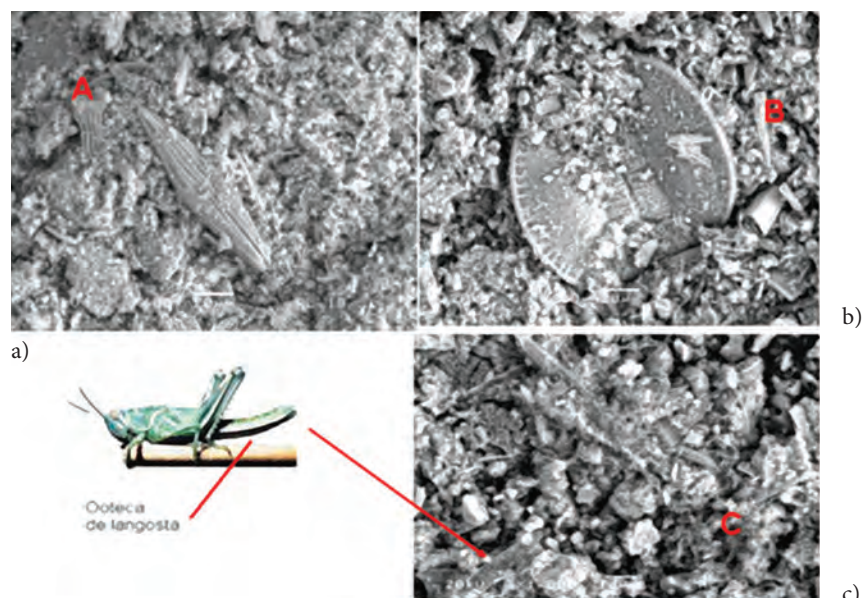


Figura 8. Microfotografías del pigmento blanco (600X) en las que se observa: a) y b) exoesqueletos identificados como frústulas de algas diatomeas, y c) ootecas probablemente de langosta.

riota, reino: Chromalveolata, phylum: Heterokontophyta, clase: Bacillariophyceae). Este material, conocido como tierra de diatomeas, se mezclaba con arcilla para la manufactura de cerámicas y de él existen reportados varios yacimientos en el centro de México. También en las micrografías se hallaron ootecas de insectos (figura 8), probablemente de langostas (Orthoptera: Acridoidea); varios géneros de langostas son muy comunes en México y algunos de ellos son comestibles.

Los elementos analizados mediante EDAX, tanto de la pasta de cerámica como de los pigmentos, corresponden a los de la montmorillonita (Na, Ca, Al, Mg, Si, O); mientras que cada pigmento contiene además algunos otros elementos, por ejemplo, el rojo: Hg, S, Fe y O. El cinabrio (HgS) fue muy utilizado en Teotihuacan y es probable que los alfareros lo adquirieran en la Sierra Gorda de Querétaro y Guanajuato; mientras que los óxidos de hierro (como hematita Fe_2O_3 y limonita $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) quizá se extraían de las arcillas locales. En el ama-

rillo fueron identificados también los elementos de la hematita y la limonita. El blanco contiene principalmente Ca y Ti, los cuales indican la presencia de carbonato de calcio (CaCO_3) y titanita (TiO_2), entre otras sustancias.

Con respecto a la mica que se halla sobre algunos de los ornamentos, ésta fue identificada mediante EDAX como biotita, tanto por los elementos encontrados como por las proporciones estequiométricas. Esa mica resultó idéntica a la proveniente de los yacimientos de Monte Albán, Oaxaca.

De acuerdo con el conjunto de resultados se concluye que los ornamentos estudiados fueron manufacturados con las mismas materias primas y en el mismo taller, muy probablemente en Teotihuacan, con arcilla de Tlacuiloya, un yacimiento aledaño. Debido al hallazgo de exoesqueletos y ootecas de langosta en las pastas, las temperaturas de cocción no debieron haber sido muy elevadas. El pigmento blanco y los ocre amarillo y rojo eran de origen local, mientras que el rojo de cina-



Rosa Elena González, *Universo*, acrílico, 2013.

brío venía de la Sierra Gorda. La mica provenía muy probablemente de la región zapoteca de Monte Albán.

