

## Tratamiento de aguas grises: alternativas técnicas y económicas

**Materiales poliméricos microporosos:  
nuevas expectativas**

**Superconductividad  
y magnetismo**

**La exploración de arquitecturas  
moleculares exóticas**

## Maniqués y materia

**suave:** imitando el tejido  
biológico

**Polymat, un Congreso Internacional  
novedoso sobre Ciencia de Materiales**

**Cien preguntas y cien  
respuestas sobre materiales**





**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES  
EN MATERIALES**

# PUERTAS ABIERTAS



## Adéntrate en la Ciencia e Ingeniería de Materiales

**Viernes 7 de octubre de 2011**

De 10:00 a 17:00 h

**Registro a partir de las 9:00 h**

**Pre-registro en línea:**

<http://www.iim.unam.mx/paiim>

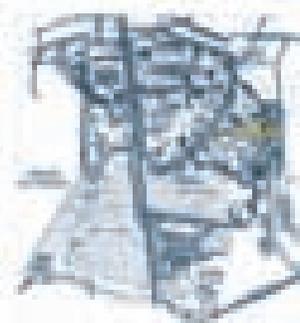


**¡¡Rally!!**

**(a las 13 hrs)**

**¡Habrá premios!**

¿Cómo llegar?  
Parada Pumasbun  
+ Facultad de Ciencias  
+ Posgrado de Ingeniería  
+ Circuito de la Inv. Cient.



**Demostraciones**

**Visitas a Laboratorios**

**Sesión de Carteles**



Ciencia y Tecnología  
para impulsar la Ciudad



Informes: [www.iim.unam.mx](http://www.iim.unam.mx)  
Coordinador de Formación de Recursos Humanos  
[alfonso.garcia@iim.unam.mx](mailto:alfonso.garcia@iim.unam.mx)

Tel. 5628-4200



# INTERNATIONAL CONFERENCE ON POLYMERS AND ADVANCED MATERIALS

- \* New Trends in Functional Polymers
- \* New Trends in Functional Organic Materials
- \* New Trends in Inorganic and Hybrid Materials
- \* New Trends in Rheology
- \* Advanced Metallic Materials and Processes
- \* Poster Session

HUATULCO  
Hotel Las Brisas



Contact:  
Prof. Ernesto Rivera Garcia  
Institute of Research in Materials, UNAM  
Telephone: +52(55)5622-4733  
Fax: +52(55)5616-1201  
E-mail: [polymat@iim.unam.mx](mailto:polymat@iim.unam.mx)

[www.iim.unam.mx/polymat](http://www.iim.unam.mx/polymat)

No te preocupes



Seguimos trabajando



La Calidad, Nuestro Compromiso.  
Nuestro objetivo, el Medio Ambiente.



### La marca más avanzada en sistemas de conducción

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

#### Distribuidores Corporativos y Planta Base

Carretera Vía de Santa  
Km. 5-500 C.P. 86079  
Sta. Catarina Nuevo León, México

#### Planta Centro

Calle Parque No. 19,  
Parque Industrial Jilotepec,  
Jilotepec, Edo. de México

#### Planta Pacific Norte

Calle 2, Carretera México 19,  
Km. 177-900  
Ran. Cortinas, Guáncama, Sonora

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](http://www.adsmexicana.com)

# PRESENTACIÓN

Las actividades que se desarrollan en la ciencia de materiales son muy variadas y cada vez se realizan más acciones interdisciplinarias en las que se involucran especialistas con distintas capacidades con un objetivo común. En muchos casos los esfuerzos se centran en desarrollar materiales con aplicaciones prácticas, pero para lograrlo es necesario entender los aspectos fundamentales que hacen que un material sea útil. El desarrollo de la investigación básica sobre las propiedades de los materiales proporciona los conocimientos fundamentales que permiten identificar su utilidad y lleva finalmente a establecer las bases para el empleo de estos materiales en aplicaciones específicas.

En este número de **Materiales Avanzados** se presentan artículos que cubren aspectos básicos de materiales superconductores y polímeros con estructuras exóticas y con microporos. Estos materiales se han estudiado exhaustivamente, sin embargo todavía existen aspectos fundamentales por entender que permitirán ampliar sus aplicaciones en el futuro. Este enlace entre el entendimiento de las propiedades elementales de un material y su aplicación en actividades de investigación aplicada puede verse de manera clara en los demás artículos contenidos en este número. La elección de los materiales empleados para tratamientos de purificación de agua y las membranas zeolíticas son dos ejemplos en los que las propiedades fisicoquímicas son fundamentales para su uso en la protección del medio ambiente. Asimismo, la combinación adecuada de nanopartículas y materiales poliméricos permite desarrollar modelos “fantasmas”, con propiedades ópticas similares a las del tejido humano, que son de gran utilidad para evaluar técnicas de detección temprana de cáncer.

**Materiales Avanzados** se elabora gracias a la participación de todos los miembros del Comité Editorial, y algunos de ellos ya han realizado esta tarea durante un largo periodo. En este número despedimos y damos las gracias por su valiosa participación en el Comité a Juan Hernández Cordero y, muy especialmente, a Enrique Sansores y a Ana Martínez, ambos fundadores de la revista. Damos también la bienvenida a Francisco Morales y a Ernesto Rivera, quienes se integran al Comité Editorial a partir de este número. Gracias a todos por su valiosa participación.

# 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 8,000 caracteres (contando espacios), que ocuparán cuatro páginas de la revista.
- Artículos largos, con un máximo de 20,000 caracteres (contando espacios) que aparecerán en 10 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 mandarían 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 siguiendo 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 y en archivos eps o tiff.

## Información adicional:

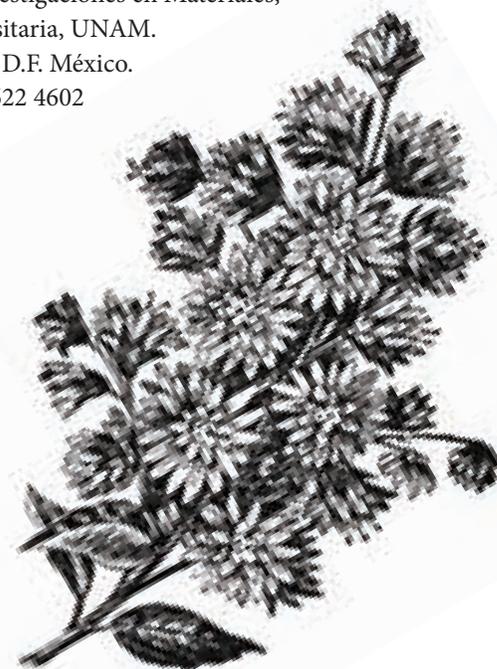
Editor responsable de Materiales Avanzados:

Juan Hernández Cordero

Instituto de Investigaciones en Materiales,  
Ciudad Universitaria, UNAM.

04510, México, D.F. México.

Tel. +52 (55) 5622 4602



# CONTENIDO



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

**Ricardo Vera Graziano**  
Director del Instituto de Investigaciones en Materiales

Editor Responsable  
Juan Hernández Cordero

*Comité Editorial*  
Patricia Guadarrama  
Enrique Lima  
Francisco Morales Leal  
Ernesto Rivera  
Gabriel Torres

*Producción*  
Editorial Terracota, S.A. de C.V.  
Edición: Pilar Tapia  
Diseño: Rocío Mireles  
Formación: Mayra Alvarado  
Ilustraciones: Rodrigo Ramírez Sánchez

**Materiales Avanzados** es una publicación semestral de 1,500 ejemplares editada por el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México. Circula de manera controlada y gratuita, mediante suscripciones autorizadas por el Comité Editorial, entre la comunidad científica nacional e internacional. Los editores autorizan la reproducción de los artículos que se publican en **Materiales Avanzados** siempre y cuando se cite la fuente.

ISSN 1665-7071

Certificado de reserva de derechos al uso exclusivo del título Núm. 04-2003-041612533600-102. Certificado de Licitud de Título 12619 y Certificado de Licitud de Contenido 10191. Impresa en los talleres de [FAVOR DE COLOCAR NOMBRE Y DIRECCIÓN], México, D.F.

Agradecemos a los artistas plásticos cuyas obras se reproducen en estas páginas su valiosa colaboración.

Impreso en México

- 1 Presentación
- 2 Instrucciones para los autores
- 4 Noticias
- 8 Cien preguntas y cien respuestas sobre materiales  
*Ana Martínez*
- 9 Materiales poliméricos microporosos: nuevas expectativas  
*María del Carmen G. Hernández, M.T. Guzmán-Gutiérrez, M.G. Zolotukhin y F.A. Ruiz-Treviño*
- 19 Polymat, un Congreso Internacional novedoso sobre Ciencia de Materiales  
*Ernesto Rivera*
- 20 Maniqués y materia suave: imitando el tejido biológico  
*Rosa M. Quispe Siccha, Crescencio García Segundo, Juan D. Ramírez Martínez, Gerardo Gutiérrez Juárez, Bartolomé Reyes Ramírez y Fernando Arámbula Cosío*
- 26 Superconductividad y magnetismo  
*Francisco Morales Leal*
- 32 Tratamiento de aguas grises: alternativas técnicas y económicas  
*Mariana García Vera y Jesús Gracia Fadrique*
- 41 La exploración de arquitecturas moleculares exóticas  
*Patricia Guadarrama y Serguei Fomine*



## Celdas solares que imitan las hojas de los vegetales

Científicos de la Universidad de Carolina del Norte han demostrado la factibilidad de hacer celdas solares que imiten los procesos activados por luz en las hojas de las plantas naturales. Estas "hojas artificiales" son dispositivos fotovoltaicos solares basados en un gel acuoso al que se le añaden moléculas sensibles a la luz y electrodos recubiertos con nanotubos de carbono o grafito. Cuando la luz solar estimula las moléculas, se produce electricidad, en forma similar a la que generan las moléculas vegetales al sintetizar los azúcares cuando son iluminadas. A pesar de que estos dispositivos tienen aún una eficiencia baja, el concepto de desarrollar dispositivos flexibles inspirados en la naturaleza para generar electricidad representa una alternativa futura para tecnologías actuales (*Journal of Mater. Chem.* 21, 2011).

## Modificaciones nanométricas antibacteriales

Mediante la modificación nanométrica de la superficie de los materiales utilizados para implantes, se ha logrado generar superficies que se parecen a los contornos de la piel natural. Esto ha permitido demostrar que es posible evitar la colonización de bacterias entre una prótesis de titanio y el tejido óseo, produciendo en la superficie del implante una cubierta de células de piel. Científicos de la Universidad de Brown han desarrollado un proceso para atraer las células a la superficie del material, que se basa en limar la superficie de la prótesis de titanio y después someterla a un ataque electrolítico con ácido fluorhídrico para crear estructuras nanotubulares perpendiculares a la superficie. Estas superficies tubulares son colonizadas rápidamente por las células de piel y, con el tiempo, construyen un "sello" natural contra invasiones bacterianas. Otra parte clave desarrollada por el grupo para estos experimentos es una cadena molecular que permite cubrir la superficie implantada con proteínas de crecimiento que ace-



leran la generación de piel. Los resultados de las pruebas de laboratorio han mostrado que es posible duplicar la densidad de las células de piel en las prótesis con este tratamiento (*Journal of Biomed. Materials Res. Part A*, 97A, 2011).



## Polímeros termoeléctricos

Uno de los medios para obtener energía eléctrica es la termoelectricidad. La generación de energía por este medio es una de las soluciones parciales al problema energético que ya está presente en el mundo. La termoelectricidad depende de tres características físicas: la conductividad eléctrica ( $\sigma$ ), la conductividad térmica ( $\kappa$ ) y el coeficiente Seebeck ( $S$ ). Para tener un material termoeléctrico con posibilidades de aplicación se requiere una conductividad eléctrica alta, una conductividad térmica baja y un coeficiente Seebeck grande. Como se sabe,  $S$  tiene que ver con la diferencia de potencial producida por un gradiente de temperatura. La figura de mérito,  $ZT=(S^2\sigma)T/\kappa$ , indica la eficiencia termoeléctrica del material. Actualmente, las aleaciones basadas  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  son los materiales termoeléctricos con los que se realizan aplicaciones, y su figura de mérito es cercana a 1. Materiales con una figura de mérito mayor se consideran adecuados para aplicaciones. Los polímeros conductores



presentan una conductividad térmica baja y sus características mecánicas permiten pensar en aplicaciones de área grande y flexible. Bubnova y sus colaboradores lograron obtener una figura de mérito de 0.25 en poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-tosylate (PEDOT-Tos). Aunque la figura de mérito es baja para pensar en aplicaciones prácticas, pone en perspectiva a los polímeros conductores como otra posibilidad de obtener materiales termoeléctricos (*Nature Materials* 10, 429, 2011).

### Ferromagnetismo entonado por cargas

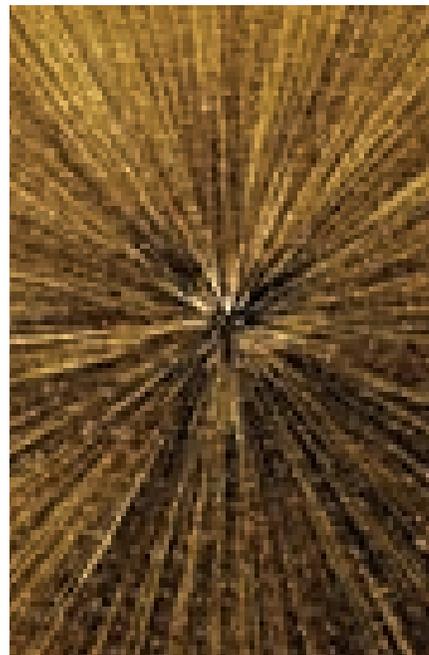
La conductividad eléctrica en un semiconductor puede controlarse mediante un campo eléctrico cuando forma parte de un transistor por efecto de campo (*Field Effect Transistor*, FET). El campo eléctrico aplicado cambia el número de portadores que fluyen en el dispositivo, de hecho el campo eléctrico puede “encender o apagar” la corriente de portadores. Una variación de esta técnica, denominada EDLT (*Electric Double Layer Transistor*) permite modificar las caracte-



rísticas magnéticas de un material. Esto fue demostrado en un EDLT preparado con una película de  $Ti_{0.9}Co_{0.1}O_2$  y un electrolito líquido, de tal forma que puede aplicarse una diferencia de potencial entre los electrodos que están en contacto con el compuesto y el electrolito. Este compuesto es paramagnético a temperatura ambiente y permanece en este estado mientras el voltaje entre electrodos es cero. Al aplicar un voltaje se produce una acumulación de carga en la superficie de la película y, como consecuencia, se induce una orientación preferencial de los momentos magnéticos del Co, lo que produce el estado ferromagnético. Este tipo de dispositivo representa una nueva posibilidad para almacenaje de información mediante el control del ferromagnetismo a través del campo eléctrico (*Science* 332, 1065, 2011).

### El antiláser y la absorción óptica perfecta

Antes de un año de que sugiriera la posibilidad de desarrollar un absorbedor de luz perfecto, científicos de la Universidad de Yale han demostrado un sistema fotónico capaz de extinguir longitudes de onda específicas de luz. La manera más simple de explicar este sistema es considerar que realiza la función opuesta a la de un láser y por esta razón se denomina “antiláser”. Los sistemas láser convencionales pueden generar haces de luz intensos mediante la emisión estimulada de fotones. Los fotones emitidos tienen la misma longitud de onda y mantienen la misma fase, generándose así un proceso de amplificación que produce un haz de luz brillante y coherente. El antiláser hace exactamente lo opuesto: absorbe por completo longitudes específicas de la luz que entra. Este absorbedor coherente perfecto fue demostrado con el empleo de un resonador construido con dos espejos paralelos que contienen una oblea de silicio. Al iluminar el resonador por ambos



extremos y ajustar las condiciones de iluminación, la luz fue totalmente absorbida por el silicio y la energía se convirtió en calor o en corriente eléctrica. La absorción óptica lograda en estos experimentos fue de 99.4%, aunque en teoría se predice que podría alcanzar 99.999% de absorción. Este efecto es además conmutable, es decir, se puede “encender” o “apagar” mediante el ajuste de las condiciones de iluminación. Las aplicaciones para este tipo de sistemas aún no están bien definidas, aunque se especula que podrían ser útiles para desarrollar *switches* en circuitos integrados totalmente ópticos. En este sentido, al igual que su contraparte, el antiláser es una “nueva solución en busca de problemas” (*Science* 331, 2011).

### Catálisis heterogénea en tándem

Un nuevo tipo de catalizadores en capas propone una manera novedosa de realizar varias etapas de reacciones multicatalizadas. Con este tipo de catalizadores se busca que los procesos industriales sean más eficientes

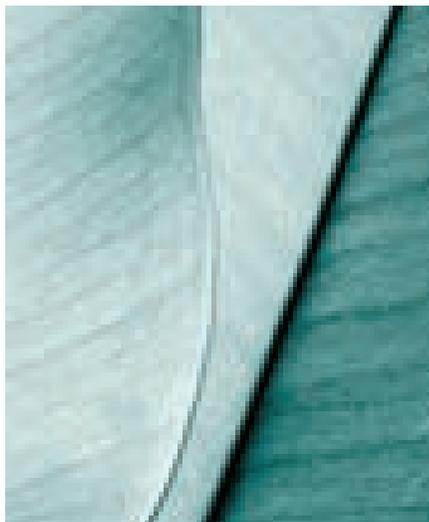
y amigables con el medio ambiente. En este sentido, Gabor A. Somorjai y sus colegas de la Universidad de Berkeley diseñaron catalizadores de nanocristales que constan de dos catalizadores apilados uno encima del otro. Ellos demuestran que el material en capas puede catalizar el proceso de varias etapas en la producción de propanal a partir de metanol y etileno. Los nuevos materiales se diseñaron tomando en cuenta que a menudo los catalizadores, para incrementar su superficie, se componen de metales dispersos en óxidos metálicos. Sin embargo, la interface entre un metal y un óxido de metal también es clave para la actividad catalítica. Así, los científicos aprovecharon el poder catalizador de estas interfaces lo que, aunado a los avances en las técnicas de montaje de nanoestructuras, condujo a la síntesis de los nuevos catalizadores multicapas. Para construir su catalizador heterogéneo en tándem se depositaron monocapas de nanocubos de platino en la parte superior de una base de sílice, luego se agregó una monocapa de óxido de nanocubos de óxido de cerio. La interface entre  $\text{CeO}_2$  y Pt catalizó la descomposición de metanol a  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$ . Por otra parte, la interface de Pt- $\text{SiO}_2$  catalizó la reacción de  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$  con etileno para formar propanal. Esta reac-



ción produce propanal incluso más rápido que el método tradicional, que introduce como materia prima  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$  y usa un catalizador Pt- $\text{SiO}_2$ . El catalizador multifuncional  $\text{SiO}_2$ -Pt- $\text{CeO}_2$  es un claro ejemplo en el que el sistema es mayor que la suma de las partes. Los científicos pueden controlar la orientación cristalográfica de los componentes mediante el uso de bloques cúbicos de construcción y también controlar la relación espacial de los componentes mediante la deposición capa por capa. Ambas características permiten un ajuste fino de la reactividad del catalizador (*Nat. Chem*, DOI: 10.1038/nchem. 1018).

## Magma acuoso en la Luna

Un nuevo análisis de burbujas de magma atrapadas en antiguas rocas de la Luna muestra que el magma contiene cien veces más agua que la encontrada en análisis anteriores de rocas lunares y que tiene un perfil de volátiles muy parecido al que se encuentra en el manto superior de la Tierra. Este hallazgo podría conducir a un replanteamiento de las teorías de formación de la Luna, según han dicho algunos geólogos reconocidos como Erik H. Hauri, del Instituto Carnegie de Washington. La teoría actual de la formación de la Luna, llamada la teoría del



impacto gigante, sostiene que hace miles de millones de años una roca del tamaño de Marte se estrelló contra la Tierra, perdiendo rápidamente sus compuestos volátiles y formando una Luna seca. Varios estudios recientes de las rocas lunares, con la tecnología de análisis sofisticada que se desarrolló en la última década, han encontrado más agua de la esperada.

En el nuevo estudio, los investigadores se centraron en una muestra conocida como "tierra naranja", colectada en 1972 por los astronautas del Apolo 17. La muestra de color naranja se formó al pie de una fuente de lava hace aproximadamente 3.6 millones de años. El grupo utilizó el análisis de microsonda de iones para ver las burbujas de magma fundido atrapadas en el interior de los cristales de la tierra naranja. Este magma lunar primitivo, al estar atrapado dentro de cristales de olivino, no experimentó desgasificación. Además de los niveles elevados de agua (615 a 1410 ppm), las muestras también contienen altos índices de flúor (50-78 ppm), azufre (612 a 877 ppm) y cloro (1.5 a 3.0 ppm). Estos contenidos tan elevados de volátiles indican que algunas partes del interior de la Luna contienen tanta agua como el manto superior de la Tierra (*Science*, DOI: 10.1126/science.1204626).

## La degradación del cromato de plomo en las pinturas de Vincent van Gogh

El oscurecimiento de las zonas originalmente pintadas de amarillo con el pigmento amarillo de cromo ( $\text{PbCrO}_4$ ,  $\text{PbCrO}_4 \cdot x\text{PbSO}_4$  o  $\text{PbCrO}_4 \cdot x\text{PbO}$ ) es un fenómeno que se observa ampliamente en varias pinturas de Vincent van Gogh, como en la famosa *Los girasoles*. Se hicieron caracterizaciones del cromato de plomo en muestras modelo envejecidas artificialmente y se estableció por primera vez que el oscurecimiento de amarillo de

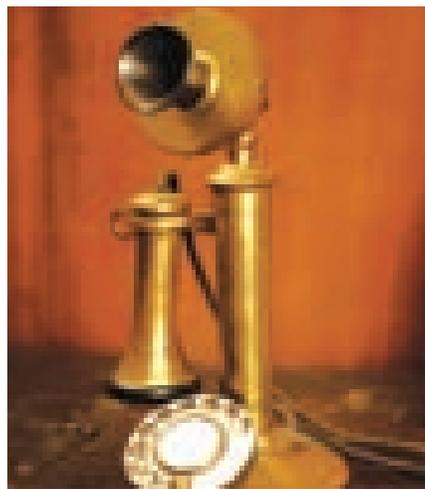


como es causado por la reducción de  $\text{Pb-CrO}_4$  a  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (verde), probablemente acompañado por otros compuestos de Cr (III), quizá  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  o bien  $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Cr}_3(\text{OH})_2$ . A fin de demostrar que este fenómeno de reducción se lleva a cabo en las pinturas reales, se estudiaron muestras originales de dos pinturas de Van Gogh. Al igual que en las muestras modelo, se usaron técnicas de caracterización de  $\mu$ -XANES,  $\mu$ -XRF,  $\mu$ -Raman y FTIR. En ambas muestras de pintura se demostró la presencia de cromo reducido. La presencia de Cr (III) fue revelada en áreas específicas y en algunos casos se correlacionó con la presencia de sulfato de bario (*Anal. Chem.*, 2011, 83 (4), pp 1224–1231).

### Conmutación en memristores bipolares

Desde hace muchos años, la conmutación de resistencia en dispositivos de película delgada se ha señalado como una buena opción para el desarrollo de memorias de alta densidad. Esto ha motivado el desarrollo de dispositivos tales como el *memristor*, resistores que funcionan de acuerdo con el flujo

de corriente que pasa a través de ellos. El potencial de estos dispositivos para desarrollar memorias electrónicas se basa en su principio de operación: el valor de su resistencia aumenta o disminuye dependiendo de la dirección del flujo de corriente y cuando el flujo se detiene el último valor de resistencia se mantiene. Hasta la fecha, los procesos físicos involucrados en la conmutación de los memristores a escalas nanométricas eran poco entendidos, pero científicos de los laboratorios de Hewlett-Packard, junto con investigadores de la Universidad de California en Santa Bárbara, han realizado un estudio completo de estos procesos. Con el empleo de técnicas de análisis de rayos X fue posible correlacionar las características eléctricas de los memristores con la estructura atómica local y también identificar los procesos químicos y térmicos asociados con la conmutación de resistencia. La posibilidad de estudiar estos procesos en un sólo canal de los memristores ha permitido observar cómo operan todos estos procesos a escalas nanométricas, y sin duda será de gran utilidad para entender mejor la conmutación de resistencia. Gracias a estos resultados, Hewlett-Packard proyecta, para 2014, la incorporación de memristores en dispositivos como teléfonos móviles. Esta tecnología permitiría tener



dispositivos con una memoria embebida diez veces más grande que la actual (*Nanotechnology*, 22, 254015, 2011).

### Láseres biológicos unicelulares

Desde su invención, hace más de cincuenta años, los sistemas láser han tenido una gran repercusión en diversas áreas de la ciencia y la tecnología. Los materiales utilizados para generar amplificación óptica y, consecuentemente emisión de luz láser, se han basado en materiales artificiales específicamente diseñados para generar ganancia a frecuencias ópticas. De esta manera, es posible encontrar actualmente sistemas láser basados en líquidos como tintes sintéticos, sólidos como semiconductores y cristales con impurezas, así como gases purificados. Recientemente científicos del Centro Wellman de Fotomedicina, parte del Hospital General de Massachusetts en Estados Unidos, han logrado obtener emisión de luz láser a partir de proteínas fluorescentes en las células, demostrando así que es posible utilizar este medio para generar ganancia óptica. Para esta primera demostración de un láser biológico se utilizó la proteína fluorescente verde, misma que se expresa en algunas células vivas. La energía suministrada a este sistema láser unicelular es pulsada con decenas de nanoJoules y con duración de algunos nanosegundos. Las células funcionan de manera efectiva como microcavidades ópticas de alto factor de calidad (Q) y producen una emisión láser con un ancho espectral angosto (menor de 0.04 nm), con alta direccionalidad y características modales definidas. Además, las células permanecieron vivas aun después de emitir luz láser durante largos lapsos. Se espera que estos efectos sean útiles para desarrollar nuevas técnicas de monitoreo y sensado intracelular. (*Nature Photonics*, junio 2011).