Los ornamentos estudiados carecían de contexto histórico y se hallaban en un almacén arqueológico, junto con otros materiales descubiertos por E. Pareyón, por lo tanto, considerando la información y los datos arqueológicos recabados durante el curso de la investigación descrita aquí, se presenta en seguida una reconstrucción hipotética de la historia de estos ornamentos. Las piezas fueron partes de un incensario de tipo teatro, que bien pudo haber sido manufacturado en un taller cercano

Los incensarios se utilizaban como ofrendas mortuorias

a Teotihuacan (en donde se ha localizado el área que fuera de talleres), con materiales locales e importados (tanto de la Sierra Gorda como de Monte Albán), por lo que su costo debió ser elevado. Durante la fase Xolalpan (450-650 d.C), una familia de Teotihuacan residente en Azcapotzalco y con suficiente poder económico debió adquirir el incensario para utilizarlo como parte de la ofrenda en el entierro de un miembro de la familia. En los años sesenta del siglo pasado, E. Pareyón exploró el área de Azcapotzalco y probablemente allí, bajo las ruinas de un edificio, encontró una tumba con su ofrenda, de la cual formaba parte el incensario tipo teatro.



Rosa Elena González, *Sinfonía*, acrílico, 2012.



Rosa Elena González, *Mi alma sueña*, acrílico, 2013.

Conclusión

Las técnicas analíticas y en particular PIXE y AAN contribuyen de manera notable a determinar cuantitativamente las composiciones químicas de diversos materiales, en este caso de aquellos que provienen de civilizaciones pasadas; así, se demuestra una vez más que mediante los análisis multielementales y estadísticos es posible la diferenciación y clasificación de materiales arqueológicos de acuerdo con su origen. El estudio de las cerámicas es evidentemente más complejo que el de las obsidianas, ya las que primeras requieren el estudio tanto de las pastas como de los recubrimientos y pigmentos. Sin embargo, la identificación del origen de ambos tipos de muestras necesita el análisis de yacimientos de diversos materiales, ya sean cercanos o lejanos al sitio de estudio. Todos estos estudios contribuyen a un mejor conocimiento de las civilizaciones que nos precedieron en lo que hoy es la República Mexicana y que forman parte de nuestro patrimonio cultural.

Bibliografía

- ¹ D. Tenorio, M. Jiménez-Reyes, *Estudios arqueométricos del patrimonio cultural mexicano*, cap. 1, “Estudios de cerámicas y obsidianas arqueológicas mediante técnicas nucleares de análisis”, Saarbrücken, Editorial Académica Española, 2012.
- ² S. Rivero-Torres, T. Calligaro, D. Tenorio, M. Jiménez-Reyes, “Characterization of Archaeological Obsidians from Lagartero, Chiapas, Mexico, by PIXE”, *Journal of Archaeological Science*, **35** (2008), 3168-3171.

³ J.A. Maxwell, W.J. Teesdale, T.L. Campbell, "The GUPIX PIXE Software Package", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B95** (1995), 407-421.

⁴ H. Neff, "GAUSS Language Routines for Statistical Analysis of Multivariate Archaeometric Data", programa disponible en el sitio web de MURR: (<http://archaeometry.missouri.edu>) (2008).

⁵ R.H. Cobean, J.R. Vogt, M.D. Glascock, T.L. Stocker, "High-Precision Characterization of Major Meso-American Obsidian Sources and Further Analysis of Artifacts from San Lorenzo Tenochtitlan, Mexico", *Latin American Antiquity*, **2** (1991), 69-91.

⁶ R.H. Cobean, *A World of Obsidian: The Mining and Trade of Volcanic Glass in Ancient Mesoamerica*, México, INAH/ Pittsburgh University Press, 2002.

⁷ R. López Valenzuela, J.A. López Palacios, M. Jiménez-Reyes, G. Cataño, D. Tenorio, "Characterization of Ceramic Ornaments of a Theatre-like Incense Burner", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **283** (2010), 675-681.

⁸ R. Abascal, "Análisis por activación de neutrones: Una aportación para la arqueología moderna", tesis de maestría, México, ENAH, 1974.

⁹ D. Tenorio, M.G. Almazán-Torres, F. Monroy-Guzmán, N.L. Rodríguez-García, L.C. Longoria, "Characterization of Ceramics from the Archaeological Site of San Miguel Ixtapan, Mexico State, Mexico, Using NAA, SEM, XRD and PIXE Techniques", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **266** (2005), 471-480.

* El método PIXE permite el análisis químico multielemental cualitativo y cuantitativo de un material y se basa en lo siguiente: los protones generados en un acelerador de partículas pueden producir choques elásticos con un electrón de las capas internas del átomo, lo que origina la formación de lagunas electrónicas y su llenado. Entre los procesos que acompañan a la liberación de energía de ese llenado se encuentra la emisión de rayos X.