# Cien preguntas y cien respuestas sobre materiales

Ana Martínez

“Este año la Universidad Nacional de México cumple cien años. Los académicos del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México lo celebramos con cien preguntas y cien respuestas sobre los materiales, contenidas en este libro conmemorativo que tiene como principal misión la divulgación del trabajo que realizamos desde la ciencia y la ingeniería de materiales.”

Así comienza este libro, para continuar con la historia del Instituto de Investigaciones en Materiales y las historias de sus fundadores. Aquí se encuentra lo que su título anuncia, cien preguntas y cien respuestas, todas sobre materiales. Algunas son fáciles, otras difíciles, todas divertidas y todas interesantes. La primera es, precisamente, ¿qué es un material?, y la segunda, ¿qué es la ciencia e ingeniería de materiales? Con estas dos respuestas se define lo que se hace en nuestro instituto, para continuar con todas las preguntas que se formulan en este momento quienes investigan los materiales. A lo largo del texto puedes encontrar pingüinos, llantas, computadoras super-rápidas, superconductores, fotografías, válvulas cardíacas, cerdos, catedrales y billetes.

Los materiales han sido siempre importantes para la sociedad, porque los hemos utilizado desde siempre. De acuerdo con la opinión de los expertos que participaron en este libro, “un material es cualquier sustancia o compuesto que se utiliza para algún propósito premeditado. En otras palabras, es una porción de materia a la cual le damos una utilidad intencional. Entonces, un material es un compuesto o mezcla de compuestos que gracias a sus propiedades físicas, químicas o biológicas satisface alguna necesidad del ser humano”. Aunque los hemos usado siempre, no los hemos estudiado todo el tiempo. Ahora que los investigamos, tratamos de buscar nuevos y mejores materiales, de analizar sus características, de buscarles nuevas utilidades y de entender mejor sus propiedades. Esto es lo que se presenta en el libro, escrito por el personal académico del instituto. Hay definiciones básicas sobre los materiales, pero la mayoría de las preguntas surgieron de las investigaciones, porque finalmente la labor de investigar consiste en formular preguntas y encontrar respuestas. Aquí se hallan preguntas sobre prácticamente todos los temas que se han trabajado o que se

trabajan en el instituto; se presentan sin un orden determinado, no están agrupadas por temas ni por grado de complejidad. Al tener un orden azaroso, el lector avanza por los distintos terrenos de los materiales, siempre con la sorpresa de cuál será la pregunta siguiente. Se celebran así cien años de historia con un libro que recopila los temas más importantes en la investigación de la ciencia e ingeniería de materiales. Esperamos que sea de su agrado y que estas preguntas generen más preguntas entre los lectores, cuyas respuestas será un reto encontrar.

Varios autores, *Cien preguntas y cien respuestas sobre materiales*, México, Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM / Editorial Terracota, 2011.



# Materiales poliméricos microporosos: nuevas expectativas

María del Carmen G. Hernández\*, M.T. Guzmán-Gutiérrez\*, M.G. Zolotukhin\* y F.A. Ruiz-Treviño\*\*, \*Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, \*\*Universidad Iberoamericana, Departamento de Ingeniería y Ciencias Químicas.

Los materiales microporosos se usan ampliamente en la industria y son tema de diversas investigaciones. Se definen como sólidos que contienen poros interconectados de menos de 2 nm de tamaño y que además poseen un área superficial grande y accesible (de 300 a 2000 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>).<sup>1</sup> Algunos de los materiales microporosos más usados son el carbón activado y las zeolitas, que suelen utilizarse como adsorbentes, catalizadores heterogéneos y si los poros tienen un tamaño uniforme, para varias separaciones.

Aunque en la década pasada se buscó optimizar la porosidad y selectividad de las zeolitas (aluminosilicatos) y el carbón activado; es obvio que el diseño de nuevos materiales microporosos ofrece grandes oportunidades para mejoras tanto en el campo de la investigación como en la industria.

Así, en los últimos años se comenzó a desarrollar una nueva área de materiales microporosos orgánicos llamados polímeros con microporosidad intrínseca (PIM: Polymers of Intrinsic Microporosity, por sus siglas en inglés), que se caracterizan principalmente por tener sitios de contorsión que restringen el movimiento de sus cadenas lo cual provoca que haya un empaquetamiento ineficiente y al azar de las unidades monoméri-

cas. Lo anterior permite la existencia de una gran cantidad de volumen libre en la matriz polimérica (figura 1).

Este artículo pretende explorar el territorio entre los sistemas poliméricos densos y los sólidos porosos. La idea clave está dirigida hacia el volumen libre en los polímeros y se discute un nuevo enfoque para generar polímeros con estructuras moleculares que den origen a la microporosidad intrínseca.



Figura 1. a) Modelo molecular de un fragmento de PIM-1 que muestra su estructura rígida. b) Empaquetamiento de las cadenas de PIM-1 en donde el volumen libre está representado por las partes incolores.<sup>2</sup>



Blanca Luz Pulido, fotografía.



Blanca Luz Pulido, fotografía.

### Transporte de pequeñas moléculas a través de polímeros

El estudio de la separación de gases mediante membranas poliméricas ha estado en constante crecimiento durante las últimas dos décadas. Los coeficientes de permeabilidad y el factor de selectividad han sido objeto de intenso trabajo de investigación, tanto en la industria como en la academia, con el objeto de desarrollar nuevos polímeros con mejores propiedades. Para ello es imprescindible el entendimiento de la relación estructura-propiedad, por ejemplo, cómo influye la estructura de los polímeros en la permeabilidad de los gases.

El proceso de permeación de gases ocurre cuando el gas se disuelve en la membrana y se difunde a través de ella debido a un gradiente de concentraciones (figura 2). Durante este proceso, el comportamiento de la membrana se determina por la cantidad de gas solubilizado (afinidad termodinámica) y la movilidad del gas en el polímero (asociada a la difusividad).

El coeficiente de permeabilidad se define como el producto

del coeficiente difusivo  $D$  y el coeficiente de solubilidad efectiva  $S$  del penetrante en la matriz polimérica:  $P = S D$

La ecuación muestra que la permeabilidad es una propiedad del material que puede entenderse como la habilidad de una molécula para viajar a través de una matriz polimérica.

Los coeficientes de permeabilidad  $P$  y difusividad  $D$  y, como consecuencia, la selectividad  $S$ , pueden determinarse en un mismo experimento con la determinación del tiempo de atraso o *time lag* causado por el incremento de presión en la cara de la membrana sometida a baja presión cuando se aplica el gas a alta presión en la otra cara de la misma membrana. El coeficiente de permeabilidad describe el proceso de permeación y éste relaciona el *time lag* con el coeficiente difusivo.<sup>3</sup>

La separación de gases en algunos polímeros se ha logrado con altos coeficientes de permeabilidad pero bajos factores de separación y viceversa. Se ha comprobado que al modificar la estructura química de los polímeros se pueden incrementar los coeficientes de permeabilidad y aumentar la selectividad; en otras palabras, existe una estrecha relación entre la selectividad y la permeabilidad.

En 1991 Robeson encontró una relación logarítmica entre la permeabilidad y la selectividad. Se evaluaron las propiedades de difusión de polímeros y se obtuvo un límite superior también conocido como *upper bound* de Robeson. A partir de este estudio se intensificaron las investigaciones para el desarrollo de nuevos polímeros que se encuentren en la parte superior derecha de dicho límite. Recientemente Robeson realizó una revisión y propuso un nuevo gráfico y, por consiguiente, estableció un nuevo *upper bound*.<sup>4</sup> En el límite actual se observa que los polímeros más interesantes son aquellos con microporosidad intrínseca (PIM).

### Volumen libre

La idea de que el movimiento molecular en líquidos y sólidos requiere huecos de tamaño molecular fue desarrollada por Eyring y sus colaboradores.<sup>5</sup> Estos huecos, en conjunto, conforman el volumen libre y tienen una constante movilidad en el

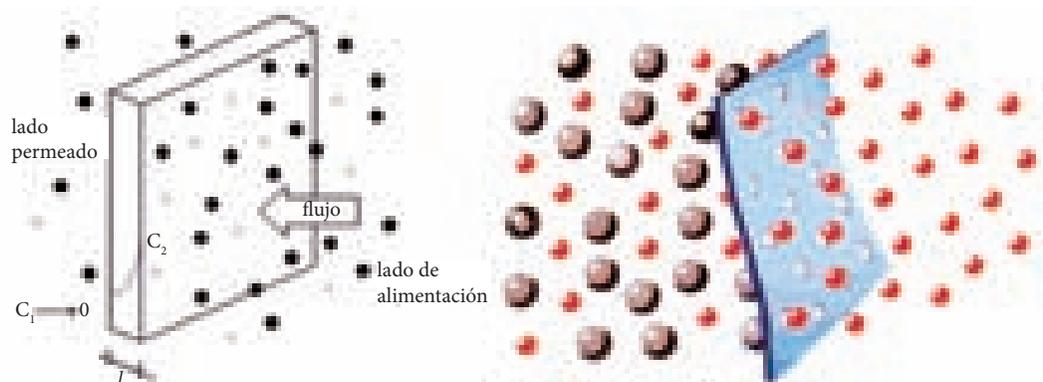


Figura 2. Esquema del proceso de permeación en una membrana densa.

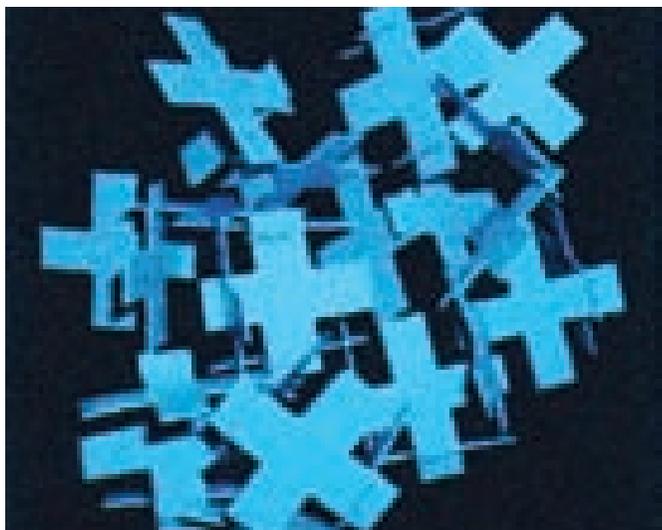


Figura 3. Representación esquemática del empaquetamiento de las unidades poliméricas.

estado líquido. A su vez, Doolittle relacionó la viscosidad de un líquido con el volumen libre relativo.<sup>6</sup>

En la ciencia de los polímeros, un hueco o elemento de volumen libre puede considerarse de tamaño similar a la molécula del polímero y más de uno puede ser necesario para la movilidad; un ejemplo consiste en que la mitad del polímero lleva el movimiento comparativo a una porción de la cadena polimérica (figura 3).

Hay varias contribuciones que determinan el volumen específico del polímero,  $V$  ( $V = 1/\rho$ , donde  $\rho$  es la densidad del polímero). Se debe considerar el volumen molecular, que se estima mediante el volumen específico de Van der Waals,  $V_w$ , que se calcula por el método de contribución de grupos.

Cuando las moléculas se empaquetan en una fase condensada, hay un límite en la densidad de empaque, así que cada molécula requiere realmente más espacio que su volumen molecular. Típicamente,  $V_w$  se multiplica por 1.3 al tomar en cuenta la densidad de empaque de un cristal molecular a 0 K. Algunos investigadores consideran éste como el volumen ocupado, así la fracción de volumen libre está dada por la ecuación:

$$FFV = \frac{V - 1.3V_w}{V}$$

Para una variedad de polímeros vítreos, este enfoque da valores para la fracción de volumen libre comprendidos en el intervalo de 0.11–0.23.<sup>3</sup>

Finalmente, el mecanismo de permeación se controla gracias a la morfología y la naturaleza química de la membrana, el tamaño y la forma del gas penetrante, el volumen libre, la interacción membrana–penetrante y penetrante–penetrante, así como por otras propiedades intrínsecas de la membrana como

la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y la fracción de volumen libre (FFV, por sus siglas en inglés).

### Polímeros con gran volumen libre

En 1983 Masuda describió por primera vez la síntesis del poli(1-trimetilsilil-1-propino), PTMSP,<sup>7</sup> un polímero con una muy alta permeabilidad, atribuida principalmente al gran volumen libre que posee. Otros polímeros con características similares a las del PTMSP son el poli-(4-metil-2-pentino), PMP<sup>7</sup> y el copolímero 2,2-bistrifluoro-rometil-4,5-difluoro-1,3-dioxole-tetrafluoroetileno, Teflon AF 2400.<sup>8</sup> Las estructuras de estos polímeros y sus permeabilidades se indican en la tabla 1.

Tabla 1. Valores típicos de permeabilidad del O <sub>2</sub> y selectividad O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> para algunos polímeros con un ultra alto volumen libre				
Polímero	Estructura	P(O <sub>2</sub> ) Barrer	$\alpha(O_2/N_2)$	Ref.
PTMSP		6100	1.8	7
PMP		2700	2.0	7
Teflón AF 2400		1600	2.0	8

Unidades del coeficiente de permeabilidad: 1 Barrer =  $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ [STP] cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1} = 3.35 \times 10^{-16} \text{ mol m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ .

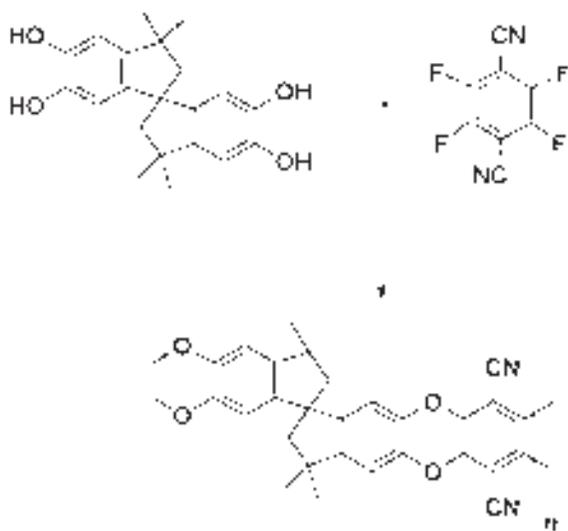
Hay que observar que la permeabilidad del PTMSP depende de la forma como fue tratada la muestra y puede decaer dramáticamente conforme pasa el tiempo, lo cual se atribuye en parte a los cambios que sufre el polímero en su cantidad y en la distribución de su volumen libre. Es importante notar que estos polímeros poseen grandes valores de permeabilidad de O<sub>2</sub>,

## El volumen específico de un polímero depende de su densidad

pero en la evaluación de los factores de selectividad se observan valores más bajos en comparación con los datos reportados en la literatura para los polímeros comerciales. Con base en estos resultados se pueden desarrollar nuevas estructuras con excelentes resultados; por eso los PIM contribuyen al avance en el área de la permeación de gases.

## Síntesis de polímeros con microporosidad intrínseca (PIM)

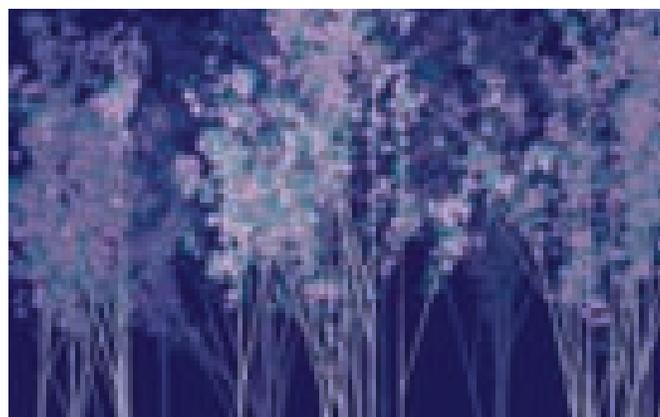
El PIM-1 fue el primero de una familia de polímeros con microporosidad intrínseca y con un alto peso molecular ( $M_w = 160\,000\text{ g mol}^{-1}$ ). Su síntesis ocurre como una polimerización que forma dioxanos, como se muestra en el esquema 1.



Esquema 1. Preparación del polímero PIM-1. Reactivos y condiciones:  $K_2CO_3$ , DMF,  $65^\circ C^2$ .

Para la obtención del PIM (figura 4), es necesario que al menos uno de los monómeros rígidos tenga un sitio de contorsión que, como se mencionó, restringe el movimiento de la cadena principal e impide un empaquetamiento eficiente con la idea de generar un gran volumen libre en su estructura.

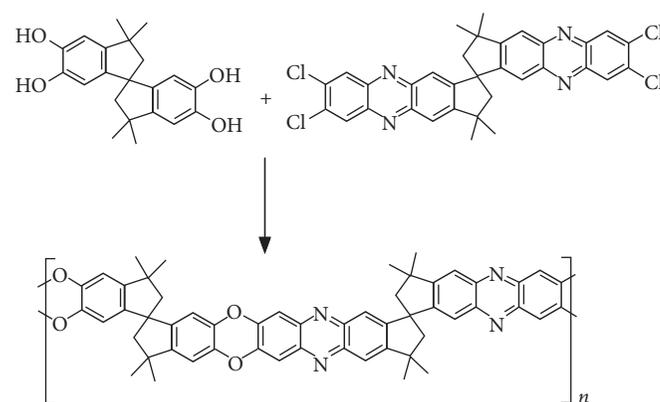
Otro ejemplo es la síntesis del PIM-7 que, al igual que el PIM-1, se forma mediante la polimerización por pasos de una reacción de doble sustitución nucleofílica aromática entre el



Blanca Luz Pulido, fotografía.

5,5',6,6'-tetrahidroxi-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobisindano y un monómero aromático fluorado o clorado. La reacción se muestra en el esquema 2.

De forma similar a la obtención de los PIM anteriores, se han obtenido los PIM-8, PIM-9 y PIM-10 (esquema 3).<sup>10</sup>



Esquema 2. Preparación del polímero PIM-7. Reactivos y condiciones: 18-corona-6,  $K_2CO_3$ , DMF,  $150^\circ C^9$ .

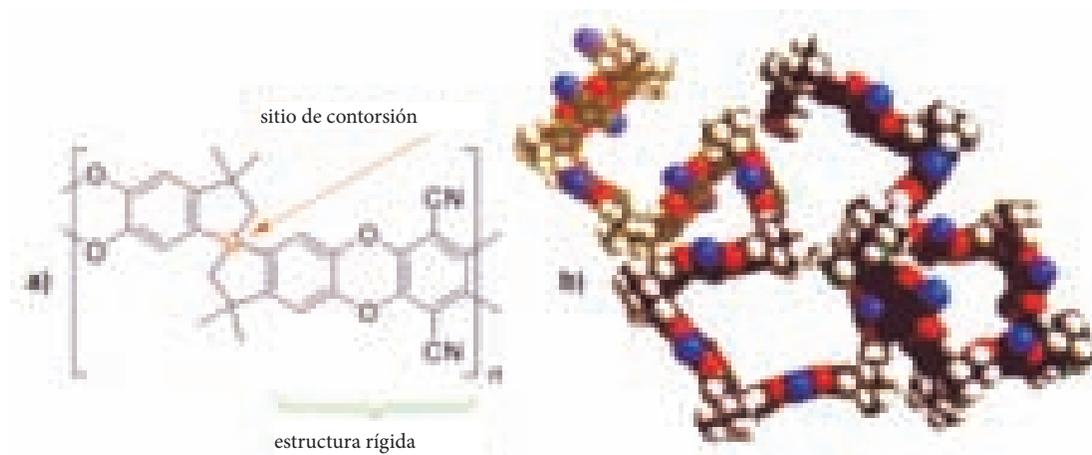
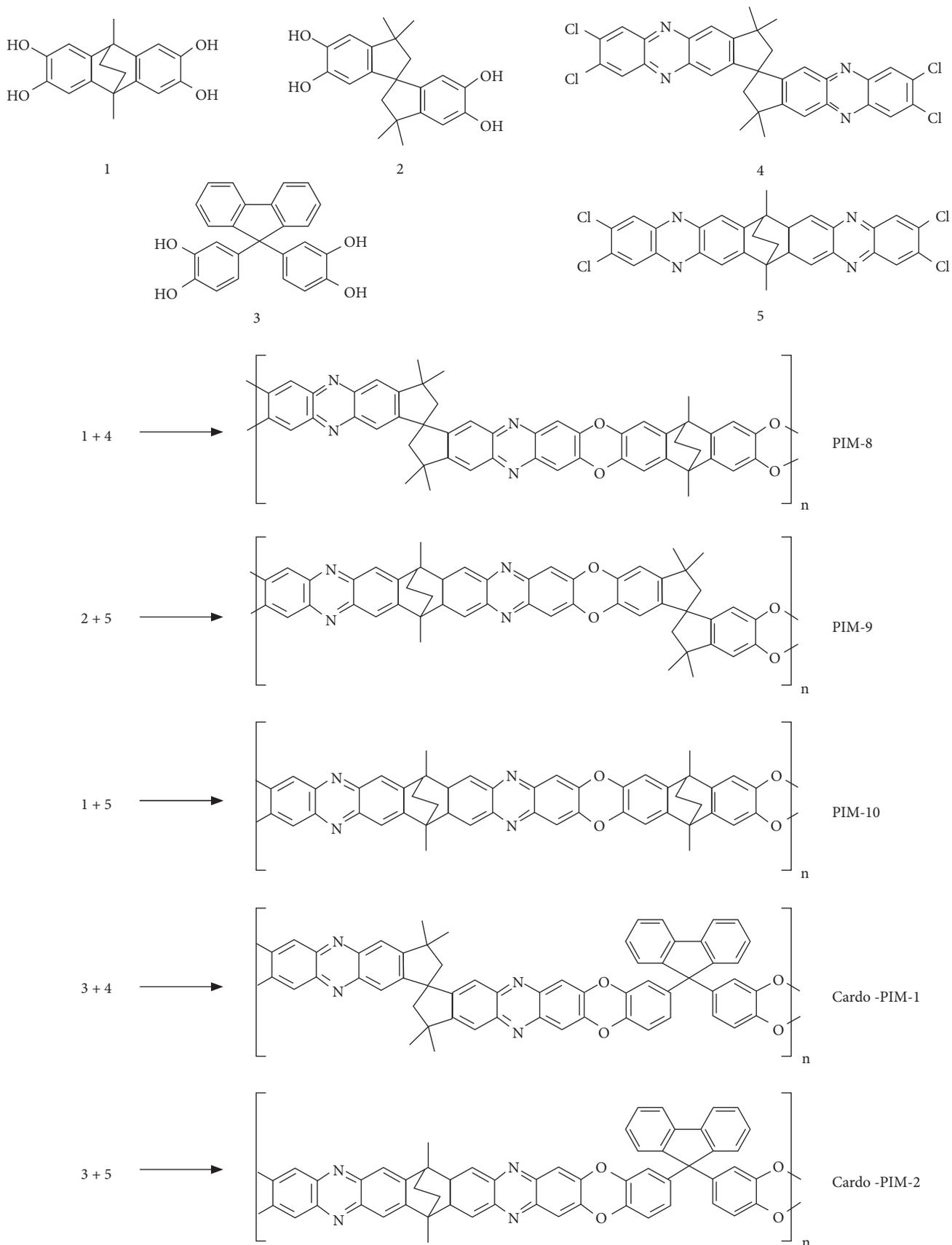
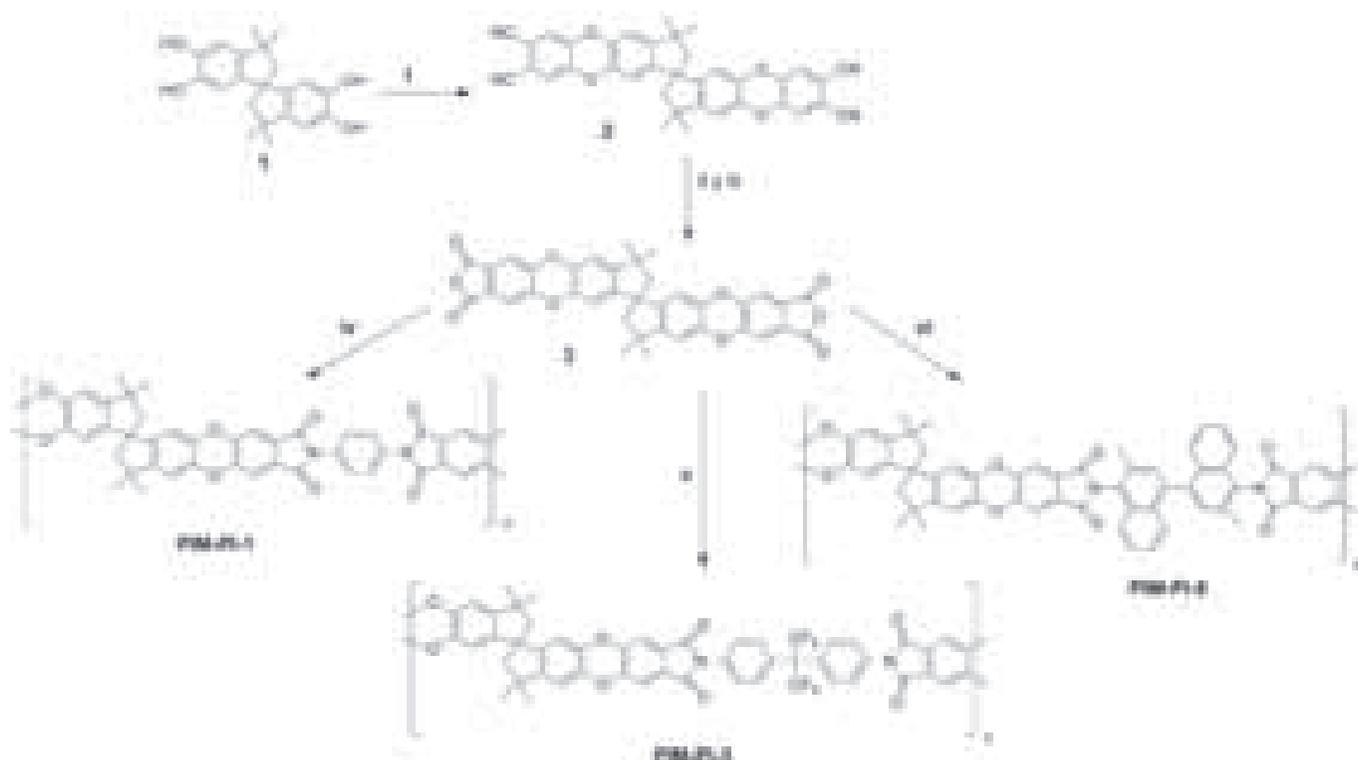


Figura 4. Modelo molecular de un fragmento de PIM-1 que muestra su estructura rígida y el sitio de contorsión.<sup>2</sup>



Esquema 3. Preparación de los polímeros PIM-8, PIM-9, PIM-10, Cardo-PIM-1 y Cardo-PIM-2. Reactivos y condiciones: 18-corona-6,  $K_2CO_3$ , DMF,  $150^\circ C$ , 48 h<sup>10</sup>.



Esquema 4. Resumen de la preparación de poliimidas de tipo PIM: PIM-PI-1, PIM-PI-3 y PIM-PI-8. Reactivos y condiciones: *i)* 4,5-dicloroftalonnitrilo,  $K_2CO_3$ , N,N-dimetilformamida (DMF),  $80^\circ C$ ; *ii)* KOH, EtOH/ $H_2O$ , reflujo durante 24h; *iii)* anhídrido acético, reflujo durante 24h; *iv)* 2,3,5,6-tetrametil-1,4-fenilendiamina, m-cresol, quinolina, tolueno, reflujo durante 5h; *v)* 4,4-(hexafluoroisopropilideno) dianilina, m-cresol, quinolina, tolueno, reflujo durante 5h; *vi)* 3,3-dimetilnaftidina, m-cresol, quinolina, tolueno, reflujo durante 5h<sup>11</sup>.

Posteriormente se obtuvieron poliimidas con microporosidad intrínseca mediante la reacción de cicloimidación de un bis(anhídrido carboxílico) y una diamina en donde la elección de la diamina aromática fue determinada por su éxito como monómero para preparar poliimidas permeables. Así, el dianhídrido 3 reaccionó con la 2,3,5,6-tetrametil-1,4-fenilendiamina, la 4,4'-(hexafluoroisopropilideno)diamina o la 3,3'-dimetilnaftidina para dar las poliimidas: PIM-PI-1, PIM-PI-3 o PIM-PI-8, respectivamente (esquema 4).<sup>11</sup>

Si se toma en cuenta la reacción de formación de dioxanos ya mencionada y se usan los monómeros enlistados en el esquema 5, podremos obtener una idea general de cómo obtener una estructura tipo PIM. Primero, uno de los monómeros rígidos debe tener un sitio de contorsión que puede ser un espirocentro (A1 y B7), un enlace covalente simple cuya rotación está impedida (A5, B1 y B6) o un esqueleto no planar rígido (A2, A4 y A7). Si dos monómeros planos reaccionan juntos, por ejemplo A3 con B2, resulta un material no poroso.



Esquema 5. Monómeros A y B para la reacción de formación de dioxanos.<sup>1</sup>

Tabla 2. Coeficiente de permeabilidad y factores de selectividad de gases

Polímero	P (H <sub>2</sub> )	P (O <sub>2</sub> )	P (N <sub>2</sub> )	P (CO <sub>2</sub> )	P (CH <sub>4</sub> )	$\alpha$ (H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )	$\alpha$ (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )
PIM-1	1300	370	92	2300	125	10	4.0	18
PIM-7	860	190	42	1100	62	14	4.5	18
PIM-PI-1	530	150	47	1100	77	7	3.1	14
PIM-PI-3	360	85	23	520	27	13	3.7	19
PIM-PI-8	1600	160	660	3700	1600	6.1	0.24	14
Cardo-PIM-7	320	59	13	430	22	14	4.5	19

Unidades del coeficiente de permeabilidad: 1 Barrer=10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup> [STP] 1 cm cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup> cmHg<sup>-1</sup> = 3.35 × 10<sup>-16</sup> mol m<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>Pa<sup>-1</sup>

Para obtener una red polimérica insoluble la funcionalidad promedio ( $f_{av}$ ) de la combinación de monómeros debe ser mayor que 2 ( $f_{av} > 2$ ); para la formación de dioxano cada par de grupos hidroxilos o fluoros adyacentes cuenta como un grupo

**S**i reaccionan dos monómeros planos, el resultado es un material no poroso

funcional. En cambio, si al menos uno de los dos monómeros precursores contiene un “sitio de contorsión”, se obtiene un polímero microporoso cuya estructura no necesariamente es una red y puede ser soluble. Así, es posible obtener una microporo-

sididad siempre y cuando se tenga una gran estructura rígida que impida un empaquetamiento eficiente en el polímero cuando éste se encuentra en estado sólido.

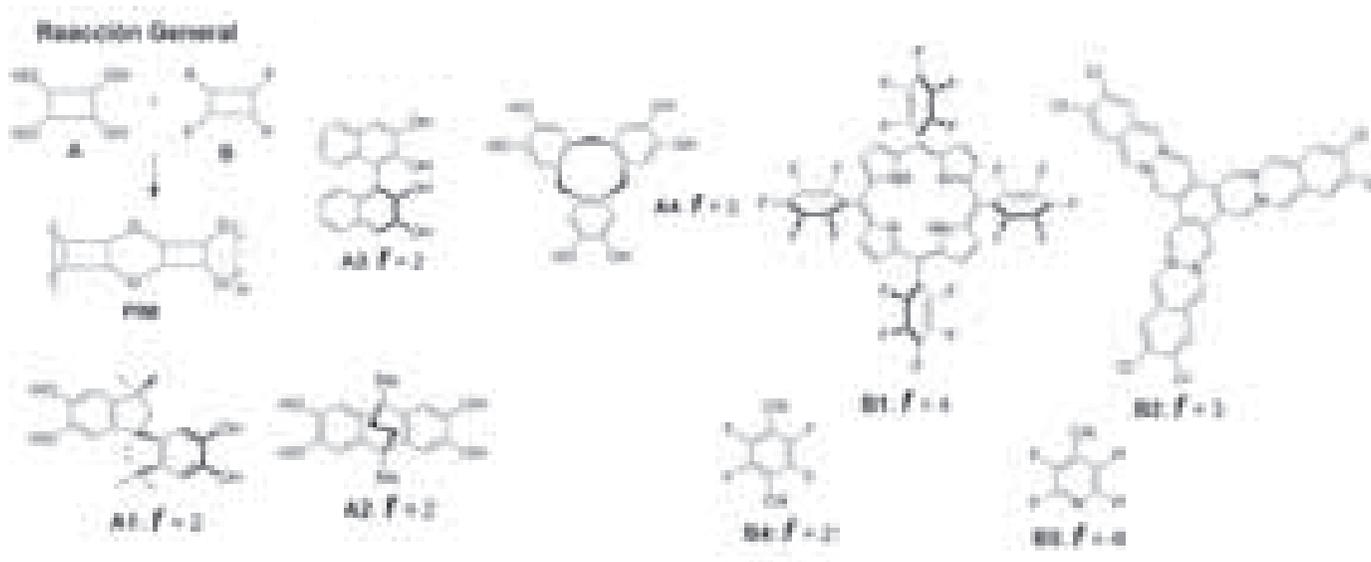
### Aplicaciones

#### Permeabilidad de gases y coeficientes de separación

Los coeficientes de permeabilidad de gases para los diferentes PIM se presentan en la tabla 2, de la que se obtiene la siguiente tendencia de permeabilidad:



Los resultados no son comparativos con polímeros vítreos comunes, sino que los resultados muestran altos coeficientes de permeabilidad específicamente para los gases CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>.



De acuerdo con la revisión del último *upper bond* de Robeson,<sup>4</sup> que muestra el comportamiento de los factores de selectividad de los pares de gases  $O_2/N_2$  y  $CO_2/CH_4$ , al hacer un análisis para las membranas de PIM-1 y PIM-7 se observa que presentan valores notables en comparación con otros polímeros (figura 5).

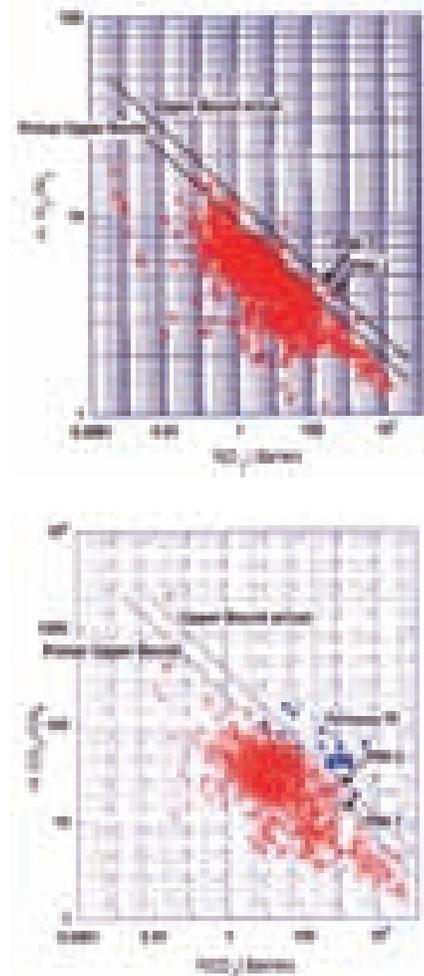


Figura 5. Correlación del *upper bound limit* para los pares de gases a)  $O_2/N_2$  y b)  $CO_2/CH_4$ .<sup>4</sup>

### Adsorción de compuestos orgánicos

El análisis de adsorción y desorción de  $N_2$  líquido a bajas temperaturas ( $-195\text{ }^\circ\text{C}$ ) se emplea para conocer la superficie y la estructura del poro; la estructura del poro no puede determinarse a partir de las isotermas de adsorción de  $N_2$  en materiales porosos, por lo que el uso de esta técnica es útil para identificar los materiales con microporosidad intrínseca. En esta técnica el llenado del microporo por el gas ocurre generalmente a bajas presiones relativas.

Las isotermas de adsorción para  $N_2$  se muestran en la figura 6, en la que se observa que los polímeros con microporosidad

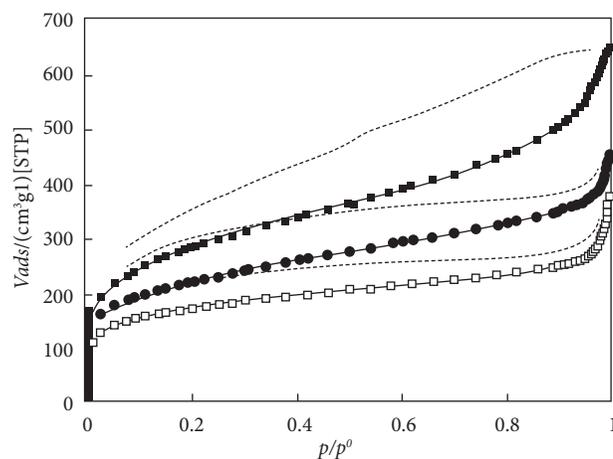


Figura 6. Isotherma de adsorción y desorción (----) en  $N_2$  a bajas temperaturas.<sup>9</sup>

intrínseca absorben a bajas presiones relativas; los también conocidos como polímeros con muy alta permeabilidad poseen una alta capacidad de sorción lo cual demuestra su estructura microporosa.

### Catálisis heterogénea

Se ha descubierto que para redes de PIM que contienen unidades de ftalocianina, porfirina o hexaazatrinaftileno es posible introducir iones de metales de transición para obtener actividad catalítica.<sup>1</sup>

## Si los PIM tienen metales de transición, tienen actividad catalítica

Un ejemplo es el hexaazatrinaftileno (HATN), un ligante capaz de formar un complejo con los iones metálicos de transición. Al exponer el HATN-network-PIM a una solución de cloroformo con dicloruro de bis(benzonitrilo) de paladio (II) se produce un material coloreado que contiene un porcentaje en masa de paladio de 26%. El análisis de adsorción de nitrógeno del material después de la adsorción del metal da un área específica de  $347\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . La mayoría de la pérdida del área de la superficie específica se puede atribuir a la ganancia en masa (65%) del material más que a la pérdida de microporosidad intrínseca. Se encontró que si se usa el material inicialmente preparado para catalizar una reacción de acoplamiento de arilo-arilo de acuerdo con el modelo de Suzuki, alrededor de 20% del metal se queda en el PIM. Si subsecuentemente se repite la reacción, ésta también se cataliza, pero sin gran pérdida de la reactividad del metal.

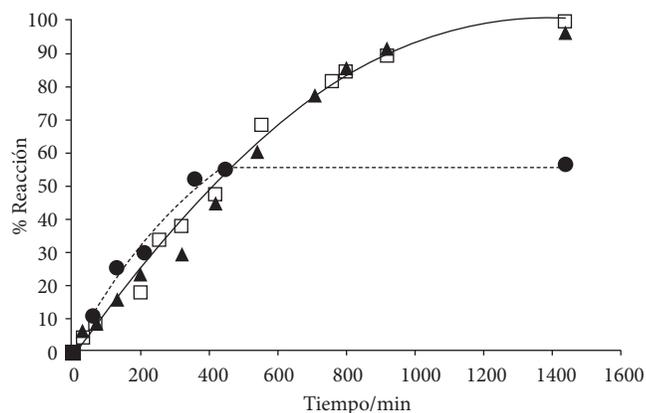


Figura 7. Dependencia del grado de reacción con respecto del tiempo para la reacción de acoplamiento de Suzuki entre el 4-fluorobromobenceno y el ácido 4-metoxifenilborónico catalizado homogéneamente por  $(\bullet)$   $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  y heterogéneamente por paladio contenido en el HATN-network-PIM  $(\blacktriangle)$  dos veces reciclado y  $(\blacksquare)$  tres veces reciclado.<sup>1</sup>

La figura 7 muestra la cinética de estas reacciones comparada con un catalizador homogéneo estándar  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ; aquí se puede observar que para diferentes reacciones el HATN-network-PIM se puede utilizar sin necesidad de regenerarlo.

### Almacenamiento de hidrógeno

Uno de los mayores obstáculos técnicos para el empleo del hidrógeno como combustible en los automóviles es la falta de un sistema seguro y eficiente de almacenamiento. Una de las soluciones más atractivas para este problema sería un sistema basado en la adsorción reversible de  $\text{H}_2$  en la superficie interna de un material microporoso.

Las medidas de adsorción de  $\text{H}_2$  de los PIM PIM-1, HATN-network y CTC-network (figura 8) muestran que pueden ad-

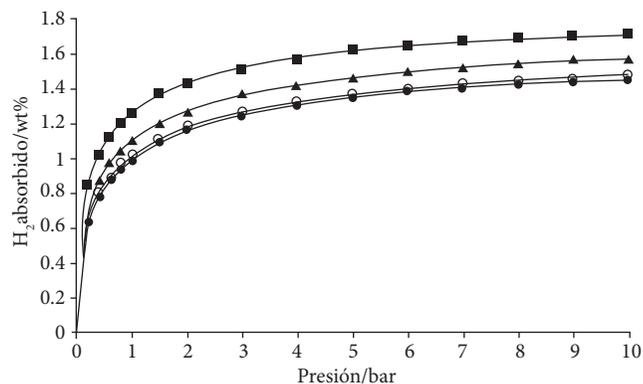
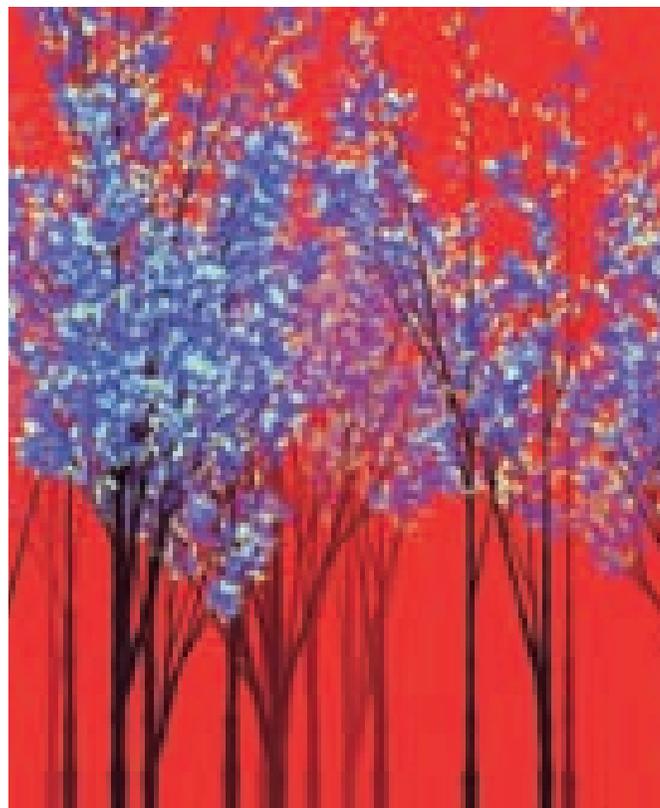


Figura 8. Isotermas de adsorción de  $\text{H}_2$  (símbolos rellenos) y desorción (símbolos sin rellenar) a 77K para  $(\bullet)$  PIM-1,  $(\blacktriangle)$  HATN-network-PIM y  $(\blacksquare)$  PIM CTC-network, obtenidas usando análisis gravimétrico.<sup>1</sup>



Blanca Luz Pulido, fotografía.

sorber cantidades importantes  $\text{H}_2$  (máximo igual a 1.7% por masa) a relativamente bajas presiones.

Estos resultados demuestran que los PIM son capaces de adsorber cantidades de  $\text{H}_2$  comparables a los mejores ejemplos de zeolitas<sup>12</sup> y MOF,<sup>13</sup> sin embargo, para lograr un almacenamiento práctico de  $\text{H}_2$  con materiales tipo PIM será necesario lograr grandes áreas superficiales accesibles ( $>2000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) al mismo tiempo que se mantiene la estructura ultramicroporosa. Actualmente esta área se encuentra en desarrollo.

### Conclusión

Los PIM pueden servir como puente entre los materiales microporosos y los polímeros, ya que poseen propiedades en común con ambos materiales. El potencial ofrecido por la diversidad estructural de los PIM, que puede controlarse de manera sencilla mediante la elección de los precursores monoméricos, abre un nuevo campo de exploración a la ciencia y un futuro prometedor para las aplicaciones de estos materiales.

### Bibliografía

<sup>1</sup>N.B. McKeown, P.M. Budd, "Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs): Organic Materials for Membrane Separations, Heterogeneous Catalysis and Hydrogen Storage", *Chem. Soc. Rev.*, **35** (2006), 675-683.

<sup>2</sup>M. Heuchel, D. Fritsch, P.M. Budd, N.B. McKeown, D. Hof-

mann, "Atomistic Packing Model and Free Volume Distribution of a Polymer with Intrinsic Microporosity (PIM-1)", *J. Membr. Sci.*, **318** (2008), 84-99.

<sup>3</sup>P.M. Budd, N.B. McKeown, D. Fritsch, "Free Volume and Intrinsic Microporosity in Polymers", *J. Mat. Chem.*, **15** (2005), 1977-1986.

<sup>4</sup>L.M. Robeson, "The Upper Bound Revisited", *J. Membr. Sci.*, **320** (2008), 390-400.

<sup>5</sup>H. Eyring, "Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates", *J. Chem. Phys.*, **4** (1936), 283-291.

<sup>6</sup>A.K. Doolittle, "Studies in Newtonian Flow. II: The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space", *J. Appl. Phys.*, **22** (1951), 1471-1475.

<sup>7</sup>K. Nagai, T. Masuda, T. Nakagawa, B.D. Freeman, I. Pinnau, "Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and Related Polymers: Synthesis, Properties and Functions", *Progr. Polym. Sci.*, **26** (2001), 721-798.

<sup>8</sup>I. Pinnau, L.G. Toy, "Gas and Vapor Transport Properties of Amorphous Perfluorinated Copolymer Membranes Based on 2,2-bistrifluoromethyl-4,5-difluoro-1,3-dioxole/tetrafluoroethylene", *J. Membr. Sci.*, **109** (1996), 125-133.

<sup>9</sup>P.M. Budd, K.J. Msayib, C.E. Tattershall, E.S. Ghanema, K.J. Reynolds, N.B. McKeown, D. Fritsch, "Gas Separation Membranes from Polymers of Intrinsic Microporosity", *J. Membr. Sci.*, **251** (2005), 263-269.

<sup>10</sup>B.S. Ghanem, N.B. McKeown, P.M. Budd, J.D. Selbie, D. Fritsch, "Polymers of Intrinsic Microporosity Derived from Bis(phenazyl) Monomers", *Macromolecules*, **41** (2008), 1640-1646.

<sup>11</sup>B.S. Ghanem, N.B. McKeown, P.M. Budd, J.D. Selbie, D. Fritsch, "High-Performance Membranes from Polyimides with Intrinsic Microporosity", *Adv. Mater.*, **20** (2008), 2766-2771.

<sup>12</sup>A. Zecchina, S. Bordiga, J.G. Vitillo, G. Ricchiardi, C. Lamberti, G. Spoto, M. Bjorgen, K.P. Lillerud, "Liquid Hydrogen in Protonic Chabazite", *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005), 6361-6366.

<sup>13</sup>J.L.C. Rowsell, A.R. Millward, K.S. Park, O.M. Yaghi, "Hydrogen Sorption in Functionalized Metal-Organic Frameworks", *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004), 5666-5667.

zolotukhin@iim.unam.mx

alberto.ruiz@uia.mx



Blanca Luz Pulido, fotografía.



# un Congreso Internacional novedoso sobre Ciencia de Materiales

Ernesto Rivera, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

El Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM se ha distinguido por participar activamente en la organización de seminarios, coloquios, simposios, congresos nacionales e internacionales a fin de fortalecer la difusión en el área de ciencia e ingeniería de materiales. Entre los eventos organizados recientemente por el IIM se encuentra el “International Conference on Polymers and Advanced Materials POLYMAT ©”, un congreso internacional que se realiza cada dos años y que cuenta con un gran número de participantes.

La historia de POLYMAT se remonta a la década de 1990 cuando el Dr. Takeshi Ogawa organizó un congreso internacional llamado POLYMEX-1993, que se llevó a cabo en Cancún y al que asistieron alrededor de doscientos participantes. Cuatro años después se organizó un segundo congreso en Ixtapa, POLYMEX-1997, que tuvo también muy buena aceptación. A pesar de que el IIM participó activamente en la organización de otras reuniones internacionales, este congreso quedó en el olvido. No obstante, nueve años después resurgió como POLYMEX-2006, esta vez organizado por el Dr. Ernesto Rivera con la asesoría del Dr. Takeshi Ogawa. En esta ocasión tuvo lugar en Huatulco, Oaxaca, del 5 al 9 de noviembre de 2006 y contó con la participación de un amplio público internacional de aproximadamente 130 participantes. Tres años después, un grupo de académicos presidido por el Dr. Ernesto Rivera, quien se ha hecho cargo de la organización desde 2006, retomó el proyecto con algunas modificaciones; la más significativa fue que se acordó organizar la reunión cada dos años, con el nombre de “International Conference on Polymers and Advanced Materials POLYMAT” (el prefijo griego *poli* significa muchos y *mat* es una abreviatura de materiales), es decir “muchos materiales”.

Con una nueva imagen POLYMAT-2009 se llevó a cabo en Huatulco, Oaxaca, del 22 al 26 de noviembre de ese año. Se contó con la asistencia de 250 participantes, muchos de ellos extranjeros, sobresaliendo como una reunión internacional de gran interés y amplio poder de convocatoria.

Este año el “International Conference on Polymers and Advanced Materials POLYMAT-2011” se realizará de nuevo en Huatulco, del 16 al 21 de octubre y se espera contar con la participación de por lo menos 300 personas. Este congreso incluye varios simposios en las áreas de polímeros, materiales funcionales orgánicos, materiales inorgánicos e híbridos, materiales metálicos y reología. Además, se prepara un simposio especial sobre la relación academia-industria. Aunque el idioma oficial es el inglés, este último simposio será en español. Toda la información se encuentra en la página web: <http://www.iim.unam.mx/polymat/> Tu participación es muy valiosa para nosotros.