** El análisis estadístico da origen a inferencias o conclusiones válidas y, con base en ellas, a la toma de decisiones. Las técnicas exploratorias multivariantes, en particular, permiten establecer diferencias entre grupos a partir de un conjunto de datos, porque toman en cuenta la similitud que guardan desde el punto de vista estadístico. Entre estas técnicas estadísticas se encuentran los diagramas de componentes principales. Para los cálculos que aquí se describen, los conjuntos de datos incluyeron las concentraciones elementales, como variables los elementos y como casos, las muestras de obsidiana. El programa de cómputo mencionado⁴ calcula, para cada caso, los parámetros denominados componentes principales, tantos componentes principales como variables se hayan incluido. Ya sobre los diagramas de componentes principales y considerando las distancias

euclidianas entre los puntos trazados, así como un intervalo de confianza establecido, es posible identificar las similitudes y diferencias entre las muestras, así como trazar las elipses que agrupan cada conjunto de casos.

*** Este método se basa en la irradiación de un material en un reactor nuclear; los neutrones térmicos interactúan con los núcleos de los elementos químicos del material, que pueden ser capturados. El núcleo queda excitado, puede perder energía mediante la emisión inmediata de radiación gamma muy energética y quedar radiactivo; ya fuera del reactor nuclear es posible detectar esa radiactividad con un espectrómetro gamma.

**** La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen cuando interacciona un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina; este fenómeno permite identificar las fases cristalinas de un material, ya que todos los sólidos cristalinos poseen un difractograma característico.

***** En un microscopio electrónico, cuando un material es bombardeado con electrones, se emiten rayos X. Al adaptar un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X, se puede obtener un perfil de intensidades, que permite realizar análisis cualitativos y cuantitativos en determinados puntos de la superficie del material.

^amelania.jimenez@inin.gob.mx

^bdolores.tenorio@inin.gob.mx



Rosa Elena González, *Vida*, acrílico, 2013.

¿Te imaginas que un material plástico conduzca la electricidad?

Cuando pensamos en materiales conductores de la electricidad, lo más común es pensar en metales, no en polímeros sintéticos, como los plásticos, a los que tradicionalmente se les conoce como materiales aislantes. Sin embargo, en la década de los setenta, un científico japonés, Hideki Shirakawa, hizo un descubrimiento sorprendente: debido a un error en la técnica de síntesis encontró que una película de un polímero conocido desde los años cincuenta como un sólido negro, infundible, insoluble e intratable, se transformó en un material con brillo metálico, pero no conductor de la electricidad. Se trataba del poliacetileno, un polímero muy sencillo que consiste en una cadena de átomos de carbono unidos mediante dobles enlaces alternados que puede presentarse en conformaciones *cis* o *trans*, manifestando diferentes propiedades eléctricas. Como dato curioso, se dice que el descubrimiento del poliacetileno conductor es un ejemplo del fenómeno conocido como serendipia (conocimiento que llega por casualidad), debido a que para la síntesis del polímero, al hacer reaccionar acetileno y un catalizador de Ziegler-Natta un alumno del doctor Shirakawa empleó una concentración de catalizador mil veces su-

perior a la planeada para el experimento, con lo que se formó una película de color plateado que se depositó en el fondo del recipiente. Esta situación de ninguna manera debe interpretarse como falta de mérito para el grupo de investigación, que rápidamente identificó que el brillo metálico era un indicio del cambio en las propiedades electrónicas del polímero. Esto sucedió en 1975, Shirakawa se puso en contacto con el químico Alan MacDiarmid y con el físico Alan J. Heeger, que en 1977 encontraron que el polímero, al ser tratado con vapores de halógeno, se oxidaba paulatinamente y su conductividad eléctrica aumentaba drásticamente hasta alcanzar los valores correspondientes a los semiconductores inorgánicos. Su conductividad eléctrica aumentaba unos siete órdenes de magnitud. ¡Habían descubierto un polímero semiconductor!

Puede imaginarse el lector el mundo de posibilidades que representa este hallazgo científico. El trabajo de estos hombres de ciencia representó el punto de partida de la revolución de los polímeros conductores. En el año 2000 los tres investigadores fueron galardonados con el Premio Nobel de Química debido al descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores. Dada la relevancia de su trabajo, en esta ocasión



Castillo Uwajima, Japón.

LOS FORJADORES DE LA CIENCIA: HIDESHI SHIRAKAWA

presentamos algunos datos tomados de la autobiografía del químico Hideshi Shirakawa.