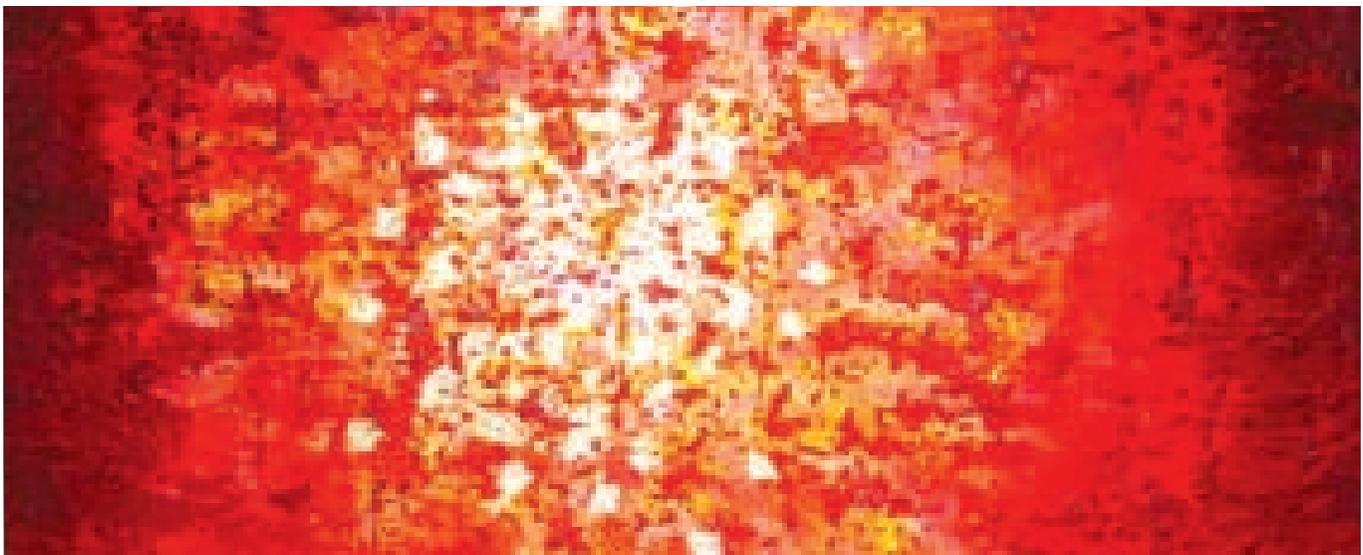
# Maniqués y materia suave: imitando el tejido biológico

Rosa M. Quispe Siccha,\* Crescencio García Segundo,\* Juan D. Ramírez Martínez,\*\* Gerardo Gutiérrez Juárez,\*\* Bartolomé Reyes Ramírez,\* Fernando Arámbula Cosío\* \*Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, UNAM; \*\*Departamento de Ingeniería Física, División de Ciencias e Ingenierías-Campus León, Universidad de Guanajuato.

La construcción de modelos físicos (maniqués o fantasmas) para la representación fidedigna del tejido biológico es un problema abierto. Desde el punto de vista de la física y de la ciencia de materiales en particular, el tejido biológico está catalogado como un sistema complejo. La necesidad de estos modelos surge como alternativa para realizar experimentos y pruebas de principios físicos, químicos y biomédicos, de forma limpia, económica y en cierta forma práctica. La posibilidad de acceder a dichos modelos nos permite desarrollar nuevas tecnologías y metodologías experimentales y de análisis clínico, así como experimentar en el laboratorio con modelos a escala. Todo eso antes de su uso en modelos biológicos. En muchos casos nos permite estudiar y verificar principios físicos fundamentales asociados con patologías o enfermedades mortales, como diabetes, cáncer, VIH y una larga lista. Desde el punto de vista de la física, la viabilidad del desarrollo de modelos fidedignos depende de la disponibilidad de materiales que simulen o se acerquen a las propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas y térmicas de un sistema biológico real. Abarcar todas estas propiedades de manera simultánea es complicado, por ello lo más frecuente es limitarnos a una o dos propiedades físicas especí-

ficas asociadas con un problema biológico en particular, y a partir de ahí definimos qué modelos experimentales son viables y qué parámetros manipular para responder a preguntas específicas. El producto final es un maniquí con una configuración estructural, geométrica y física que represente los sistemas biológicos que se desea simular.

El presente artículo trata sobre metodologías específicas alrededor del cáncer de mama. La necesidad de métodos alternativos surge de las cifras de mortalidad: la tasa de mortalidad por cáncer de mama es la quinta más alta respecto a otros tipos de cáncer en el mundo y es la segunda más frecuente en México.<sup>1,2</sup> Su diagnóstico temprano (antes de la mastectomía) es aún un problema complejo y sin resolver, por lo que se requieren alternativas de imagenología para enfrentar este problema. Hoy existen propuestas experimentales que tratan de responder a las premisas de que se basen en métodos prácticos, sean de bajo costo, no invasivas (no intrusivas o dolorosas) y que sean lo menos traumáticas para el paciente respecto a métodos actuales.<sup>3,4</sup> Además, idealmente se busca que permitan aportar información para identificar tejido anormal, ubicar la región donde se localiza la anomalía y tipificar y en su caso evaluar



Cristina Arnedo, *En el principio*, acrílico, mixta sobre madera (detalle).



Cristina Arnedo, *Sueño de otoño*, óleo, mixta sobre tela (detalle).

## Es importante el desarrollo de maniqués para la detección del cáncer de mama en etapas tempranas

el nivel de riesgo o avance de las anomalías.

En este trabajo nos centraremos en la descripción del desarrollo de maniqués (fantasmas o *phantoms*, como se denominan en inglés) para utilizarse en el proceso de desarrollo y experimentación de la tomografía fototérmica o fotoacústica.<sup>5</sup> Este desarrollo plantea una alternativa tecnológica no invasiva encaminada a lograr el diagnóstico de cáncer mamario en etapas tempranas, esto es cuando aún es curable. Dada la naturaleza de la metodología experimental, requerimos el uso de modelos sintéticos de laboratorio que representen las propiedades ópticas (dispersión y esparcimiento), y las propiedades mecánicas (densidad, heterogeneidad, morfología, viscosidad) de una glándula mamaria humana a escala natural, porque se estimula el tejido con pulsos láser en el infrarrojo cercano, para buscar qué zonas con altas tasas de tejido vascular absorban radiación láser. Una porción de la absorción se transfiere no radiativamente al medio de prueba y genera perturbaciones mecánicas con componentes de ultrasonido que se propagan a la velocidad del sonido. Por lo tanto, para desarrollar esta tecnología, el reto es lograr modelos con características tales que podamos realizar observaciones lo más cercanas posible al modelo biológico y que además las observaciones y resultados obtenidos sean reproducibles.

### Tomografía fototérmica (TFT)

Entre las alternativas experimentales en imagenología para el diagnóstico de cáncer mamario, la tomografía fototérmica ha cobrado auge y relevancia, ya que se basa en procesos no invasivos, tanto en la detección (censado por técnicas de ultrasoni-

do) como en la excitación (radiación no-ionizante) y la calidad de las imágenes compite con los rayos X o el ultrasonido. La tomografía fototérmica se basa en el uso de pulsos láser en el infrarrojo cercano (1064 nm), que se hacen incidir sobre el tejido mamario. A esa longitud de onda el tejido presenta mayor esparcimiento óptico que absorción de radiación; es decir, los pulsos de radiación a 1064 nm penetran en el tejido una distancia de varios centímetros antes de decaer por completo; a pesar de ello, esta penetración es suficiente para incidir sobre posibles lesiones que pudiesen estar presentes en el tejido mamario. Las lesiones típicamente son promotoras del proceso de neovascularización como consecuencia de la proliferación de células cancerígenas; es decir, se tiene un aumento degenerado de tejido vascular y por lo tanto de flujo sanguíneo rico en hemoglobina, oxihemoglobina, glucosa y agua. En comparación con el tejido sano, todos estos constituyentes presentan alta ab-

sorción óptica en el infrarrojo y en particular a 1064 nm.<sup>3,6</sup> Por lo tanto, de este modo se establecen condiciones de contraste óptico entre la zona patológica (alta absorción óptica) y el tejido sano (baja absorción óptica), el cual puede llegar a ser de hasta cien veces el uno respecto del otro. La radiación láser en el infrarrojo cercano es no-ionizante y, en general, no presenta un riesgo para la salud en humanos y en particular para el tejido mamario.<sup>3,7,8</sup>



Cristina Arnedo, *Desde el principio del mundo*, acrílico, mixta sobre tela (detalle).

El diseño de modelos de laboratorio (maniqués) para su uso en TFT debe incorporar condiciones tales que permitan simular el esparcimiento de la radiación, la absorción de la radiación y la disipación de la energía que da origen al pulso de calor. Este último se propaga desde la fuente de calor hasta el exterior del seno en forma de un pulso ultrasónico que viaja a la velocidad del sonido. Todos estos procesos deben tener semejanza con lo que ocurre en el tejido biológico. La absorción de la radiación, la formación de la fuente de calor y la propagación del pulso ultrasónico dependen esencialmente de las propiedades ópticas, térmicas, mecánicas y elásticas del tejido mamario. La forma más común de registrar dichas perturbaciones es mediante sensores piroeléctricos rápidos,<sup>9</sup> con amplio ancho de banda de respuesta. El material más común es el fluoropolímero: polifluoruro de vinilideno (*polyvinylidene fluoride* o PVDF), un material de bajo costo que en fase beta, fase piroeléctrica, responde en un rango de frecuencias desde 0.1 Hz hasta 2 GHz.<sup>10</sup> Estos sensores son flexibles y se pueden acoplar de manera no-invasiva para registrar los pulsos ultrasónicos inducidos por los pulsos láser. Mediante procesos electrónicos es posible sincronizar cada pulso láser con la respuesta ultrasónica que se registra mediante sensores piroeléctricos. La amplitud de la señal de salida en principio es lineal con la fluencia de la fuente de excitación (figura 1).

El esquema que se muestra en la figura 1a y 1b es una representación idealizada del concepto general de los procesos físicos antes descritos y de la TFT, respectivamente. En el esquema se muestran también los distintos elementos que componen el sistema.

El tiempo que transcurre entre el instante de interacción de un pulso de luz y el registro de la onda térmica es característico de las propiedades termoelásticas de cada tipo de tejido. Por

eso, la onda térmica debida a un tumor de cáncer, cuando emerge del tejido mamario, representa una huella digital indeleble y claramente distinguible.<sup>11,12</sup> La salida del sensor piroeléctrico puede digitalizarse, de modo que el tiempo de arribo de la señal, combinado con su amplitud de salida, permite generar imágenes tridimensionales de alto contraste del tejido mamario, conformando así lo que se denomina tomografía fototérmica (TFT).<sup>3</sup> La calidad de estas imágenes compite con la mamografía de rayos X (MR-X).<sup>13</sup>

Además, gracias al contraste y a la resolución espacial que se logra con la TFT, es posible identificar carcinomas de unos cuantos milímetros de diámetro (3 a 4 mm, aproximadamente) que típicamente corresponden a tumores en estadio temprano que se pueden tratar hasta su curación. Esta característica ha sido probada y reportada tanto en humanos,<sup>5,13</sup> como en modelos a escala natural, “fantasmas” de polímero que reproducen muy cercanamente las propiedades del tejido humano.<sup>11-14</sup>

El tipo de modelo de laboratorio más frecuente se basa en la construcción de maniqués a base de agar (base de la gelatina comercial) purificado y mezclado con leche en polvo. Esta es una solución económica, pero produce modelos frágiles, fáciles de contaminar con bacterias del ambiente y que se disgregan en pocos días. Por lo tanto, un modelo no se puede utilizar de manera exhaustiva para reproducir observaciones previas y es necesario construir un nuevo modelo. Una alternativa accesible y que resulta en una representación bastante cercana al tejido humano es el alcohol polivinílico (*polyvinyl alcohol*, PVOH, PVA o PVAL); su utilidad en este sentido es motivo de estudio exhaustivo e incluso de patente para el propósito de usarse como representación del tejido biológico.<sup>5,13-15</sup> En el Centro de Ciencias Aplicadas y de Desarrollo Tecnológico (CCADET) de la UNAM hemos adoptado este material para el

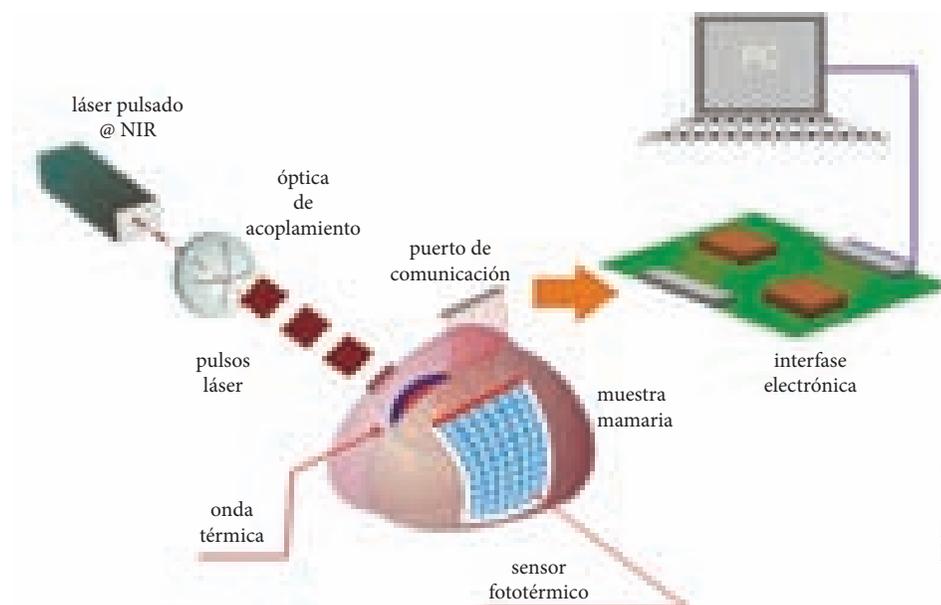
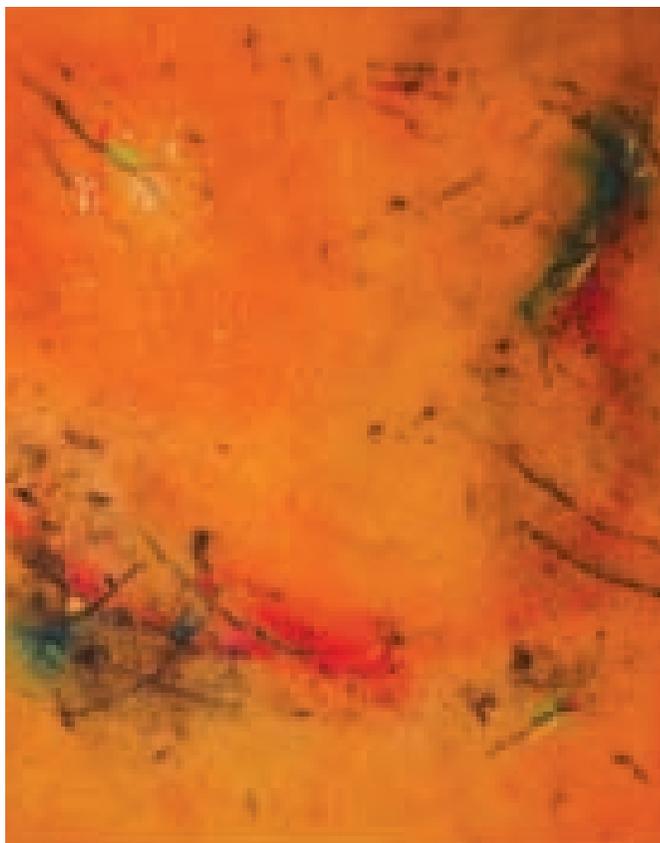


Figura 1. a) Representación del proceso físico de esparcimiento y absorción óptica, formación de la fuente de calor y propagación del pulso ultrasónico hasta la zona de detección. b) Representación esquemática de la tomografía fototérmica.



Cristina Arnedo, *Carnaval*, óleo mixta sobre tela (detalle).

propósito de fabricación de modelos sintéticos (maniqués) que representen glándulas mamarias para fines de experimentación en el desarrollo de la TFT.

Entre las muchas propiedades destacables del polímero PVA está la accesibilidad de manipulación y la posibilidad de controlar parámetros físicos para lograr absorción óptica a longitudes de onda específicas, así como inducir fenómenos de esparcimiento óptico de manera semejante al tejido mamario. Dichas propiedades en primera instancia se establecen a partir de ciclos de congelamiento a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 12 horas y descongelamiento a temperatura ambiente durante otras 12 horas. La inducción repetitiva de varios ciclos provoca que el polímero cambie conformacionalmente su estructura desde casi un continuo hasta un medio cada vez más duro y poroso. Una de sus propiedades es que es fácil y rápidamente combinable con una amplia gama de materiales. En nuestro caso, para aplicaciones de TFT, es posible simular varios aspectos de una glándula mamaria, incluyendo una lesión mediante inserciones del mismo polímero mezcladas con nanomateriales, adición de agentes bioactivos y adición de pigmentos específicos de la función que se requiere representar e investigar. Al realizar este tipo de mezclas el resultado es un material complejo, en el cual las propiedades de sus constituyentes son controlables y manipulables. Esto último es la clave esencial de la construcción de ma-

niqués que sean representaciones casi fidedignas del tejido biológico. La posibilidad de manipulación reside en el hecho de que la base del proceso es un criogel resistente a la grasa, aceites y disolventes. No presenta aroma ni toxicidad y tiene propiedades de biocompatibilidad. Su tensibilidad y flexibilidad son altamente dependientes de la humedad, de manera similar a como ocurre con el tejido biológico. Si además tomamos en cuenta que es totalmente degradable, entonces el resultado es un material complejo con una amplia gama de cualidades convenientes y potencialmente no contaminante.

### Maniqués de PVA

La preparación de un maniquí o fantasma para la representación de tejido mediante criogel de alcohol polivinílico (PVA) no deshidratado es enteramente semejante a la preparación de gelatina de agar. Una vez que se logra el estado gélido, este material puede modelarse de distintas formas y procesarse para lograr una amplia gama de distintas resistencias mecánicas y densidades másicas. El procedimiento general comprende la congelación y descongelación de la mezcla PVA/agua para crear una malla entrelazada entre las moléculas de polímero de PVA y así formar el criogel de PVA en forma de mama. El paso de congelación y descongelación puede efectuarse tantas veces como se requiera. La resistencia mecánica del criogel de PVA aumenta cada vez que ocurre un ciclo de congelación y descongelación. Una de las estrategias adoptadas para desarrollar un modelo de mama basado en PVA es optimizar los ciclos congelamiento/descongelamiento para obtener propiedades ópticas características del tejido. En nuestro laboratorio hemos logrado desarrollar metodologías específicas para la representación de distintos estados de rigidez o tensibilidad mecánica de una glándula mamaria a escala natural. La representación del criogel en forma de mama se observa en la figura 2. El procedimiento puede incluir también los pasos de adición de agentes bioactivos al hidrogel o bien estructurarlo mediante la adición de micro y nanomateriales, según la función física que se quiera representar.



Figura 2. Modelos de laboratorio, “fantasmas” de alcohol polivinílico (PVA).

En nuestro caso, para la representación mamaria, nos beneficiamos del hecho de que el criogel tiene un alto contenido de agua. En condiciones especiales de preparación se puede utilizar como material artificial para la sustitución y reconstrucción de tejidos blandos en humanos y otros mamíferos. Las partes de tejido blando del cuerpo que se pueden reemplazar o reconstruir con el criogel incluyen, pero no están limitadas a, injertos vasculares, válvulas del corazón, tejido esofágico, piel, tejido corneal, cartílago, menisco y tendón.

Los aspectos de la textura y las propiedades mecánicas, además de controlarse mediante los ciclos de congelación, también son manipulables mediante la adición de micro y nanopartículas de diversos materiales. Dependiendo de la propiedad física (absorción, esparcimiento y medio continuo, entre otros) que se desee manipular, se pueden añadir distintos tipos de partículas. La calidad de estos maniqués se verificó con técnicas de imagen de ultrasonido. En la figura 3 se muestran imágenes de ultrasonido de maniqués de PVA con adiciones de partículas de SiO<sub>2</sub>, grafito y Ag.

La fabricación de maniqués en el contexto que aquí describimos se convierte en una tarea de investigación interdisciplinaria en la que convergen varias disciplinas tradicionales cuyo eje común es la ciencia de los materiales. En esta área se incluye el desarrollo de diversas nanopartículas como metales, semi-

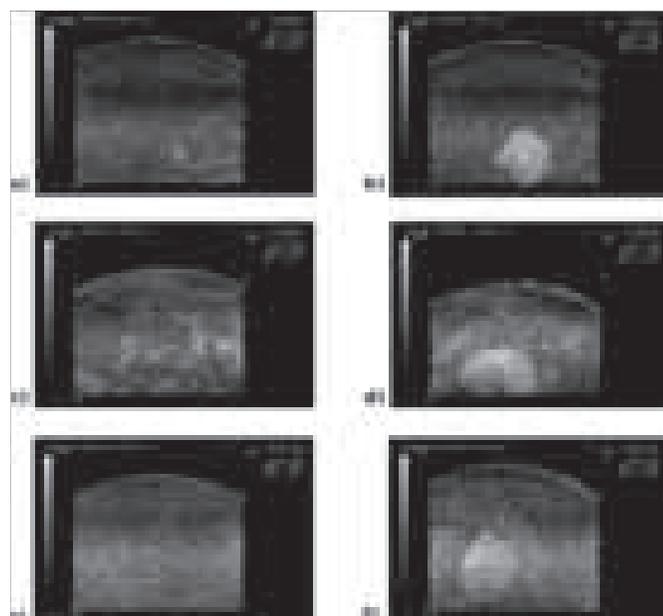


Figura 3. Imágenes de ultrasonido de fantasmas de PVA con adición de partículas que representan el tumor. En la columna izquierda las imágenes están escaneadas a 45° (respecto de la vertical) y no aparece un volumen definido que delate la presencia de la lesión, mientras que en el lado derecho se tomaron a 0° (respecto de la vertical) y dirigidas al volumen con lesión. Las imágenes (a y b) son del fantasma con lesión basado en nanopartículas de SiO<sub>2</sub>, (c y d) con grafito y (e y f) con nanopartículas de Ag.

conductores, óxidos magnéticos y otras para una gran diversidad de aplicaciones biológicas. Varios artículos de revisión<sup>16-18</sup> han reportado recientemente la investigación desarrollada sobre los medios de contraste óptico basados en nanopartículas de contraste para el estudio de imágenes biológicas. Sin embargo, hasta ahora no se ha capturado a fondo la evolución reciente en agentes ópticos basados en nanopartículas de contraste adecuado para la proyección de imagen del cáncer.

## Las nanopartículas sirven como simuladores de tejido patológico

Además de elementos de reconocimiento, diagnóstico y agentes terapéuticos, las nanopartículas pueden usarse también como una representación de tejido patológico dentro de un modelo de laboratorio (fantasma de PVA). La finalidad es obtener las huellas digitales que representen el cáncer de mama, ya sea en forma de tejido de carcinoma, quiste graso o fibroma y, en particular, calcificaciones que se detecten con la técnica fototérmica sin la necesidad de recurrir a una mamografía. Los materiales que se han identificado como candidatos adecuados para representar estas variantes incluyen nanopartículas de Bi, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Ag, grafito, Ca y nanotubos de carbono, entre otros; en particular, se busca que éstas absorban en el cercano infrarrojo (NIR), porque un tejido patológico, debido a que tiene alta vascularización, presenta alto contraste en esta región espectral.

Está claro que las aplicaciones en el área biomédica son complejas y la tarea de acceder a materiales que provean propiedades para la fabricación de maniqués que sean una representación de laboratorio cercana a la realidad, en muchos casos, aún es un problema abierto.

### Agradecimientos

Agradecemos al Instituto de Ciencia y Tecnología del Gobierno del Distrito Federal (ICyT-GDF) por el apoyo financiero a este proyecto; asimismo Rosa M. Quispe Siccha agradece al ICyT-GDF por la beca de posdoctorado actualmente vigente.

### Bibliografía

- <sup>1</sup>D.M. Parkin, F. Bray, J. Ferlay, P. Pisani, "Global Cancer Statistics, 2002", *C.A. Cancer J. Clin.*, **55**, (2005), 74-108.
- <sup>2</sup>World Health Organization y GLOBOCAN.
- <sup>3</sup>S.J. Nass, I.C. Henderson, J. C. Lashof, *Mammography and Beyond: Developing Technologies for the Early Detection of Breast Cancer*, National Academies Press, 2001.
- <sup>4</sup>[www.cancer.org](http://www.cancer.org)

<sup>5</sup>A. Kharine1, S. Manohar, R. Seeton, R.G.M Kolkman, R.A. Bolt, W. Steenbergen, F.F.M. de Mul, "Poly(vinyl alcohol) Gels for use as tissue phantoms in photoacoustic mammography", *Phys. Med. Biol.*, **48**, (2003), 1-14.

<sup>6</sup>C.G A. Hoelen, F.M. de Mul, R. Pongers A. Dekker, "Three-Dimensional Photoacoustic Imaging of Blood Vessels in Tissue", *Opt. Letters*, **23** (1998), 648.

<sup>7</sup>Notice on Medical Laser Products, Laser notice 44, Department of Health and Human Services of the United States of America, 1995.

<sup>8</sup>A.A. Oraevsky, S.L. Jacques, F.K. Tittel, "Measurement of Tissue Optical Properties by Time-resolved Detection of Laser-induced Transient Stress", *Appl. Optics*, **36** (1997), 402.

<sup>9</sup>A J. Smith, J.P. Connerade, C. García-Segundo, "A Device for Simultaneously Reflecting and Detecting Electromagnetic Radiation" (A Mirror Detector, MITOR), Patente US2006104319 (mayo, 2006) y WO 2004/040249 (marzo, 2005).

<sup>10</sup>P. Ueberschlag, "PVDF Piezoelectric Polymer", *Sensor Review*, **21** (2001), 118-125.

<sup>11</sup>B.J. Tromberg, N. Shah, R. Lanning, A. Cerussi, J. Espinoza, T. Pham, L. Svaasand, J. Butler, "Non-Invasive In Vivo Characterization Of Breast Tumors Using Photon Migration Spectroscopy", *Neoplasia*, **2** (2000), 26-40.

<sup>12</sup>B.W. Pogue, S.P. Poplack, T.O. McBride, W.A. Wells, K.S. Osterman, U.L. Osterberg, K.D. Paulsen, "Quantitative Hemoglobin Tomography with Diffuse Near-Infrared Spectroscopy:

Pilot Results in the Breast", *Radiology*, **218** (2001), 261-266.

<sup>13</sup>S. Manohar, S.E. Vaartjes, J.C.G. Van Hespén, J.M. Klaase, F.M. Van den Engh, W. Steenbergen, T.G. Van Leeuwen, "Initial Results of In Vivo Non-Invasive Cancer Imaging in the Human Breast Using Near Infrared Photoacoustics", *Optics Express*, **15** (2007), 12277.

<sup>14</sup>W. Steenbergen, F.F.M. De Mul, J. Greve, Optical Phantom Suitable for Simulating the Optical Properties of Biological Material and a Method, Patente EPO: EP0906936 (abril, 1999) y US 6224969 (mayo, 2001).

<sup>15</sup>J. Fromageau, J.L. Lennisson, C. Schmitt, R.L. Maurice, R. Mongrain, G. Cloutier, "Estimation of Polyvinyl Alcohol Cryogel Mechanical Properties with Four Ultrasound Elastography Methods and Comparison with Gold Standard Testings", *IEEE Transact. Ultrasonics, Ferroelect and Freq. Control*, **54** (2007), 498-509.

<sup>16</sup> I.L. Medintz, H.T. Uyeda, E.R. Goldman, H. Mattoussi, "Quantum Dot Bioconjugates for Imaging, Labelling and Sensing", *Nat. Mater.*, **4** (2005), 435-446.

<sup>17</sup>N.L. Rosi, C.A- Mirkin, "Nanostructures in Biodiagnostics", *Chem. Rev.*, **105** (2005), 1547-1562.

<sup>18</sup>A. García-Valenzuela, C. Sánchez-Pérez, A. Reyes-Coronado, R.G. Barrera, "On the Measurement of the Effective Refractive Index of Biological Colloids", *Key Engineering Materials*, **381-382** (2008), 345-348.



Cristina Arnedo, *Rumbo a cielos encantados*, acrílico, mixta sobre tela (detalle).

# Superconductividad y magnetismo

Francisco Morales Leal,\* Departamento de Materia Condensada y Criogenia, IIM, UNAM

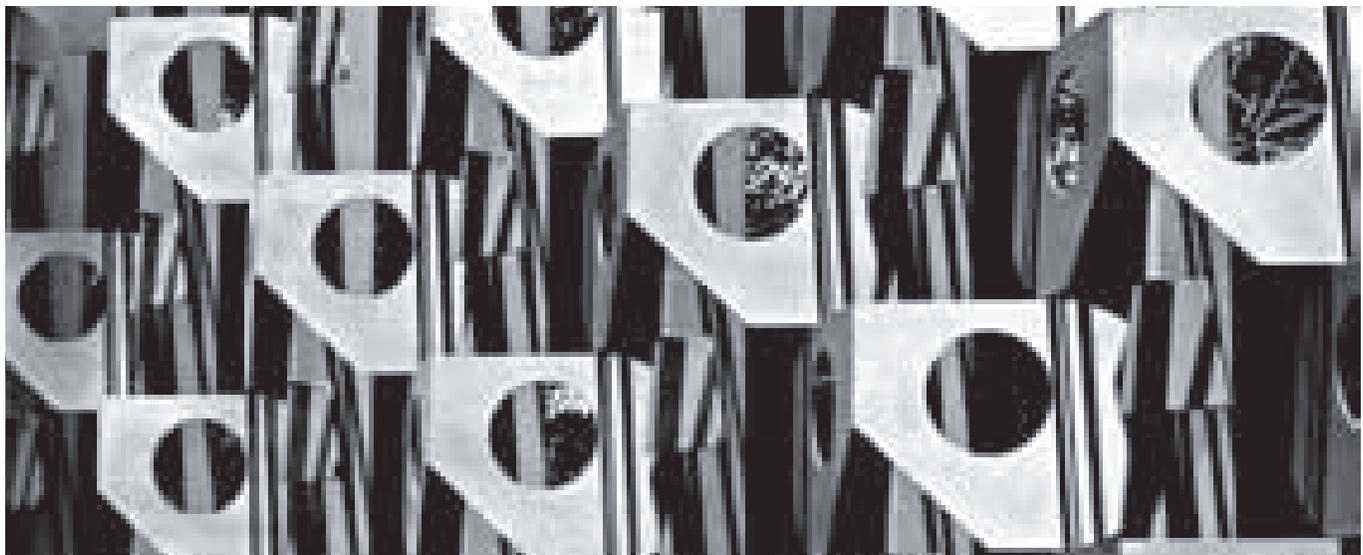
## Introducción

La superconductividad es un fenómeno de origen cuántico que se refleja en el comportamiento macroscópico de un material. Los materiales en el estado superconductor (SC) presentan dos características intrínsecas: resistencia eléctrica nula y diamagnetismo perfecto o efecto Meissner. Ambos efectos se observan a temperaturas menores a la temperatura característica del material, llamada temperatura crítica,  $T_c$ . Dicha temperatura divide el comportamiento del material en un estado considerado normal ( $T > T_c$ ) y el estado SC. El estado superconductor es resultado de la condensación de los electrones que se encuentran en la superficie de Fermi. El proceso de condensación está ligado con una interacción electrónica atractiva entre pares de electrones (pares de Cooper), que se lleva a cabo por medio de la interacción de los electrones con las vibraciones de los átomos (interacción electrón-fonón). Adicionalmente, como resultado de esta interacción el sistema electrónico pasa a un estado de menor energía, lo cual se refleja en la formación de una brecha prohibida ( $2\Delta$ ) en la densidad de estados electrónicos.

Estas y otras características de los superconductores fueron explicadas por Bardeen, Cooper y Schrieffer en su teoría mi-

croscópica propuesta en 1957. Esta teoría, llamada BCS, describe principalmente el comportamiento de los elementos y aleaciones (sobre todo binarias) superconductoras. Sistemas más complejos no pueden describirse completamente con esta teoría.

Además de la  $T_c$  existen otros parámetros críticos asociados con la superconductividad, que son la corriente crítica ( $J_c$ ) y el campo crítico ( $H_c$ ). Si un SC es sometido a un campo de magnitud mayor a  $H_c$ , el superconductor pasa al estado normal. Lo mismo ocurre si se le aplica una corriente eléctrica mayor a  $J_c$ . Dado que el campo magnético puede modificar el estado superconductor, fue de interés estudiar el efecto que producen impurezas de elementos magnéticos (metales de transición y tierras raras) en los materiales superconductores. Por ejemplo, se estudió el efecto que producen impurezas de Gd en la temperatura crítica del La ( $T_c=5.7$  K). Los estudios mostraron que si hay entre 1 y 2% de impurezas la superconductividad se elimina. La figura 1 muestra la gráfica de la temperatura ( $T$ ) en función del porcentaje de impurezas de Gd; como se puede observar, la  $T_c$  del lantano decrece con el aumento de Gd. Para 3% de Gd la muestra presenta un comportamiento ferromagnéti-



Toumani Camara Velázquez, fotografía.

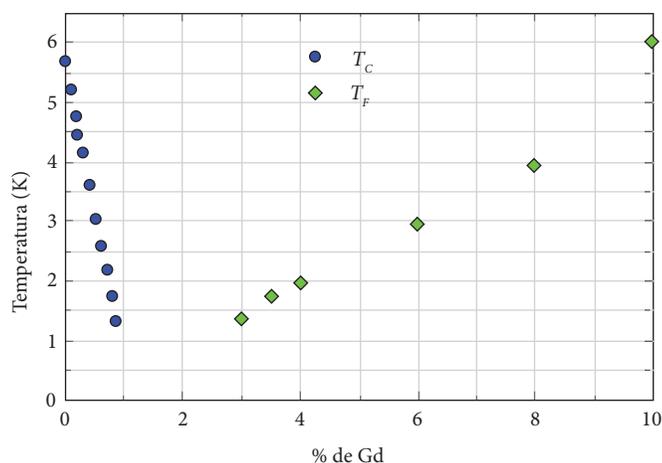


Figura 1. Dependencia de la temperatura crítica superconductora ( $T_C$ ) y de la temperatura de ordenamiento ferromagnético ( $T_F$ ) que ocurre en el lantano como función del porcentaje de gadolinio.

co, con una temperatura de ordenamiento ( $T_F$ ) que se incrementa con el contenido de Gd. Este tipo de observaciones promovieron la idea de que la superconductividad y el orden magnético eran dos procesos que se excluían uno al otro, en otras palabras, que ambos fenómenos no se presentaban en el mismo espécimen. Cabe señalar que existen casos en los que las impurezas paramagnéticas también terminan con la superconductividad.

## Hay materiales superconductores con orden magnético

La explicación de la pérdida de la superconductividad en presencia de impurezas magnéticas es resultado de la interacción del espín de los electrones con los momentos magnéticos asociados con las impurezas. Cuando se presenta una interacción entre el momento magnético del átomo y un electrón de un par de Cooper, se modifica la dirección del espín del electrón faltando a la condición de que los electrones que forman el par de Cooper deben tener espines opuestos, como consecuencia, el par de Cooper se rompe. La condición de que un par de Cooper debe tener momentum y espín opuestos se estableció en la teoría BCS.

El descubrimiento de nuevos materiales superconductores cambió radicalmente la idea de la exclusión entre superconductividad y orden magnético, ya que en la década de 1970 se descubrieron materiales superconductores con ambos fenómenos en el mismo espécimen. En este artículo se describen algunas de las características físicas que identifican a diferentes grupos de superconductores que presentan orden magnético.

Los compuestos que aquí se mencionan no representan una lista exhaustiva de los superconductores con orden magnético, hay algunos más que, por limitaciones de espacio, no se mencionan.

### Fermiones pesados

A finales de la década de 1970, se descubrió una serie de compuestos con una característica muy peculiar que llamó mucho la atención: la masa efectiva electrónica ( $m^*$ ) era mucho mayor que la masa del electrón libre ( $m_e$ ), por esta razón fueron etiquetados como fermiones pesados (FP). El primer FP descubierto fue el  $CeCu_2Si_2$ , que presenta superconductividad y orden antiferromagnético (AFM) en el mismo espécimen. Un comportamiento que, como ya se mencionó, se consideraba inexistente. En este compuesto la  $T_C=0.6$  K y la temperatura de ordenamiento magnético es  $T_N=0.7$  K,  $T_N$  es la temperatura de Néel. Para este compuesto se encontró que  $m^* = 220 m_e$ . Cabe aclarar que no todos los FP presentan superconductividad y orden magnético. Al considerar los elementos que forman los FP se observa que contienen elementos de las tierras raras y actínidos. Estos elementos se caracterizan por tener capas electrónicas  $4f$  y  $5f$  semillenas, siendo el Ce, Yb y U los elementos más típicos en los FP. En estos compuestos las bandas  $f$  se traslapan con la banda de conducción, con lo cual algunos electrones  $f$  pasan a formar parte de la banda de conducción. Hay que recordar que en general los electrones  $f$  están localizados y son responsables de las propiedades magnéticas.

El  $URu_2Si_2$  es un ejemplo en donde se aprecia una clara coexistencia entre superconductividad y AFM. Este SC presenta una transición a un estado antiferromagnético a  $T_N=17.5$  K y pasa al estado superconductor a  $T_C=1.35$  K. En este caso se observa que a  $T_N$  se abre una brecha en la densidad de estados



Toumani Camara Velázquez, fotografía.

electrónicos cuyo origen se debe a la formación de una onda de densidad de espín (ODE). A la temperatura de transición al estado SC, como es de esperarse, se abre la brecha superconductora. Estas brechas se abren en diferentes regiones de la superficie de Fermi y ambas existen a temperaturas menores a  $T_C$ . Respecto al tamaño de la brecha asociada con la ODE y el SC, se ha reportado que difieren por un orden de magnitud, como se observó con experimentos de contactos puntuales. Como se mencionó, la brecha que se observa en el estado AFM se asoció con la formación de una onda de densidad de espín, sin embargo, actualmente se considera que el parámetro de orden asociado con la transición observada a 17.5 K es desconocido, por lo que en la literatura se le llama parámetro de orden oculto. La determinación de este parámetro de orden oculto es un problema sin resolver hasta la fecha.

### Superconductores ferromagnéticos

Las familias  $\text{RMO}_6\text{X}_8$  ( $\text{X}=\text{Se}, \text{S}$ ) y  $\text{RRh}_4\text{B}_4$  ( $\text{R}$  representa los elementos de las tierras raras) son compuestos que presentan superconductividad y orden magnético. En la mayoría de estos compuestos la superconductividad coexiste con un orden magnético del tipo AFM. Sobresalen los casos del  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  y del  $\text{HoMo}_6\text{S}_8$ , dos superconductores con los cuales se puede ejemplificar la competencia entre orden ferromagnético (FM) y la superconductividad. Estos dos materiales presentan el efecto conocido como superconductividad re-entrante. Este efecto consiste en lo siguiente: al enfriar el material desde el estado normal y alcanzar la temperatura crítica ( $T_{C1}$ ) el material pasa al estado SC como es lo usual. Al disminuir más la temperatura el material recobra el estado normal a  $T_{C2}$ , temperatura que es comparable con la temperatura de ordenamiento FM ( $T_F$ ). En medidas de  $R$  vs  $T$  este efecto se manifiesta en que la resistencia eléctrica es cero únicamente entre  $T_{C1}$  y  $T_{C2}$ . Este comporta-

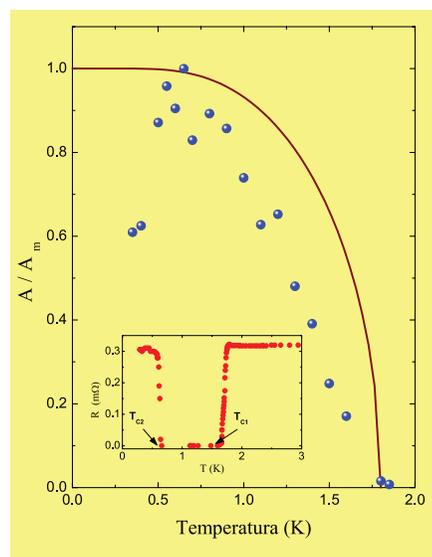
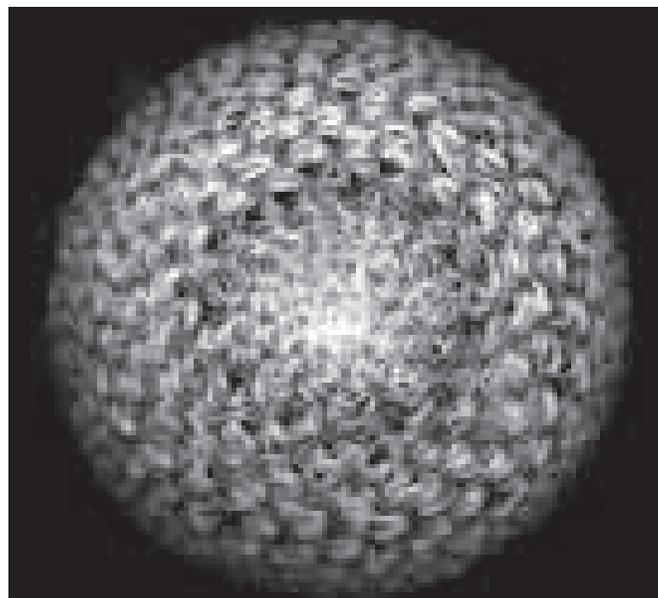


Figura 2. Variación del área bajo las curvas  $dV/dI(V)$  en función de la temperatura. La curva continua es el comportamiento de la brecha superconductora en función de la temperatura según la teoría BCS. La gráfica interior muestra la dependencia de la resistencia eléctrica en función de la temperatura.



Toumani Camara Velázquez, fotografía.

miento se puede observar en la gráfica interior de la figura 2. Respecto al orden de las transiciones, se puede mencionar que la transición que ocurre a  $T_{C2}$  es de primer orden, a diferencia de la transición a  $T_{C1}$ , que es de segundo orden.

Mediante experimentos de contacto puntual en  $\text{HoMo}_6\text{S}_8$  se analizó el área bajo las curvas de la resistencia diferencial ( $dV/dI$ ) en función del voltaje ( $V$ ), que se considera que está relacionada con la brecha superconductora. El área en función de  $T$  se incrementa conforme la temperatura disminuye, sin embargo, a  $T_{C2}$  el área disminuye. Este resultado sugiere que la superconductividad persiste en el estado FM, lo cual implica una coexistencia. El hecho de que a  $T$  ligeramente mayor que  $T_{C2}$  se presente una distribución no homogénea de dominios FM y superconductor podría servir como base para decir que a  $T < T_{C2}$  esta distribución de dominios persiste con la característica de que los dominios magnéticos se incrementan conforme disminuye  $T$ .

### Superconductores cerámicos

El descubrimiento de los superconductores cerámicos, también denominados cupratos o superconductores de alta temperatura crítica de transición, además de su temperatura crítica tan alta ( $T_C$  entre 30 K y 133 K), trajo nuevamente la presencia del magnetismo al panorama de la superconductividad. Estos materiales presentan un comportamiento físico muy variado dependiendo del “dopado”, que se logra mediante la sustitución de algún elemento o debido al contenido de oxígeno. La figura 3 muestra el diagrama de fase, temperatura vs dopado ( $x$ ) de dos superconductores cerámicos;  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ , un superconductor cuyos portadores de carga son electrones y el  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , en donde los portadores de carga son huecos.

Por lo que se refiere a la superconductividad y el magnetismo, ambos superconductores presentan regiones similares; una región superconductor y una región AFM. Como se puede observar en la figura mencionada, la región en la que tienen un comportamiento AFM ocurre para un dopado bajo, en donde por lo general tienen un comportamiento tipo aislante eléctrico. La cercanía entre las regiones AFM y SC sugiere que la formación de pares de Cooper podría estar mediada por fluctua-

que es resultado de la formación de pares de Cooper que no están correlacionados. Un aspecto importante en los superconductores cerámicos es su sorprendente diversidad en el comportamiento de los vórtices, aspecto que se estudia actualmente.

El caso del compuesto  $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$  es de interés, ya que este SC presenta orden magnético y superconductividad. El  $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$  tiene una transición de tipo FM a temperaturas entre 133-136 K y una  $T_c$  entre 15-40 K. En este caso se consi-

## Los superconductores cerámicos presentan un comportamiento físico muy variado que depende del “dopado”

ciones de espín y no por fonones, como establece la teoría BCS. Esta consideración está respaldada por el hecho de que el efecto isotópico de los compuestos con la  $T_c$  óptima es prácticamente cero ( $T_c \propto M^\alpha$  con  $\alpha \approx 0$ ,  $M$  es la masa isotópica de alguno de los elementos que forman el SC), lo cual sugiere que la participación de los fonones es poco importante en el proceso de la superconductividad. Cabe señalar que  $\alpha = 0.5$  según la teoría BCS. Continuando con la descripción del diagrama  $T-x$ , en el caso del  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , puede observarse que entre la región AFM y la SC se comporta como un vidrio de espín (SG). A temperaturas mayores que la  $T_c$  existe una región en donde se ha observado la presencia de una pseudobrecha, delimitada por una temperatura característica  $T^*$ , a partir de la cual se inicia el estado normal. El origen de esta pseudobrecha no está bien determinado hasta hoy. En esencia se manejan dos hipótesis: una propone que el origen se debe al magnetismo y la otra dice

dera que el orden FM es de tipo itinerante. El orden magnético se ha asociado con los momentos magnéticos del Ru, ya que el momento magnético del Gd parece no participar a  $T > 4$  K. En vista de este resultado, y con la idea de reforzar el magnetismo, se ha sustituido parcialmente el Ru por Fe. El resultado de estas sustituciones es la disminución de la  $T_c$  y de la  $T_f$  con el aumento de Fe. Está claro que en este tipo de compuesto hay coexistencia de FM y SC. Una posible explicación de este hecho es considerar que el parámetro de orden magnético de los momentos del Ru está confinado a los planos  $\text{RuO}_2$ , de tal forma que su influencia sobre los planos de  $\text{CuO}_2$  es mínima, lo que disminuye la probabilidad de rompimiento de pares de Cooper, sin embargo el magnetismo prevalece sobre la superconductividad al medir la magnetización como función de la temperatura.

### Borocarburos

Los borocarburos son aleaciones intermetálicas con fórmula  $\text{RM}_2\text{B}_2\text{C}$ , en donde R corresponde al itrio o a un elemento de las tierras raras y M puede ser Ni, Pt o Co. En estas aleaciones se tiene la presencia de electrones de capa  $4f$  de las tierras raras y electrones  $d$  de los elementos intermetálicos. La presencia de este tipo de electrones origina que algunos de los borocarburos presenten tanto superconductividad como orden magnético. Sobresale el caso del  $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ , que presenta superconductividad y FM. Este compuesto pasa al estado SC a  $T_c = 10.5$  K, al bajar la temperatura pasa por un estado AFM a 6.8 K para finalmente adquirir un orden FM débil a 2.3 K. En el caso del  $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$  se presenta superconductividad re-entrante cuando se somete a un campo magnético de 0.13 T, el mismo efecto se obtiene al sustituir parcialmente el Ni por Co. Este SC tiene una  $T_c = 8$  K y una  $T_N = 5.2$  K, en este intervalo de temperatura se considera una coexistencia entre AFM y SC.

Es importante destacar el papel de los electrones  $f$  que, como en el caso de los fermiones pesados, juegan un papel trascen-

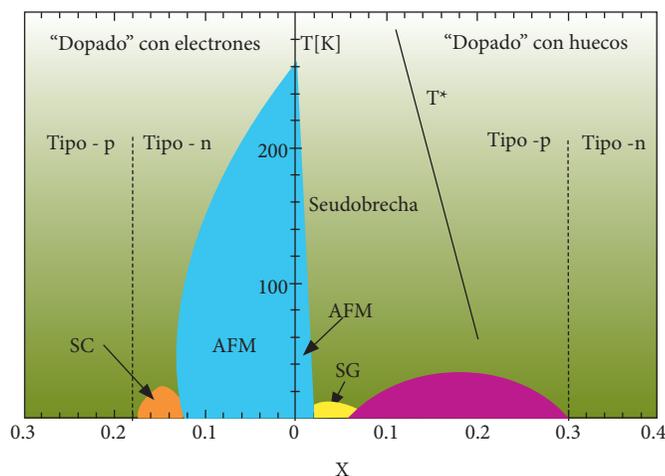


Figura 3. Diagrama de fase  $T-x$  de  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$  (izquierda) y  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (derecha), en el primero los portadores de carga son electrones, mientras que en el segundo son huecos. Es notable la simetría del diagrama en el sentido de que en ambos compuestos se tiene una región antiferromagnética y una región superconductor.

dente en el comportamiento magnético y SC. El compuesto  $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$  se considera un fermión pesado, ya que el coeficiente del término lineal en el calor específico es de  $530 \text{ mJ mole}^{-1} \text{ K}^{-2}$ , indicativo de una masa efectiva del orden de  $100 m_e$ . Sin embargo, en este compuesto no se observa ni orden magnético ni superconductividad, al menos hasta una temperatura de 50 mK. Dado que tanto el Ni como el Co son elementos magnéticos, resulta sorprendente que no contribuyan al magnetismo en esta familia de compuestos.

### Superconductores basados en Fe

Recientemente se descubrió el compuesto  $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$  con una  $T_c = 26 \text{ K}$ . Aunque resulta sorprendente la presencia de un elemento ferromagnético como el Fe en un compuesto SC, existe el antecedente de que el Fe sometido a presiones entre 15 y 30 GPa presenta superconductividad con una  $T_c$  cercana a 2 K. Los superconductores basados en Fe se consideran como superconductores de alta temperatura, ya que se han reportado temperaturas hasta de 56 K. Hasta ahora se han encontrado cuatro familias de estos compuestos:  $\text{LaFeAsO}$ ,  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ ,  $\text{LiFeAs}$  y  $\text{FeSe}$ , en donde el As puede ser reemplazado por un elemento de la columna VA o VIA; en cuanto al La, éste puede ser sustituido por Ba, Ca, Li o K. A semejanza de los cupratos, en donde se forman planos de Cu-O, en estos compuestos se forman capas corrugadas de Fe-As en las cuales, según pensamos, se lleva a cabo el proceso de superconducción. Una característica común de estos compuestos, además de la superconductividad, es que al enfriarse el compuesto se presentan fluctuaciones de espín que concluyen en la formación de una ODE. Como en el caso de los cupratos, la  $T_c$  depende de la concentración de portadores, que se modifica mediante la sustitución parcial de alguno de los elementos por otro con valencia diferente. La figura 4 muestra el diagrama de fase  $T$ - $x$  del

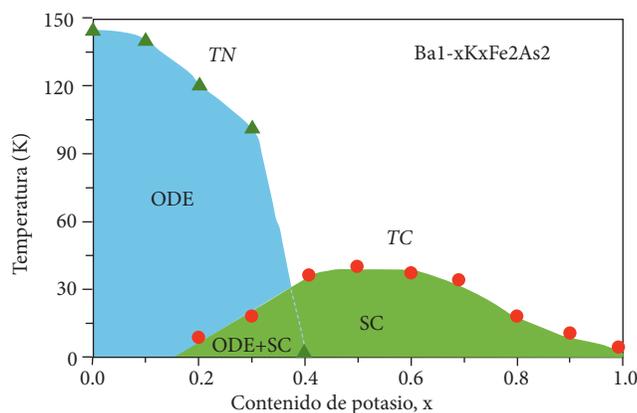


Figura 4. Diagrama de fases temperatura–contenido de potasio en el  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ . El contenido de potasio determina el comportamiento tanto magnético como superconductor. Nótese la región de coexistencia de la superconductividad y la ODE.



Toumani Camara Velázquez, fotografía.

$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ . Como se observa, a concentraciones bajas de potasio el compuesto presenta una ODE, una región superconductora para  $0.2 < x < 1$  y una región en donde ambos comportamientos coexisten ( $0.2 < x < 0.4$ ). A la temperatura de la transición magnética también se presenta una transición estructural; a altas temperaturas es tetragonal y a  $T < T_N$  es ortorrómbica.

### Conclusiones

Finalmente y a manera de conclusión puede decirse que los materiales superconductores que presentan orden magnético no son tan escasos y que el orden magnético puede desempeñar un papel preponderante en el origen de la superconductividad. También está claro que queda mucho por entender en este tipo de superconductores.