Durante diez años, a partir del tercer grado de educación básica y hasta terminar el equivalente a la escuela preparatoria, Hideshi Shirakawa vivió en una pequeña ciudad llamada Takahama, en Japón. Rodeado de belleza natural, con entusiasmo pasaba sus días coleccionando insectos y plantas y construyendo radios. Fue en esta época en la que su afinidad por la ciencia despertó y fue creciendo. Siendo adulto recordaba que durante la secundaria había escrito una composición en la que hablaba de sus planes para el futuro. En ese texto el joven Hideshi hablaba de su deseo de ser científico y de realizar investigación sobre plásticos útiles para las personas. Lamentablemente el escrito se había perdido debido a las continuas mudanzas que su familia había tenido que realizar. Ya adulto, Hideshi lamentaba mucho no poder releer ese texto escrito a tan temprana edad. Cuál sería su sorpresa cuando después de cuarenta y cinco años, el escrito original, compilado desde aquella época en una colección conmemorativa, apareció publicado en todos los periódicos japoneses un día después de ser anunciada la decisión de la Real Academia Sueca de Ciencias de otorgarle a él y a sus dos amigos el Premio Nobel de Química del año 2000. Él comenta haberse sentido “profundamente impresionado del gran poder del Premio Nobel”.

Nació en Tokio en agosto de 1936, siendo el tercer hijo del médico Hatsutarou y de Fuyuno, hija del sacerdote principal de un templo budista. Tuvo dos hermanos y dos hermanas. Debido al trabajo de su padre la familia se mudó en repetidas ocasiones hasta establecerse en la tierra de su madre en 1944, durante una época de mucha confusión al final de la Segunda Guerra Mundial.

Siempre quiso dedicarse a la investigación sobre plásticos

Inició sus estudios superiores en 1957 en el Instituto de Tecnología de Tokio. En 1966 obtuvo el grado de doctor en ingeniería. El mismo año contrajo nupcias con Chiyoko Shibuya, con quien tuvo dos hijos: Chihiro y Yasuki.

Antes de decidir qué carrera seguir, estuvo interesado en tres áreas diferentes: la química de polímeros, la horticultura y la electrónica. Había decidido elegir química de polímeros sólo si aprobaba el examen de admisión en el Instituto de Tecnología de Tokio. Sus estudios se orientaron al área de la química aplicada. Para realizar su tesis aspiraba a trabajar en un labora-



Vista aérea de Tokio.

torio de síntesis, pero debido a la gran cantidad de aspirantes para ingresar en ese laboratorio, tuvo que elegir otro, dedicado a la física de polímeros. En un principio él se mostraba renuente al trabajo en ese campo, sin embargo, lo que ahí realizó fue de suma importancia cuando finalmente consiguió trabajar en el área de la síntesis de polímeros y para el desarrollo posterior de su estudio sobre el poliacetileno.

Después de recibir el grado de doctor en 1966, inició su trabajo sobre poliacetileno, cuyo propósito inicial era el estudio del mecanismo de polimerización usando la catálisis de Ziegler-Natta. Fue en 1967, después del imprevisible fracaso experimental, cuando comenzó el estudio de las películas de poliacetileno.

Al buscar la razón de la falla experimental que dio origen a la película de poliacetileno, Shirakawa investigó diferentes condiciones de polimerización una y otra vez. Finalmente, descubrió que el motivo de la formación de la película en lugar del polvo era la concentración de catalizador utilizada. En apariencia, se aceleró la velocidad de reacción de polimerización unas mil veces. En términos generales, lo que sucedió fue que tan pronto como el gas acetileno fue puesto en el catalizador, la reacción ocurrió tan rápidamente que el gas se polimerizó en la superficie del catalizador formando una película. Además, como el poliacetileno es insoluble en cualquier disolvente, este también pudo ser un factor que contribuyó a la formación de la película. Al observar la película en un microscopio electrónico de transmisión se observa que está compuesta de largas y enre-

LOS FORJADORES DE LA CIENCIA: HIDESHI SHIRAKAWA

dadas microfibras de poliacetileno. Cuando el doctor Shirakawa mostró esta película plateada y brillante al profesor Alan G. MacDiarmid, éste lo invitó a trabajar con él en la Universidad de Pensilvania, en septiembre de 1976, en conjunto con el profesor Alan J. Heeger. El 23 de noviembre de 1976 el doctor C.K. Chiang, posdoctorante del doctor Heeger, midió la conductividad de la película añadiendo bromo. En el momento exacto de agregar el bromo, la conductividad aumentó tan rápidamente que no fue posible hacer la lectura con el electrómetro. En realidad, la conductividad fue diez millones de veces más alta que antes de añadir el bromo. Esa fue la primera ocasión en la que se observó el efecto del dopaje químico y el inicio de una nueva era en el estudio de las propiedades eléctricas de los polímeros sintéticos.