### Lecturas complementarias

- K.H. Muller, V. N. Narozhnyi, “Interaction of Superconductivity and Magnetism in Borocarbide Superconductors”, *Rep. Prog. Phys.*, **64** (2001) 943-1008.
  - P.C. Canfield, “Fishing the Fermi Sea”, *Nature Physics*, **4** (2008) 167-169.
  - P.W. Klamut, “Superconductivity and Magnetism in the Ruthenocuprates”, *Supercond. Sci. Technol.*, **21** (2008) 093001.
  - C. Day, “Iron-Based Superconductors”, *Physics Today*, **62** (2009) 36-40.
  - J. Plagione, R.L. Greene, “High-Temperature Superconductivity in Iron-Based Materials”, *Nature Physics*, **6** (2010) 645-658.
- \*fmleal@unam.mx

## Instituto de Investigaciones en Materiales - UNAM

Universidad Nacional Autónoma de México.  
Circuito Exterior. Cd. Universitaria.  
Del. Coyoacán. CP. 04510. México. DF.

*Dirección:* [ofdiriim@servidor.unam.mx](mailto:ofdiriim@servidor.unam.mx) Tel. (55) 5622 4500 /Fax. (55) 5616 0754

*Vinculación:* [ialfonso@iim.unam.mx](mailto:ialfonso@iim.unam.mx) Tel. (55) 5622 4502



### Nuestro Instituto ofrece:

- ▣ Desarrollo de materiales avanzados
- ▣ Asesoría en procesos industriales
- ▣ Pruebas y caracterización de materiales (cerámicos, metálicos, poliméricos, compuestos, fluidos complejos)
- ▣ Transferencia de tecnologías y materiales
- ▣ Cursos de capacitación y actualización
- ▣ Búsquedas de información científico-técnica
- ▣ Desarrollo de dispositivos específicos
- ▣ Nitrógeno líquido
- ▣ Fabricación de piezas mediante control numérico
- ▣ Simulación computacional

¡Visítenos! [www.iim.unam.mx](http://www.iim.unam.mx)



**INVESTIGACIÓN  
INNOVACIÓN  
DESARROLLO**

# Tratamiento de aguas grises: alternativas técnicas y económicas

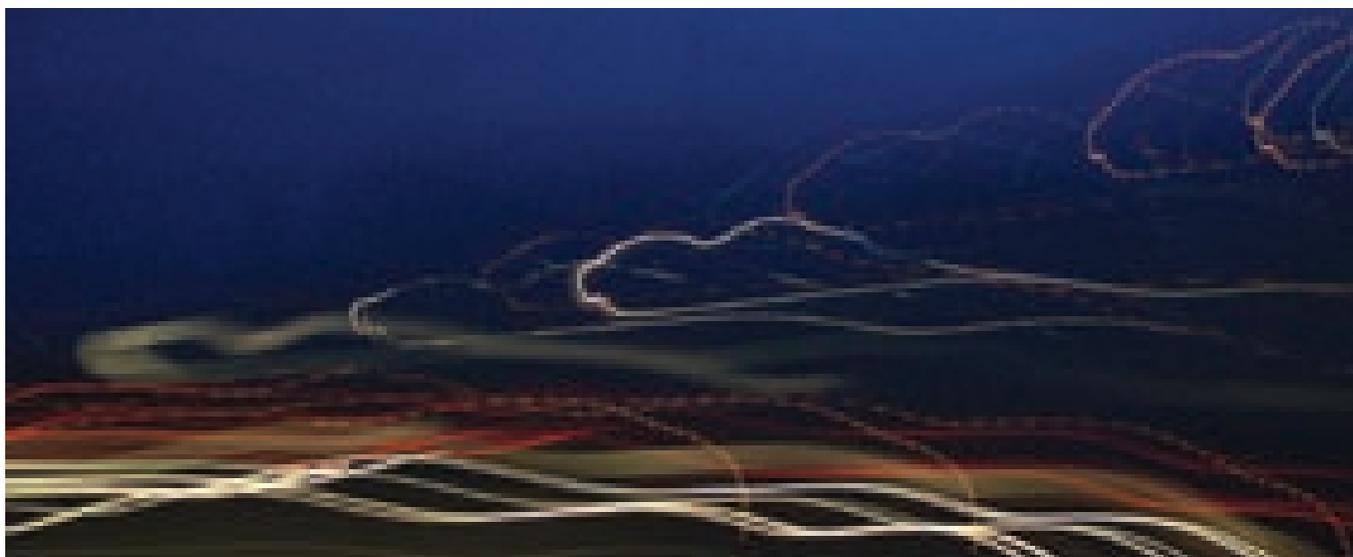
Mariana García Vera y Jesús Gracia Fadrigue,\* Facultad de Química, Laboratorio de Superficies, UNAM

De acuerdo con las tendencias del crecimiento poblacional y la problemática actual de escasez de agua, es imperativo el desarrollo de nuevas tecnologías destinadas a la recuperación y reuso de aguas residuales mediante alternativas de bajo costo. En particular, es importante disponer de los materiales adecuados para su tratamiento y también establecer procedimientos técnicamente accesibles para todo tipo de usuarios. Dentro de las aguas residuales se encuentran las aguas grises, generadas en los procesos industriales de sanitización, detergencia textil, automotriz, metalmecánica y, en el ámbito doméstico, las aguas que provienen del cuidado personal y de lavandería. En este trabajo se proponen algunas tecnologías que involucran procedimientos prácticos y económicos, además de materiales accesibles tanto para el mercado doméstico como industrial, para la recuperación de las aguas residuales grises.

Las aguas residuales según la NOM-003-SEMARNAT-1997 (SEMARNAT 1997) son aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, de servicios, agrícolas, pecuarios, domésticos, incluyendo fraccionamientos y en general de cualquier otro uso, así como sus mezclas. En el hogar existen dos tipos de agua

residual y cada una puede ser tratada y usada de varias maneras. El agua negra es la que está mezclada con desechos del servicio sanitario. La gris es agua residual proveniente de la lavadora, el aseo personal y la cocina, que no se ha mezclado con el agua residual del servicio sanitario.

Los materiales más abundantes en el agua gris son jabones y detergentes, que combinan en una sola molécula un grupo hidrófobo y uno hidrófilo. Estas moléculas tienden a agregarse en las interfases entre el medio acuoso y las otras fases del sistema, como aire, líquidos oleosos y partículas, por lo tanto tienen propiedades como formación de espuma, emulsificación y suspensión de partículas. Los detergentes incluyen uno o más ingredientes activos que complementan su función como limpiadores, tales como fosfatos, silicatos, carbonatos, estabilizadores, colorantes, fragancias, etc. Los detergentes, como contaminantes, se mezclan con las aguas limpias y residuales debido a la descarga de residuos acuosos del lavado doméstico e industrial de ropa y otras operaciones de limpieza. Un alto contenido de detergentes en el agua puede provocar toxicidad para la vida acuática y crecimiento desmesurado de la flora acuática causado por el aporte de fosfatos.



Marta Camarillo, fotografía.

De las fuentes de agua gris consideradas en este trabajo, se descartaron las provenientes de la cocina, debido a su alto contenido de materia orgánica. El tratamiento de las aguas grises se efectuó en dos etapas: la primera consiste en la adición de cal, que reacciona con los tensoactivos iónicos, lo que permite su precipitación como jabones insolubles y la adsorción de los tensoactivos no iónicos sobre las partículas de cal en suspensión, además de ayudar a eliminar las bacterias presentes debido al pH alcalino que produce la cal en solución. La calidad del agua con alta alcalinidad y alta dureza hace que su reuso sea poco favorable; en los procesos de lavado, por ejemplo, los jabones de calcio insolubles que se forman se depositan en las fibras, tinajas, baños, regaderas, etc. Por lo cual es necesario proponer como segunda etapa de tratamiento alternativas de procesos factibles y económicos para mejorar la calidad del agua y su reuso, tales como precipitación con dióxido de carbono, empleo de coagulantes y ablandamiento de agua con minerales y zeolitas.

## Materiales y métodos

### Muestras de agua gris

El agua residual utilizada en la experimentación se obtuvo a partir de diferentes muestras de lavadora de hogar y de lavandería. El agua gris manejada como efluente de cada proceso se utilizó por lotes, que no se dejaban almacenados durante más de tres días, debido a la generación de gases causados por la descomposición orgánica. Las muestras originales con las que se efectuó cada experimento, fue caracterizada mediante parámetros fisicoquímicos y biológicos. Los parámetros fisicoquímicos fueron tensión superficial ( $\sigma$ ), dureza, conductividad ( $\Lambda$ ), turbidez y pH. La determinación de tensión superficial se realizó con el método del anillo, que consiste en medir la fuerza necesaria para separar un anillo de la superficie de un líquido;

se emplearon un anillo de platino, una balanza digital y un elevador mecánico. La dureza total se evaluó por el método de titulación con EDTA y para la determinación de conductividad, turbidez y pH se utilizaron, respectivamente, un conductímetro, un turbidímetro digital y un pHmetro. La valoración de los parámetros biológicos se desarrolló con base en las normas mexicanas NMX-AA-030-SCFI-2001 (SCFI 2001) para la determinación de la DQO y NMX-AA-113-SCFI-1999 (SCFI 1999) para la determinación de Huevos de Helminto.

### Etapas experimentales

La propuesta de las etapas experimentales así como el diseño de los procesos para el tratamiento de las aguas grises se efectuaron con base en el conocimiento previo de los principales contaminantes que están presentes en las aguas grises según su fuente.

## La cal reacciona con los tensoactivos iónicos

Se consideraron varias alternativas que contribuyen con la reutilización de las aguas grises tratadas mediante procesos factibles y económicos en dos etapas; la primera consiste en la adición de hidróxido de calcio. Los procedimientos propuestos para el tratamiento se describen en la figura 1.

### Reacción: adsorción con hidróxido de calcio

Se tomaron muestras de agua gris a las que se añadieron diferentes concentraciones de hidróxido de calcio con el propósito de definir la cantidad mínima requerida para la precipitación de contaminantes presentes en la muestra; se requiere que la cantidad de cal en la solución se encuentre en saturación. La

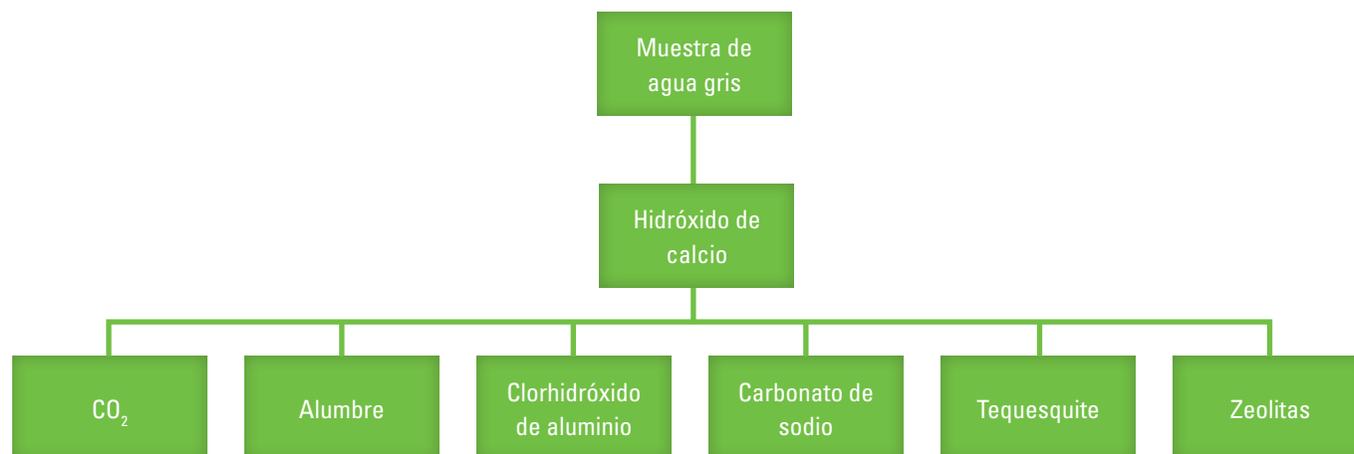


Figura 1. Diagrama de flujo de los tratamientos de aguas grises.

mezcla bajo agitación se dejó reposar durante al menos diez minutos antes de filtrarla. Se efectuaron las caracterizaciones fisicoquímica y biológica correspondientes en el agua tratada.

### **Alternativas de tratamiento para la segunda etapa**

La calidad del agua con alta alcalinidad y alta dureza que se recibe de la primera etapa hace que su reuso sea poco factible, por lo que es necesario eliminar el exceso de hidróxido de calcio en solución, lo cual conduce al desarrollo de procesos alternativos como segunda etapa del tratamiento de las aguas grises. Para la disminución de la dureza se emplean carbonato de sodio, tequesquite o zeolitas como intercambiadores iónicos. Para la neutralización del pH, así como para la disminución en la dureza, se consideró el uso de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) o coagulantes (alumbre y clorhidróxido de aluminio).

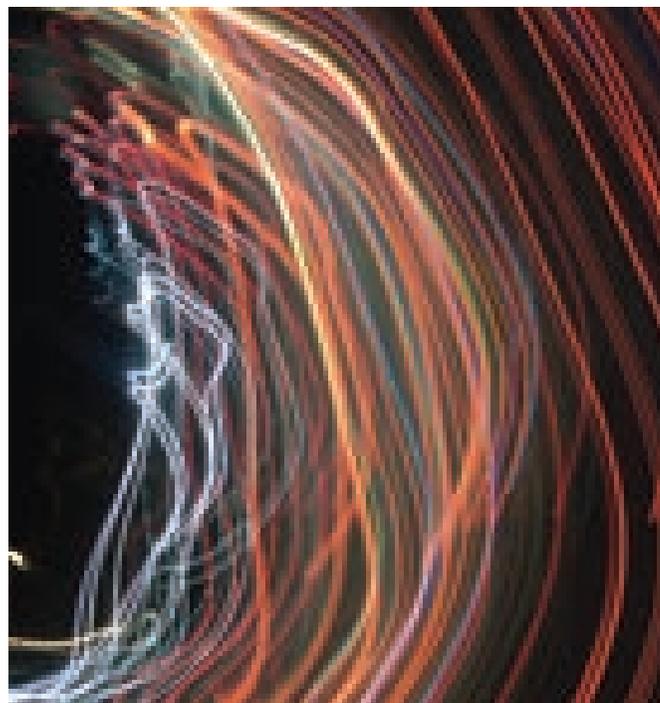
### **Precipitación con dióxido de carbono**

La absorción de dióxido de carbono en agua produce acidez en la solución como consecuencia de la formación de ácido carbónico. De la reacción entre el hidróxido de calcio y el dióxido de carbono se obtiene el precipitado de carbonato de calcio, que elimina la dureza del agua y estabiliza el pH.

Como segunda etapa del sistema de tratamiento con cal, el efluente se trató con  $\text{CO}_2$  a través de una columna empacada con piedra pómez, que sirve para aumentar el área de contacto entre el efluente y el  $\text{CO}_2$ . Se realizaron dos pruebas, en una se hizo variar el flujo de  $\text{CO}_2$  manteniendo el flujo de efluente constante y en la otra se procedió a la inversa.



Marta Camarillo, fotografía.



Marta Camarillo, fotografía.

### **Tratamiento con alumbre**

El alumbre es una sal doble ( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) de aluminio y potasio, un producto barato y fácil de adquirir, que tiene una amplia variedad de usos, entre los que destacan, como coagulante y floculante para el tratamiento de aguas. Los procesos de coagulación y floculación se pueden resumir como una etapa en la cual las partículas se aglutinan en pequeñas masas llamadas flocs, cuyo peso específico debe superar al del agua y así precipitar.

Se tomaron muestras del efluente previamente tratado con cal, a las que se les añadió alumbre a diferentes concentraciones hasta obtener un pH neutro ( $\text{pH}=7$ ). La mezcla después de agitación, se dejó reposar y posteriormente se filtró. Se realizaron las caracterizaciones fisicoquímica y biológica correspondientes en el agua tratada.

### **Tratamiento con clorhidróxido de aluminio**

El clorhidróxido de aluminio ( $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ ) es un coagulante sintético que reacciona para formar polihidróxidos de aluminio, que se precipitan como flocs grandes y consistentes. Los flocs absorben los contaminantes del agua, que se precipitan y pueden removerse fácilmente.

Se tomaron muestras del efluente previamente tratado con cal, a las que se les añadió clorhidróxido de aluminio, variando la concentración hasta conseguir un pH neutro ( $\text{pH}=7$ ). La mezcla, después de agitación, se dejó reposar y posteriormente se filtró. Se efectuaron las caracterizaciones fisicoquímica y biológica correspondientes en el agua tratada.

### **Ablandamiento de agua con carbonato de sodio**

La adición de carbonato de sodio al agua previamente tratada con hidróxido de calcio produce el ablandamiento debido a la precipitación del carbonato de calcio. El ablandamiento del agua es un proceso que elimina la dureza, causada por la presencia de iones metálicos divalentes,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ .

## **D**esaparece al emplear zeolitas como intercambiadores iónicos

Se agregó carbonato de sodio a diferentes concentraciones en muestras del efluente previamente tratado con cal, para después definir las concentraciones más cercanas a una baja dureza. La mezcla, después de agitación, se dejó reposar y se filtró. Se hicieron las caracterizaciones fisicoquímica y biológica correspondientes en el agua tratada.

### **Ablandamiento de agua con tequesquite**

El tequesquite es un material salino constituido principalmente por bicarbonato y carbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaCl}$ ). Al añadir tequesquite al agua tratada con hidróxido de calcio, ocurre la precipitación del carbonato de calcio y por lo tanto la eliminación de la dureza del agua.

Se agregó tequesquite a diferentes concentraciones en muestras del efluente previamente tratado con cal, para luego definir las concentraciones cercanas a una baja dureza. La mezcla se dejó en agitación, después reposar y se filtró. Se efectuaron las caracterizaciones fisicoquímica y biológica correspondientes en el agua tratada.

### **Intercambio iónico con zeolitas**

El intercambio iónico es una de las propiedades más importantes de las zeolitas debido a su capacidad de efectuar modificaciones para cambiar sus propiedades superficiales (afinidad por compuestos orgánicos); esta propiedad de intercambio iónico es útil en más de un proceso industrial, en la agricultura, la acuicultura y otros usos ambientales. El comportamiento del intercambio iónico en una zeolita depende de la topología de la red, el tamaño del ión y su carga, la densidad de carga de la zeolita y la concentración del electrolito en solución.

Como otra alternativa para la segunda etapa del sistema de tratamiento del agua gris se empleó una columna con zeolitas del tipo clinoptilolita. El tratamiento consiste en pasar el efluente previamente tratado con cal a flujo constante a través de una columna de zeolitas. Se midió la conductividad y la dureza en muestras obtenidas a la salida de la columna hasta agotar la capacidad de intercambio catiónico de la zeolita con la

solución. Se realizaron las caracterizaciones fisicoquímica y biológica correspondientes en el agua tratada.

## **Resultados y discusión**

### **Reacción: adsorción con hidróxido de calcio**

Como primera etapa de tratamiento del agua gris, la adición de hidróxido de calcio reacciona con los jabones iónicos y se forman jabones metálicos insolubles que se precipitan. La adición en exceso de hidróxido de calcio permite, además, la eliminación de las bacterias presentes en el agua debido al pH. La remoción de los tensoactivos iónicos del agua gris conduce a un aumento en la tensión superficial; sin embargo, este aumento no alcanza el valor de la tensión superficial del agua (72.8 mN/m), lo que señala la presencia de compuestos con actividad superficial. Estos materiales son los tensoactivos no iónicos de tipo etoxilado, que no reaccionan con el hidróxido de calcio.

El agua gris tratada con hidróxido de calcio y posteriormente filtrada presentó una apariencia translúcida (figura 2). Los datos de turbidez antes y después del tratamiento con hidróxido de calcio indican que los sólidos suspendidos fueron removidos. Los valores de conductividad eléctrica varían según la adición de cal, a mayor cantidad aumenta la conductividad a pesar de que la solución esté saturada, esto se debe a la presencia de materiales contaminantes en la cal.



Figura 2. Agua gris tratada con cal. Los matraces, de izquierda a derecha, muestran las tres etapas de este tratamiento: agua gris, precipitado y agua resultante.

### **Precipitación con dióxido de carbono**

De la primera prueba llevada a cabo en este tratamiento se deduce que conforme se aumenta el flujo de  $\text{CO}_2$  en el agua tratada con hidróxido de calcio, disminuye el pH y por lo tanto la concentración de los iones  $\text{OH}^-$  (figura 3).

En la segunda prueba se observa que a menor gasto la concentración de los iones  $\text{OH}^-$  es menor, debido al tiempo de re-

Concentración de OH con respecto al flujo de CO<sub>2</sub>  
 Flujo de la sol. satCa(OH)<sub>2</sub>=235 cm<sup>3</sup>/min, T=20°C  
 La determinación de cada punto se efectuó parando el sistema.  
 Las muestras se tomaron cada 30s.

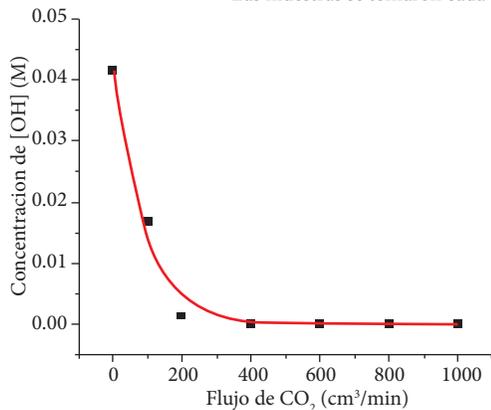


Figura 3. Variación de la concentración de los iones [OH<sup>-</sup>] con respecto al flujo de CO<sub>2</sub>.

sidencia dentro de la columna; a mayor tiempo, menor concentración (figura 4). El tiempo de residencia  $\theta$ , se expresa como  $\theta = V/Q$ , donde V es el volumen de la columna y Q el flujo a tratar de la solución saturada de hidróxido de calcio.

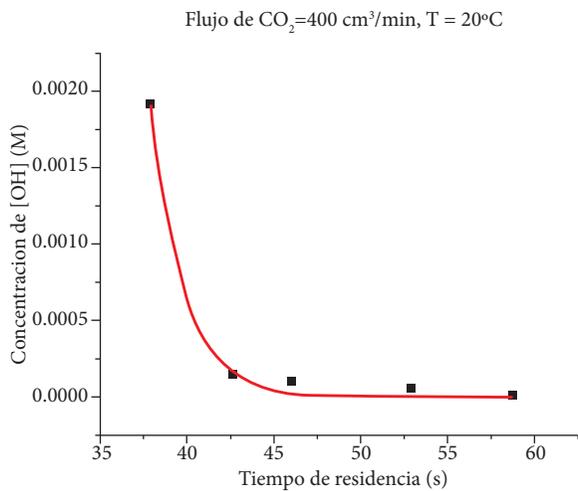


Figura 4. Variación de la concentración de los iones [OH<sup>-</sup>] con respecto al tiempo de residencia.

### Tratamiento con coagulantes

El efecto químico global del tratamiento con el alumbre, así como con el clorhidróxido de aluminio, es la disminución del pH y de la dureza del agua.

### Ablandamiento de agua con sales minerales

Al agregar carbonato de sodio o tequesquite a la solución saturada con hidróxido de calcio se forma el precipitado carbonato de calcio, al filtrarse se obtiene agua blanda (o suave). Los datos

de dureza antes y después del tratamiento indican que la dureza del agua fue prácticamente eliminada.

### Intercambio iónico con zeolitas

En el sistema de tratamiento con zeolitas como intercambiadores iónicos para el ablandamiento del agua se empleó la conductividad como parámetro fisicoquímico que indica la concentración de los iones en solución. La conductividad de la solución tratada a través de la columna de zeolitas aumenta conforme al tiempo (figura 5), lo cual implica que las zeolitas van agotando su capacidad de intercambio iónico. Durante el proceso, la dureza del agua puede variar, así como la velocidad del flujo a través del sistema. El lecho del intercambiador puede regenerarse con una salmuera de cloruro de sodio. La figura 6 muestra el comportamiento del intercambio iónico entre el calcio en la solución y el calcio depositado en la zeolita.

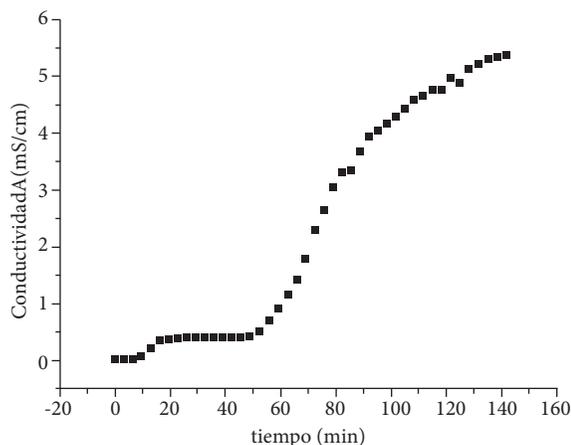


Figura 5. Variación de la conductividad de la solución saturada con CA(OH)<sub>2</sub> con respecto al tiempo después de ingresar a la columna de zeolitas.

Concentración de Ca<sup>2+</sup> en la solución vs Concentración de Ca<sup>2+</sup> en la zeolita

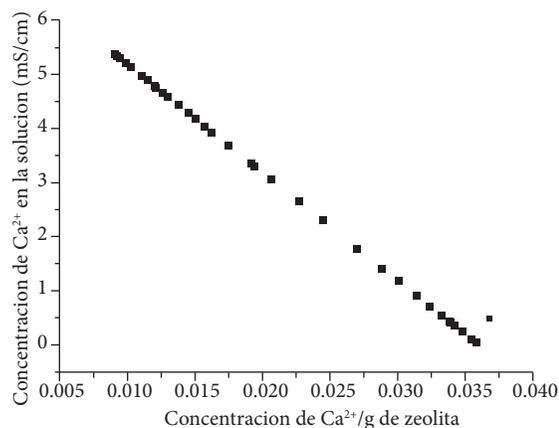


Figura 6. Comportamiento del intercambio iónico entre el calcio en la solución y el calcio depositado en la zeolita.

Cuadro 1. Resultados del análisis por fluorescencia de rayos X de la zeolita utilizada en la experimentación

Muestra	%SiO <sub>2</sub>	%TiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%MnO	%MgO	%CaO	%Na <sub>2</sub> O	%K <sub>2</sub> O	%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Suma
Zeolitas	73.78	0.256	15.55	1.565	0.155	1.318	4.321	0.561	2.399	0.030	99.94

La composición química de las zeolitas empleadas en la experimentación se determinó para los diferentes elementos (Si, Ti, Al, Fe etc.) mediante el análisis por fluorescencia de rayos X realizados por la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM.

De acuerdo con los resultados que se muestran en el cuadro 1, la relación Al/Si es de 0.21, y el contenido de calcio es mayor que el de sodio, por lo que se tiene una zeolita con baja sílica. Existen otros tipos de zeolitas con capacidades de intercambio iónico mayores que la clinoptilolita. Las zeolitas son excelentes medios filtrantes ya que tienen, además de un efecto físico en las partículas en suspensión, un efecto químico en los componentes en solución.

### Caracterización fisicoquímica

La caracterización del agua tratada se realizó con los métodos fisicoquímicos de tensión superficial, turbidez, pH, conductividad y dureza. En el cuadro 2 se muestran los valores promedio de los parámetros medidos para cada uno de los tratamientos propuestos en la experimentación.

### Caracterización biológica

La caracterización biológica de las aguas grises y tratadas consistió en la determinación de DQO y huevos de helminto. Las pruebas realizadas para la determinación de DQO miden la cantidad de materia orgánica e inorgánica oxidable químicamente (NMX-AA-030-SCFI-2001). Los resultados del cuadro

3 muestran que para el agua gris se tiene una DQO alta (considerando que una DQO baja, según la norma, es menor de 75 mg/L) de  $311.7 \pm 8.69$  mg/L, mientras que con el tratamiento con zeolitas es muy baja ( $40.41 \pm 3.34$ ). Los resultados de DQO para el agua tratada con hidróxido de calcio y minerales resultó ser más alta que la que se reporta para el agua gris, esto se debe a los compuestos químicos involucrados para el tratamiento. Las pruebas se hicieron por triplicado.

Cuadro 3. Resultados de DQO

Muestra	DQO (mg/L)
Agua gris	$311.7 \pm 8.7$
Agua tratada con Ca(OH) <sub>2</sub>	$156.3 \pm 4.4$
Agua tratada con Ca(OH) <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	$120.5 \pm 2.9$
Agua tratada con Ca(OH) <sub>2</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$384.1 \pm 18.9$
Agua tratada con Ca(OH) <sub>2</sub> + tequesquite	$340.7 \pm 26.5$
Agua tratada con Ca(OH) <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	$183.8 \pm 15.1$
Agua tratada con Ca(OH) <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl	$210.8 \pm 21.9$
Agua tratada con Ca(OH) <sub>2</sub> + zeolitas.	$40.41 \pm 3.3$



Marta Camarillo, fotografía.

Cuadro 2. Caracterización fisicoquímica del agua gris y del agua tratada

Parámetro	Agua gris	Ca(OH) <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub> y CO <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub> y alumbre	Ca(OH) <sub>2</sub> y clorhidróxido de aluminio	Ca(OH) <sub>2</sub> y carbonato de calcio	Ca(OH) <sub>2</sub> y tequesquite	Ca(OH) <sub>2</sub> y zeolitas
Tensión superficial, $\sigma$ (dinas/cm)	36.8 ± 1.4	51.9 ± 1.7	49.4 ± 0.4	52.6 ± 0.1	54.2 ± 0.1	46.1 ± 1.7	45.1 ± 0.2	48.1 ± 0.2
Conductividad eléctrica, $\Lambda$ (mS/cm)	1.39 ± 0.41	7.18 ± 1.42	1.11 ± 1.05	3.53 ± 0.16	3.54 ± 0.40	6.48 ± 1.42	6.99 ± 0.30	4.11 ± 0.30
Turbidez (NTU)	115 ± 8.31	1.83 ± 1.01	0.90 ± 0.55	1.02 ± 0.40	0.20 ± 0.10	1.19 ± 0.62	0.87 ± 0.45	0.20 ± 0.13
pH	8.10 ± 0.76	12.1 ± 0.46	7.02 ± 0.22	7.17 ± 0.02	7.18 ± 0.01	12.0 ± 0.19	12.0 ± 0.06	11.4 ± 0.46
Dureza total (mg/L CaCO <sub>3</sub> )	170 ± 7.07	1719 ± 17.7	15 ± 0.10	15 ± 0.10	15 ± 0.10	15 ± 0.10	38 ± 0.07	150 ± 0.50

En la determinación de huevos de helminto no se detectó ningún tipo de especie de huevo de acuerdo con lo señalado por la norma (NMX-AA-113-SCFI-1999). El cuadro 4 muestra los resultados de las muestras analizadas. Esta prueba no significa que ninguna de las muestras de agua gris contenga huevos de helminto.

Cuadro 4. Resultados de la determinación de huevos de helminto

Muestra	Análisis en el microscopio
Agua gris	No se encontró ningún tipo de especie de huevos de helminto
Agua tratada con Ca(OH) <sub>2</sub>	No se encontró ningún tipo de especie de huevos de helminto
Lodos del precipitado resultante de la reacción entre los jabones y el Ca(OH) <sub>2</sub>	No se encontró ningún tipo de especie de huevos de helminto

## Residuos

Los residuos sólidos son producidos por la precipitación de contaminantes del agua mediante el proceso de tratamiento. Para el manejo de los lodos producidos en el sistema de tratamiento de las aguas grises, es necesario deshidratarlos. Estos

lodos se dejan secar en lechos al sol, dichos lechos deben contener membranas impermeables para proteger el suelo y evitar que se percole algo a los mantos freáticos. Cuando los lodos se secan, se remueven como finas capas que se llevan a un tratamiento posterior. Para lograr su adecuada disposición es necesario seguir los lineamientos establecidos en la normatividad (NOM-004-SEMARNAT-2002).

## Conclusiones

En esta investigación se realizaron pruebas con métodos fisicoquímicos que involucran procesos baratos y de fácil manejo que permiten eliminar contaminantes presentes en el agua con grados aceptables de calidad para la reutilización de las aguas grises tratadas provenientes del hogar o la industria.

El empleo de hidróxido de calcio como primera etapa del tratamiento permite la eliminación de los tensoactivos iónicos y la adsorción de gran parte de los tensoactivos no iónicos; además, ayuda a eliminar las bacterias presentes en el agua gris debido al pH alcalino que alcanza la solución.

Para eliminar el exceso de hidróxido de calcio en solución que influye en el pH y en la dureza del agua, se desarrollaron procesos alternativos como segunda etapa del tratamiento de las aguas grises. Para la disminución de la dureza se emplearon carbonato de sodio, tequesquite y zeolitas. Para la estabilización del pH y la disminución de la dureza se utilizaron dióxido de carbono, alumbre y clorhidróxido de aluminio.

La alternativa de utilizar cal y alumbre para el tratamiento de las aguas grises en el hogar es de las mejores debido a la calidad del agua resultante y por la facilidad de adquisición de los

materiales. A escala industrial, sin embargo, la mejor alternativa es el uso del  $\text{CO}_2$  que se genera en ciertos procesos, ya que podría aprovecharse como segunda etapa para el tratamiento del agua y así contribuir con la disminución de la contaminación atmosférica.

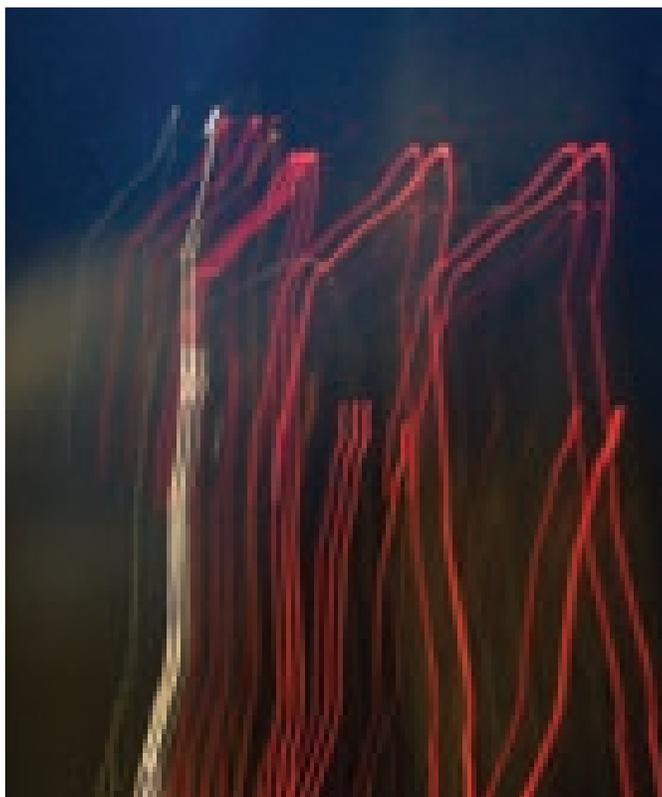
La sencillez operacional y bajo consumo de los reactivos convierten el tratamiento del agua gris en algo accesible. Estas ventajas hacen que implementar este tipo de tecnología no requiera capacitación especializada. Los procesos pueden adaptarse a distintas escalas tanto en el hogar como en la industria, ya que satisfacen los requerimientos de la calidad del agua para su reuso recomendados para los servicios sanitarios, riego y lavado.

### Bibliografía

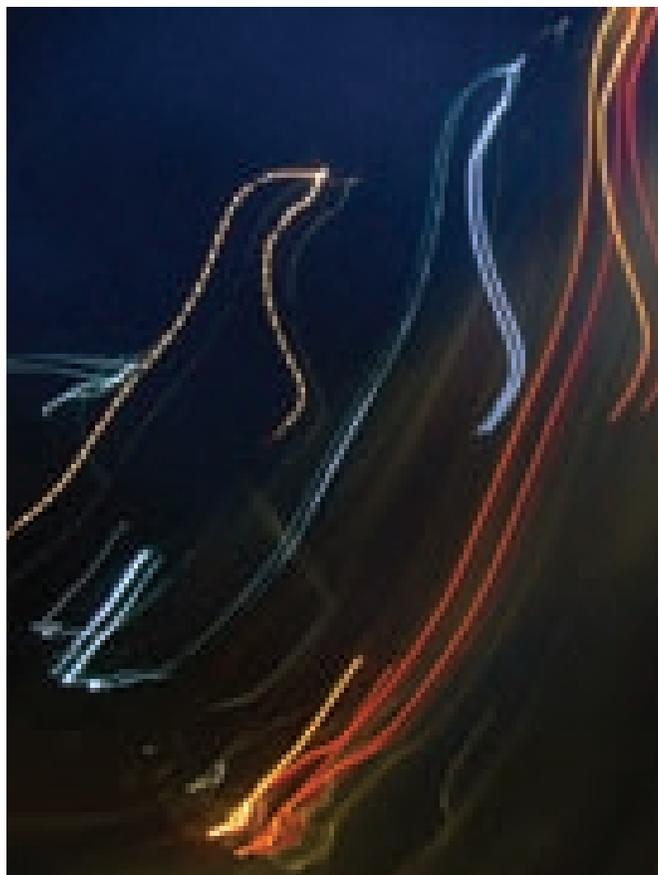
Conagua, Programa Nacional Hídrico 2007-2012, Comisión Nacional del Agua, México, 2008. 158 pp.

M.T. Olguín, *Zeolitas: características y propiedades* [en línea], [http://www.ua.es/grupo/lma/web%20cyted/publicaciones/cyted%20librotallerV/II.1%20Teresa%20Olguin\(PDF\).pdf](http://www.ua.es/grupo/lma/web%20cyted/publicaciones/cyted%20librotallerV/II.1%20Teresa%20Olguin(PDF).pdf) 01/02/2010.

Semarnat, Norma Oficial Mexicana NOM-003-SEMARNAT-1997, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reusen en servicios al público, México, Secretaría de Medio Ambiente



Marta Camarillo, fotografía.



Marta Camarillo, fotografía.

y Recursos Naturales, *Diario Oficial de la Federación*, 21 de septiembre de 1998.

SCFI, Norma Mexicana NMX-AA-113-SCFI-1999, Análisis de agua, determinación de huevos de helminto, método de prueba, México, Secretaría de Comercio y Fomento Industrial, *Diario Oficial de la Federación*, 5 de agosto de 1999.

SCFI, Norma Mexicana NMX-AA-030-SCFI-2001, Análisis de agua, determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas, método de prueba, México, Secretaría de Economía, *Diario Oficial de la Federación*, 17 de abril de 2001.

SCFI, Norma Mexicana NMX-AA-039-SCFI-2001, Análisis de aguas, determinación de sustancias activas al azul de metileno (SAAM) en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas, método de prueba, México, Secretaría de Economía, *Diario Oficial de la Federación*, primero de agosto de 2001.

M. García Vera, *Tratamiento de aguas grises con alternativas factibles y económicas*, México, Facultad de Química-UNAM, 2010.

\*mariann\_dc@hotmail.com, jgraciaf@unam.mx

# 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 2012-1  
(del 8 de agosto al 25 de noviembre, 2011)  
El Posgrado cuenta con áreas de conocimiento en materiales:  
cerámicos, complejos, electrónicos, metálicos y poliméricos

#### Sedes:

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

#### CALENDARIO

Inscripción a cursos propedéuticos: **8 de agosto al 26 de agosto, 2011**  
(presentar copia de la historia académica)  
Cursos propedéuticos\*\*: **29 de agosto al 11 de noviembre, 2011**  
Exámenes de admisión: **22 de noviembre y 23 de noviembre, 2011**

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

#### REGISTRO DE ASPIRANTES:

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

Convocatoria en la página web: [www.posgrado.unam.mx/pceim](http://www.posgrado.unam.mx/pceim)

# La exploración de arquitecturas moleculares exóticas

Patricia Guadarrama\* y Serguei Fomine, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Desde el punto de vista tecnológico, los polímeros conjugados (p. ej. politiofeno, polianilina, polipirrol o poliacetileno) han sido objeto de investigación dirigida hacia su uso como conductores eléctricos y dispositivos de almacenaje de carga (baterías y supercapacitores), entre otros.<sup>1,2</sup> Las estructuras de estos polímeros se consideran “convencionales” y recientemente se ha dirigido la mirada hacia arquitecturas moleculares distintas o no convencionales (con topologías químicas diferentes) como hiper-ramificadas y cíclicas, ya sea entrelazadas (catenanos y nudos moleculares; figura 1) o en arreglos supramoleculares.<sup>3,4</sup>

Como las arquitecturas poliméricas “exóticas” contienen cierto grado de confinamiento, no sólo pueden ser modelos excelentes para profundizar en el entendimiento de la natura-

El término “topología química” o “topología molecular” debe distinguirse del de geometría molecular. La diferencia clave entre ambos es que en el concepto de geometría lo importante son distancias y ángulos, mientras que en el de topología lo que importa es la conectividad y la continuidad. Así, los ensambles como catenanos, rotaxanos y nudos deben analizarse desde el punto de vista topológico.

leza de los procesos electrónicos en sistemas conjugados, sino también para observar fenómenos distintos de los que ocurren en estructuras convencionales.

En el contexto de la nanotecnología y, en general, en ciencia e ingeniería de materiales, las estructuras de complejidad controlable pueden dar origen a diferentes respuestas inesperadas y probablemente más eficientes de lo que se conoce; por lo tanto, el acceso a una diversidad de topologías químicas podría traducirse en un gran avance tecnológico.



Figura 1. Diferentes topologías moleculares: I: anular (cíclica); II: catenanos y III: nudos.

Debido a su viabilidad sintética, estabilidad, procesabilidad y posible modulación de propiedades electrónicas, uno de los polímeros conjugados más estudiados es el politiofeno,<sup>5</sup> cuya



Adriana Papayanopulos, 2009, *Laberintos del alma*, acrílico sobre tela (detalle).

perspectiva para usarse en dispositivos electrónicos moleculares es promisoría.<sup>6-11</sup>

Cuando se exploraron arquitecturas moleculares no convencionales, como la cíclica de oligotiofenos con unidades de n-butil en las posiciones 3 y 4 (figura 2), se observaron propiedades únicas de autoensamblaje,<sup>12,13</sup> con la formación de complejos 1:1  $\pi$ -donador- $\pi$ -aceptor con el fullereno C60. El ensamblaje supramolecular de polialquiltiofenos exhibe propiedades tanto electrónicas como fotofísicas significativamente modificadas; tiene una estructura laminar bidimensional bien organizada en donde la separación entre cadenas se reduce y ocurre un apilamiento tipo  $\pi$  entre anillos de tiofeno, que se relaciona directamente con un incremento en la movilidad de acarreadores de carga positiva, en comparación con valores típicos.<sup>14</sup> Lo anterior da como resultado anchos de banda más estrechos,<sup>\*</sup> mejor ordenamiento y cristalinidad en el estado sólido, así como electroconductividades mejoradas.

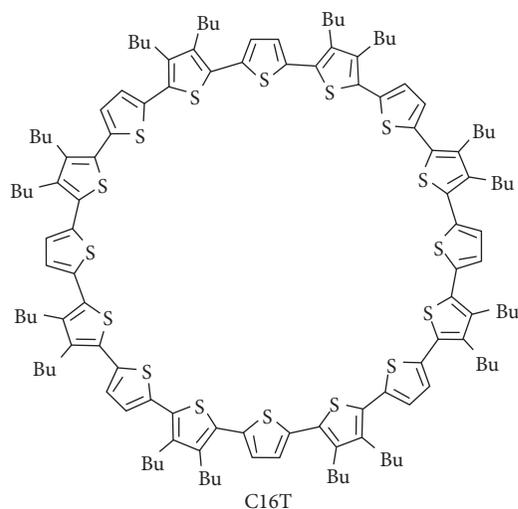


Figura 2. Ejemplo de oligotiofeno cíclico.

La repercusión de la topología sobre las propiedades moleculares puede corroborarse por el corrimiento hacia el azul en el espectro de UV-visible, observado para tiofenos cíclicos con el mismo número de unidades repetitivas que sus análogos lineales. Esto se atribuye a que las transiciones  $\pi$ - $\pi^*$  en el caso de tiofenos cíclicos tiene un componente perpendicular pequeño, en comparación con los oligotiofenos lineales.<sup>15</sup>

Con cálculos de mecánica cuántica se ha obtenido información interesante acerca de diferentes arreglos moleculares con arquitecturas no convencionales. Tomando como caso de estudio el oligotiofeno cíclico de 8 unidades [el ciclo más pequeño sintetizado; notación: C8] y los agregados tubulares que puede

\*Ancho de banda se refiere a la energía necesaria para que un electrón ocupe el siguiente nivel permitido.

formar (notación: 2C8 (dos ciclos de C8), 3C8 (tres ciclos de C8), 4C8 (cuatro ciclos de C8) y 5C8 (cinco ciclos de C8)), se exploraron sus propiedades electrónicas y su estabilidad, tanto en estado neutro como ionizado.<sup>16</sup>

### Agregados neutros

En la figura 3 se muestran las geometrías optimizadas de algunos agregados de oligociclo[8]tiofeno.

Mediante cálculos basados en la teoría de funcionales de la densidad DFT (por siglas en inglés Density Functional Theory), se demostró que entre estos agregados tubulares se establece una importante energía de amarre (40-45 kcal/mol) que los convierte en fuertes candidatos para autoensamblarse. Por convención, estas energías son positivas ya que representan la energía requerida para desensamblar los agregados en sus partes. En el caso de 4C8 y 5C8, las distancias interplanares entre los macrociclos internos son más uniformes comparadas con los ciclos externos, lo cual sugiere diferente interacción entre fragmentos cíclicos, dependiendo de su posición.

Al estimar el ancho de banda de estos agregados, empleando el algoritmo dependiente del tiempo (time-dependent) de

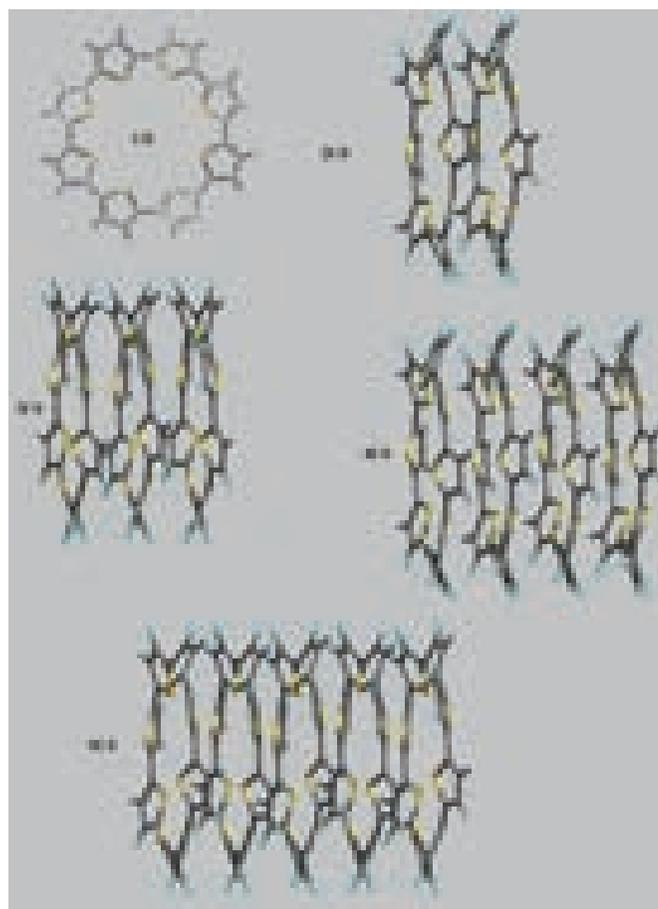


Figura 3. Geometrías optimizadas de agregados tubulares neutros. Nivel utilizado: MPWB1K/3-21G\*.

DFT (nivel utilizado: B3LYP/6-31G\*), se observa que hay una interacción significativa entre los orbitales  $\pi$  de los macrociclos involucrados, lo cual se traduce en una clara tendencia de estrechamiento del ancho de banda a medida que el número de macrociclos aumenta en los agregados, similar a lo que suele observarse para el caso de polímeros conjugados lineales al aumentar el número de unidades repetitivas. Así, el ancho de banda decrece de 2.60 eV para C8 a 2.49 eV para 5C8, este último es mayor que el observado para el politiofeno.

En la figura 4 se muestran los orbitales moleculares más importantes involucrados en la transición electrónica  $S_0 \rightarrow S_1$  (S se refiere a singulete y los números 0 y 1 se refieren a los estados basal y excitado respectivamente). En todos los casos, excepto para 3C8, la contribución más importante es la excitación HOMO-LUMO (entre el orbital molecular ocupado más alto en energía: HOMO, y el orbital molecular desocupado más bajo en energía: LUMO). Como se observa en esta figura, los orbitales moleculares están deslocalizados sobre todo el agregado tubular en cuestión y la excitación global es de carácter  $S_0 \rightarrow S_1$ , similar a la que ocurre en un polímero conjugado.

Estos agregados neutros fácilmente pierden un electrón para convertirse en cationes radicales (especies llamadas polarones). Las especies catiónicas son responsables del fenómeno de transporte de huecos debido a un mecanismo de “saltos”

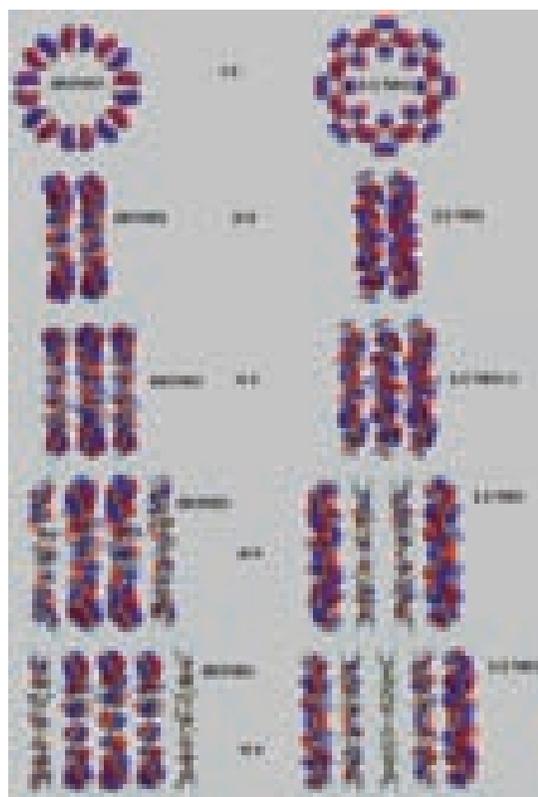


Figura 4. Orbitales moleculares de agregados neutros involucrados en la transición electrónica  $S_0 \rightarrow S_1$ .