Fue el primero en observar el efecto del dopaje químico en polímeros

Después de regresar a Japón, el doctor Shirakawa enfocó sus esfuerzos en explicar el fenómeno del dopaje químico. En colaboración con muchos investigadores, se analizaron diferentes espectros de poliacetileno dopado: infrarrojo, efecto Mössbauer, Raman, absorción uv-visible y EXAFS. Como resultado, encontraron que la emergente conductividad eléctrica del poliacetileno dopado se debía a la formación de carbocationes o solitones positivamente cargados asociados con electrones p retirados de poliacetileno por el agente dopante (yodo en el caso de este experimento).

En noviembre de 1979, Shirakawa se mudó del Instituto de



Bosque de bambúes.

Tecnología de Tokio al Instituto de Ciencia de Materiales de la Universidad de Tsukuba como profesor asociado. En octubre de 1982, fue promovido a profesor y siguió trabajando con el poliacetileno y con otros polímeros conductores. Desde su retiro de la Universidad de Tsukuba a finales del año 2000 se mantuvo alejado de la investigación científica y de otras actividades educativas.

Después de leer esto a mí me quedan dos preguntas sin responder: ¿qué habrá sido de aquel que, por equivocación, sintetizó la primera película de poliacetileno? ¿Por qué no forma parte protagónica en esta historia?



Vista de Tokio.

Morgan Advanced Materials fabrica aislantes cerámicos para bujías de ignición para calderas industriales de aceite y gas

Morgan Advanced Materials ha anunciado una nueva capacidad para fabricar aislantes cerámicos para bujías de ignición para calderas industriales de aceite y gas. Estos aislantes también pueden ser utilizados para una variedad de otras aplicaciones industriales, como fusibles, resistencias eléctricas de precisión y calentadores eléctricos de cartucho.

Morgan ofrece varias formulaciones y combinaciones de material a medida que son adecuadas para voltajes manejados en bujías de ignición industriales, incluyendo alúmina y esteatita esmaltadas y no esmaltadas. Pueden ser fabricadas con dimensiones exteriores que oscilan de 1,27 mm a 95 mm, y dimensiones interiores tan pequeñas como 0,5 mm.

“Nuestros exclusivos métodos de producción permiten diámetros pequeños con tolerancias extremadamente ajustadas, incluso con barras y tubos sin necesidad de maquinado secundario, dice Gary Caprio, de Morgan Advanced Materials. “Nuestras significativas innovaciones convierten a estos aislantes en ideales para su uso en bujías de ignición más pequeñas diseñadas para productos finales compactos y que ahorran espacio, incluyendo hornos pequeños, hornillas e incluso parrillas y hornos de cocina”.

Los encendedores están disponibles en longitudes de hasta 300 mm, y todas las piezas pueden fabricarse con agujeros taladrados con ranurado interno. La compañía también ofrece capacidades automatizadas de esmaltado de alto volumen, *fresa de tambor* y prensa para taladrar, junto con una gran extrusora con capacidad de mas de 200 kg de capacidad y permitiendo fabricar barras con dimensiones exteriores de hasta 38 mm y tubos con dimensiones exteriores de hasta 63 mm.

Además de un amplio rango de opciones de tamaño, las capacidades de fabricación automatizada de Morgan y las habilidades de procesamiento dentro de la propia empresa aceleran el ritmo de producción, que da como resultando tiempos de elaboración más cortos para esta nueva línea de productos.

Para más información sobre Morgan Advanced Materials, visite www.morganadvancedmaterials.com

Para mayor información, por favor contacte a:

Kristin Nugent, 617-367-0100 x148

Kristin.nugent@mgr1.com

Scott Bentley, +44 (0)1299 827000

scott.bentley@morganplc.com



INTERNATIONAL CONFERENCE ON POLYMERS AND ADVANCED MATERIALS OCTOBER 13-17, 2013



* Functional Polymers

* Functional Organic Materials

* Inorganic and Hybrid Materials

* Organometallic Chemistry and Catalysis

* Bioinorganic and Coordination Chemistry

* Poster Session

Contact:

Prof. Ernesto Rivera Garcia

Institute of Research in Materials, UNAM

Telephone: +52(55)5622-4733

+52(55)5622-4608

Fax: +52(55)5616-1201

E-mail: polymat@iim.unam.mx

Las Brisas

HUATULCO

SILQCOM 2013

**LATINOAMERICAN SYMPOSIUM ON
COORDINATION AND ORGANOMETALLIC
CHEMISTRY**