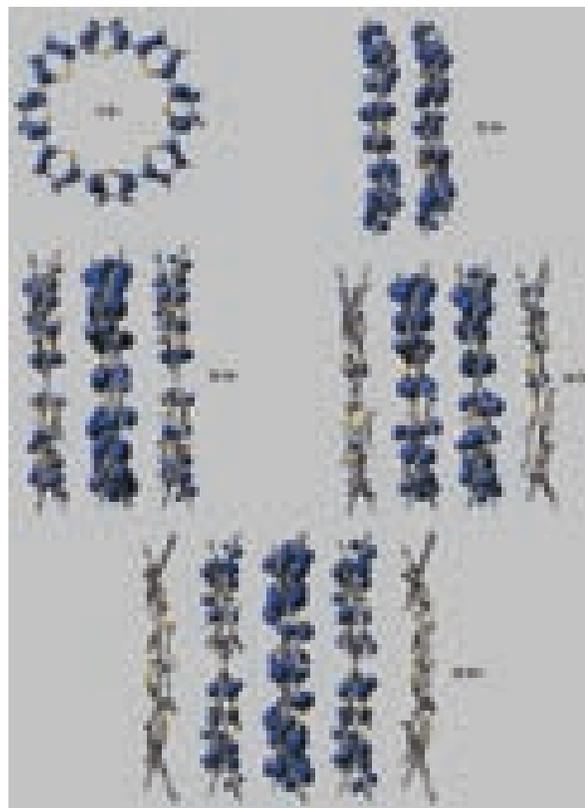


Figura 5. Distribución de densidad de espín en cationes radicales de agregados tubulares.

entre moléculas o cadenas adyacentes, acompañado de una relajación geométrica.<sup>17,18</sup>

La energía de relajación ( $\lambda$ ) es una medida de la movilidad de un polarón en un sistema conjugado. Generalmente, las energías de relajación disminuyen con el incremento de la longitud de la cadena oligomérica como resultado de una mayor deslocalización de carga positiva.<sup>19</sup> Las energías de relajación son mayores para oligotiofenos cíclicos<sup>20,21</sup> en comparación con sus análogos lineales debido a un mayor cambio de geometría en el caso de cationes cíclicos al ionizarse. En el caso de agregados tubulares, las energías de relajación también son mayores en comparación con la contraparte lineal.

Como se mencionó antes, la energía de relajación para oligómeros lineales disminuye con la deslocalización del polarón, que depende no sólo de la longitud del oligómero sino también de su grado de deformación. Si la deformación de un sistema conjugado es alta, la energía de relajación aumenta. La deformación ( $\Delta E_d$ ) de agregados tubulares puede estimarse comparando las energías obtenidas de las optimizaciones totales. Así, las  $\Delta E_d$  estimadas para 2C8, 3C8, 4C8, y 5C8 son 5.8, 6.3, 7.1, 4.4, y 4.3 kcal/mol, respectivamente. Como se aprecia, el comportamiento inusual de la energía de relajación está directamente relacionado con la deformación de los agregados tubulares. En la figura 5 se ilustra la distribución de densidad

electrónica en las especies oxidadas en donde se aprecia la deslocalización de los polarones.

Cuando se simula una segunda oxidación, se obtienen agregados dicatiónicos. En este caso se observó que un par de polarones, y no un bipolarón,<sup>\*</sup> es el estado dicatiónico más estable para todos los agregados estudiados. Un par polarónico singulete es más estable que uno triplete. La energía de amarre disminuye notablemente luego de una segunda oxidación, debido a la repulsión electrostática entre polarones. Este efecto es especialmente importante para agregados pequeños que podrían sufrir la disociación de sus partes.

¿Qué sucede cuando en un sistema de agregado tubular se incluyen además grupos donadores y aceptores?

En un estudio posterior se exploró teóricamente la estabilidad y las propiedades electrónicas de agregados tubulares de macrociclos de oligotiofenos con grupos alternados donadores y aceptores de electrones [ciclo[8]tiofeno y ciclo[8](3,4-dicianotiofeno) respectivamente].<sup>22</sup> Este tipo de agregados podrían ser potencialmente interesantes como materiales para celdas solares debido a características como anchos de banda modulables, dependiendo del potencial de ionización de la parte donadora y de la afinidad electrónica de la parte aceptora; la ausencia de separación de fases gracias a la posible estabilidad termodinámica de agregados autoensamblados, y una posible eficiencia de separación de excitones en acarreadores libres de carga (un excitón es una cuasipartícula de los sólidos —semiconductores y aislantes— formada por un electrón y un hueco ligados a través de la interacción coulombica).

Después de optimizar sus geometrías se encontró que las energías de amarre entre macrociclos que forman agregados



Figura 6. Agregado tubular donador-aceptor neutro.

<sup>\*</sup>Un bipolarón es una especie sin espín, resultante de la recombinación de dos polarones suficientemente cercanos.

tubulares neutros de hasta cuatro unidades repetitivas oscilan entre 77-84 kcal/mol, mucho mayor que la observada en agregados formados por macrociclos sólo donadores (43-45 kcal/mol) o sólo aceptores (27-28 kcal/mol). Se observó también que la oxidación o reducción de los agregados tubulares donador-aceptor resulta en un decremento en la energía de amarre; sin embargo presentan tanta estabilidad termodinámica como para permanecer en estado agregado. Los agregados donador-aceptor poseen los anchos de banda más angostos entre todos los sistemas estudiados (1.31 eV para el tetrámero; figura 6).

La fotoexcitación de este tipo de agregados resulta en una transferencia electrónica casi completa del fragmento donador al aceptor, mostrando así una fuerte separación de cargas en el estado excitado, lo cual es muy deseable en materiales con potencial aplicación en dispositivos fotovoltaicos (figura 7).

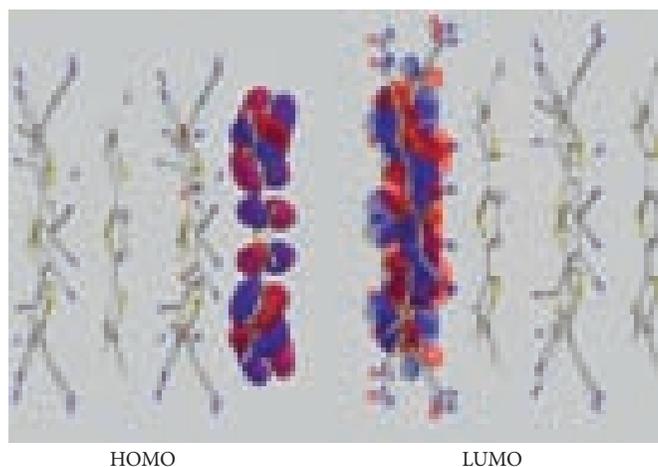


Figura 7. Distribución HOMO-LUMO en el agregado tubular donador-aceptor tetramérico.

Luego de oxidación o reducción, los polarones catiónicos se localizan en los fragmentos donadores mientras que los polarones aniónicos se encuentran en las unidades aceptoras.

Hablando de la energía de relajación antes mencionada, ésta es más baja para estos agregados donador-aceptor, lo cual implica una mayor movilidad de carga en comparación con los otros tipos de agregados tubulares ya discutidos. En resumen, los agregados tubulares donador-aceptor representan una nueva clase promisoría de materiales fotovoltaicos debido al angosto y modulable ancho de banda que exhiben, a su fuerte separación de cargas en estado excitado y a la posible alta movilidad de acarreadores de carga a juzgar por sus bajas energías de relajación.

Si continuamos con arquitecturas moleculares exóticas, los nudos y catenanos representan el siguiente nivel de complejidad topológica, en comparación con la topología anular simple (véase figura 1).

Considerando estos arreglos, se realizó un trabajo teórico, que eligió como caso de estudio de nuevo al politiofeno, ahora en forma de nudos y catenanos, para comparar sus propiedades con aquellas observadas en sus análogos tanto cíclicos como lineales.<sup>20</sup>

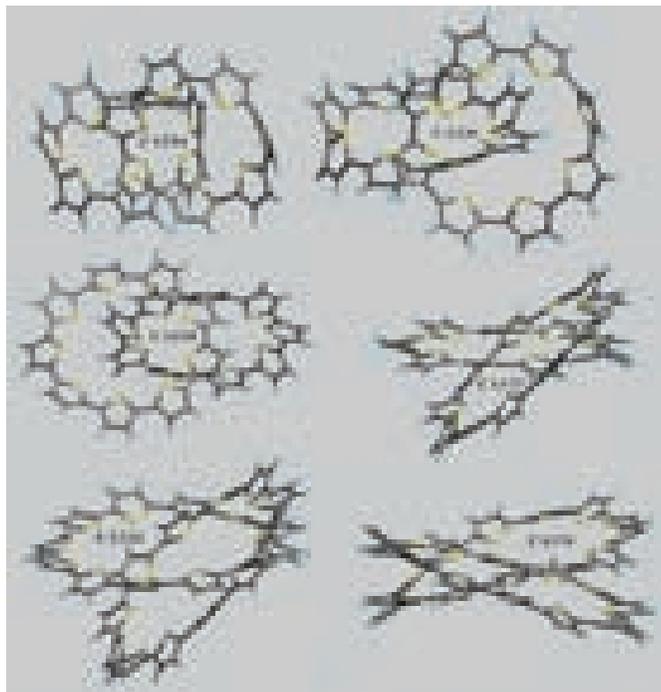


Figura 8a. Catenanos.

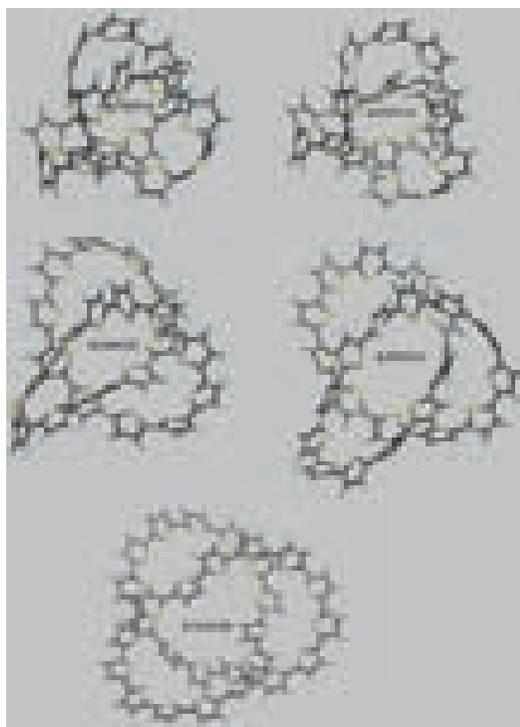


Figura 8b. Nudos.

Los oligotiofen[2]catenanos y nudos con hasta 28 unidades de tiofeno se estudiaron con DFT (mismo nivel de teoría antes mencionado). Los catenanos de menos de 18 unidades de tiofeno y los nudos de menos de 22 unidades de tiofeno son moléculas altamente tensionadas (figura 8a y b).

Un nudo con el mismo número de unidades de tiofeno es más tensionado que un catenano.

## Nudos y catenanos son más complejos

Para catenanos grandes (por ejemplo CAT18, CAT22, CAT24 y CAT28 de la figura 8a), los anchos de banda son muy similares a los observados para las estructuras cíclicas correspondientes (C9, C11, C12 y C14). El ancho de banda de CAT28 es un poco mayor que el de CAT24 (2.65 y 2.54 eV, respectivamente). Este resultado pone en evidencia que en este tipo de catenanos los ciclos son espectralmente independientes y se comportan como cromóforos independientes. En el caso de catenanos más pequeños (CAT16 y especialmente CAT14), la situación es diferente; los anchos de banda (2.71 y 2.38 eV, respectivamente) son más estrechos que los correspondientes a los ciclos C7 y C8 (3.08 y 2.85 eV, respectivamente). La razón es que los orbitales moleculares en estas moléculas están deslocalizados en los dos ciclos, lo que incrementa la deslocalización electrónica (figura 9).

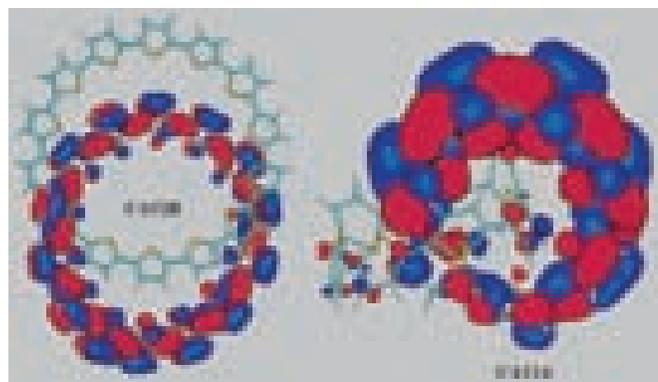


Figura 9. Comparación entre catenanos: el más tensionado CAT14 y el menos tensionado CAT28.

No obstante, los anchos de banda en CAT14 y CAT16 son significativamente mayores en comparación con sus análogos lineales con el mismo número de unidades de tiofeno.

En el caso de los nudos moleculares, el ancho de banda se incrementa con el número de unidades repetitivas, de KNOT16 a KNOT24 (figura 8b), de 2.20 a 2.78 eV, y luego disminuye ligeramente para KNOT28 (2.62 eV). Este comportamiento inusual puede atribuirse a la tensión existente en este tipo de geo-

metrías, en las que el traslape de orbitales atómicos, no sólo a lo largo de la cadena sino también entre fragmentos de tiofeno, destruye la naturaleza unidimensional de la molécula, lo cual se refleja en anchos de banda más estrechos en comparación con catenanos y nudos más grandes. Para nudos mas grandes (KNOT24 y KNOT28), el traslape transversal de orbitales atómicos ya no se manifiesta y su estructura electrónica es similar a la de las moléculas cíclicas (figura 10).

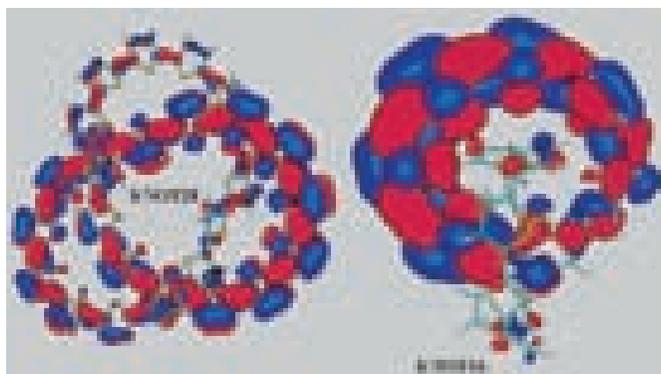


Figura 10. Comparación entre nudos: el más tensionado KNOT16 y el menos tensionado KNOT28.

Los potenciales de ionización de los nudos y catenanos son siempre más altos en comparación con sus análogos lineales debido a una conjugación menos efectiva. La formación de polarones en catenanos está deslocalizada sólo sobre uno de los anillos, dejando el otro intacto. En el caso de nudos con 22 unidades de tiofeno, la deslocalización se estimó entre ocho y nueve unidades repetitivas. Cuando se compara gráficamente la deslocalización de polarones en las geometrías que se han explorado hasta ahora (figura 11), se observan diferencias notorias que pueden relacionarse con propiedades electrónicas sustancialmente diferentes.

**U**n nudo con igual número de unidades de tiofeno es más tensionado que un catenano

### Conclusión

Si establecemos alguna relación entre la topología química y las propiedades, podemos decir que, entre las arquitecturas exóticas aquí revisadas, los agregados donador-aceptor exhiben los anchos de banda más estrechos (1.31 eV) y sus energías de relajación más bajas garantizan mayor movilidad de carga en comparación con otros tipos de agregados.

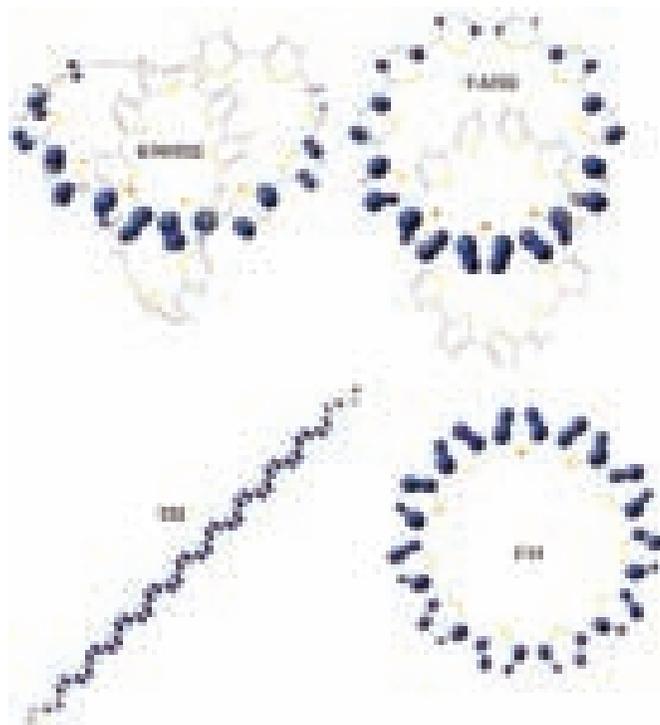
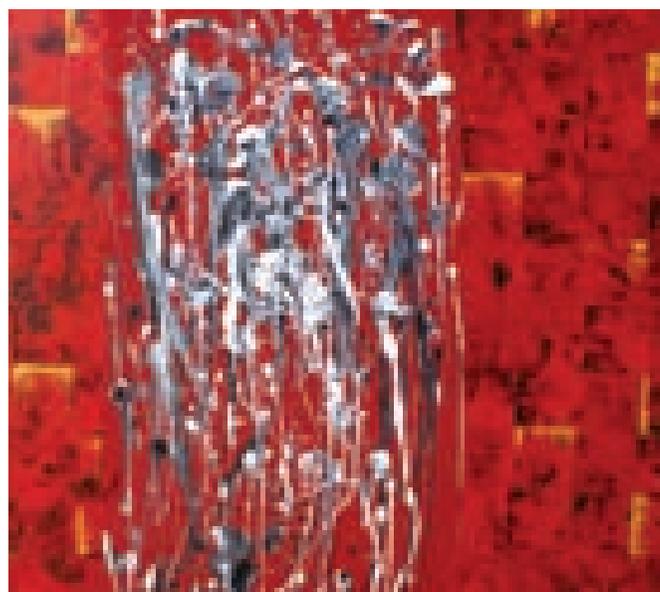


Figura 11. Densidad de espín en cationes radicales de KNOT22, CAT22, T22 y C11.

### Bibliografía

- <sup>1</sup>T. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers*, vol. 1-2, Nueva York, Marcel Dekker, 1986.
- <sup>2</sup>K. Wilbourn, R.W. Murray, *J. Phys. Chem.*, **92** (1988), 3642.
- <sup>3</sup>O. Lukin, F. Vogtle, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44** (2005), 1456.
- <sup>4</sup>W.S. Li, D.L. Jiang, T. Aida, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43** (2004), 2943.



Adriana Papayanopulos, 2009, Sin título, mixta sobre tela (detalle).

<sup>5</sup>D. Fichou, *Handbook of Oligo and Polythiophenes*; Alemania, Wiley-VCH: Weinheim, 1999.

<sup>6</sup>G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou, F. Garnier, *J. Appl. Phys.*, **67** (1990), 528.

<sup>7</sup>J. Paloheimo, P. Kuivalainen, H. Stubb, E. Vuorimaa, P. Yli-Lahti, *Appl. Phys. Lett.*, **56** (1990), 1157.

<sup>8</sup>I.F. Perepichka, D.F. Perepichka, H. Meng, F. Wudl, *Adv. Mater.*, **17** (2005), 2281.

<sup>9</sup>F. Geiger, M. Stoldt, H. Schweizer, P. Bauerle, E. Umbach, *Adv. Mater.*, **5** (1993), 922.

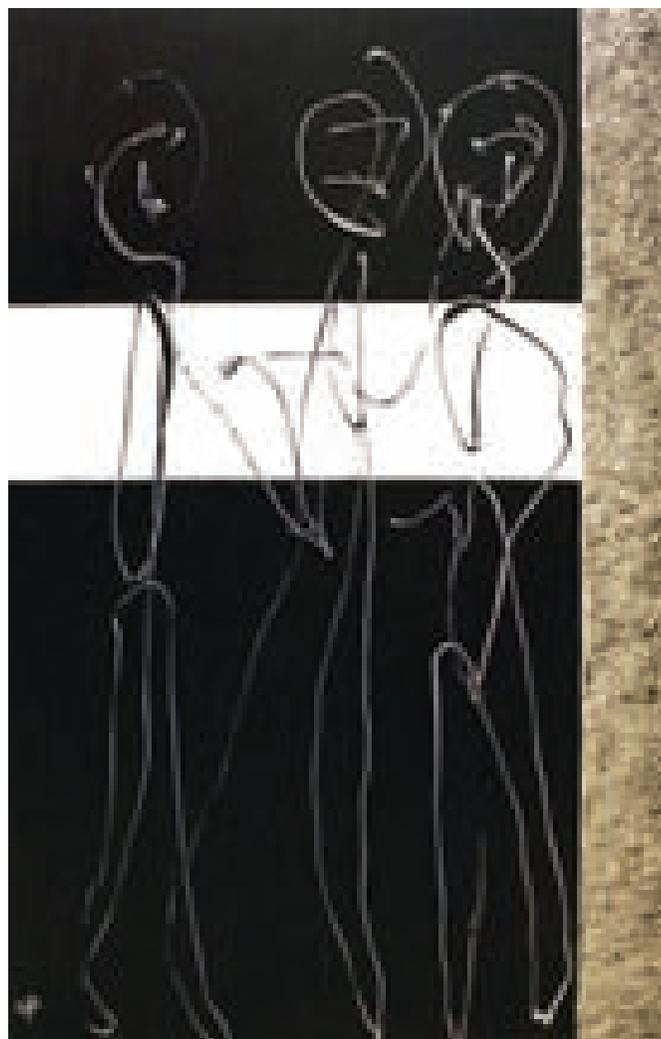
<sup>10</sup>C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, **11** (2001), 15.

<sup>11</sup>H. Hoppe, N.S. Sariciftci, *J. Mater. Res.*, **19** (2004), 1924.

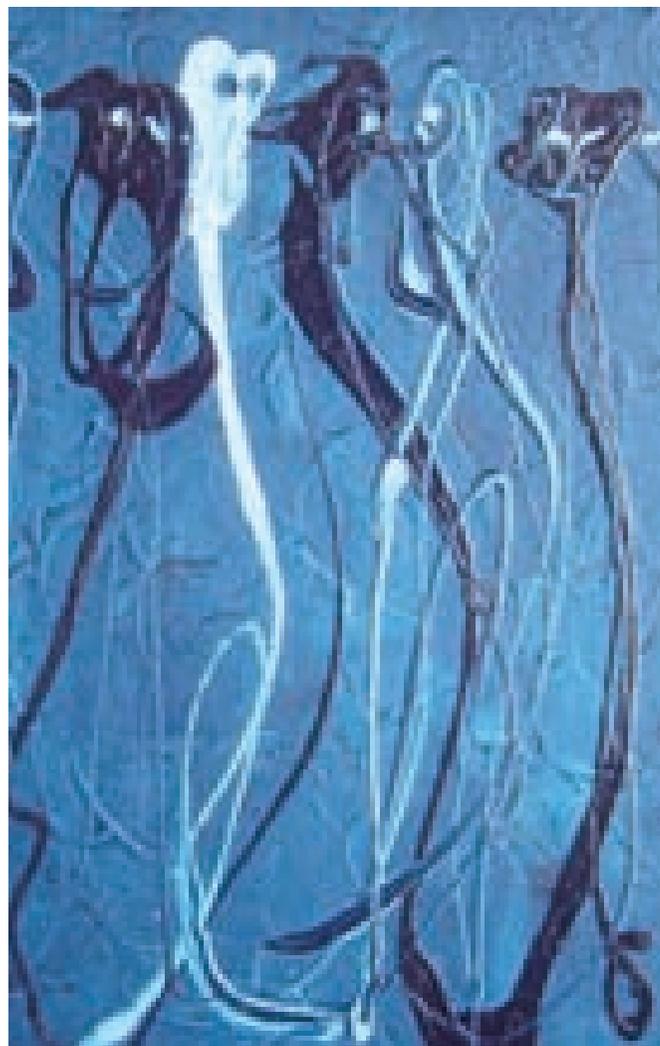
<sup>12</sup>E. Mena-Osteritz, P. Bauerle, *Adv. Mater.*, **13** (2001), 243.

<sup>13</sup>E. Mena-Osteritz, *Adv. Mater.*, **14** (2002), 609.

<sup>14</sup>Z. Bao, A. Dodabalapur, A.J. Lovinger, *Appl. Phys. Lett.*, **69** (1996), 4108.



Adriana Papayanopulos, 2007, *En medio del destino*, acrílico sobre madera (detalle).



Adriana Papayanopulos, 2008, *La danza de los perdidos*, acrílico sobre tela (detalle).

<sup>15</sup>M. Bednarza, P. Reinekera, E. Mena-Osteritz, P. Bauerle, *J. Lumin.*, **110** (2004), 225.

<sup>16</sup>P. Flores, P. Guadarrama, E. Ramos, S. Fomine, *J. Phys. Chem. A*, **112** (2008), 3996.

<sup>17</sup>J.L. Brédas, J. P. Calbert, D.A. da Silva, J. Cornil, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **99** (2002), 5804.

<sup>18</sup>J. Cornil, D. Beljonne, J.P. Calbert, J.L. Brédas, *Adv. Mater.*, **13** (2001), 1053.

<sup>19</sup>G.R. Hutchinson, M.A. Ratner, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005), 2339.

<sup>20</sup>S. Fomine, P. Guadarrama, *J. Phys. Chem. A*, **110** (2006), 10098.

<sup>21</sup>S. Fomine, P. Guadarrama, P. Flores, *J. Phys. Chem. A*, **11** (2007), 3124.

<sup>22</sup>M. García, E. Ramos, P. Guadarrama, S. Fomine, *J. Phys. Chem. A*, **113** (2009), 2953.

\*patriciagua@iim.unam.mx



Programa de  
Maestría y Doctorado en

# CIENCIAS QUÍMICAS

Entidades participantes:

- Facultad de Estudios Superiores-Cuautitlán
- Facultad de Química
- Instituto de Ciencias Nucleares
- Instituto de Investigaciones en Materiales
- Instituto de Química

- Más de 130 tutores que realizan investigación en todas las áreas de la Química.
- Becas de CONACYT para alumnos con promedio mínimo de 8.
- Doctorado evaluado por el CONACYT como competente a Nivel Internacional.



Registro al examen de admisión  
en septiembre y mayo

Información detallada en:

<http://cienciasquímicas.posgrado.unam.mx>

Instituto de Investigaciones en Materiales. UNAM

**Tratamiento de aguas grises:  
alternativas técnicas y económicas**

**Materiales poliméricos microporosos:  
nuevas expectativas**

**Superconductividad  
y magnetismo**

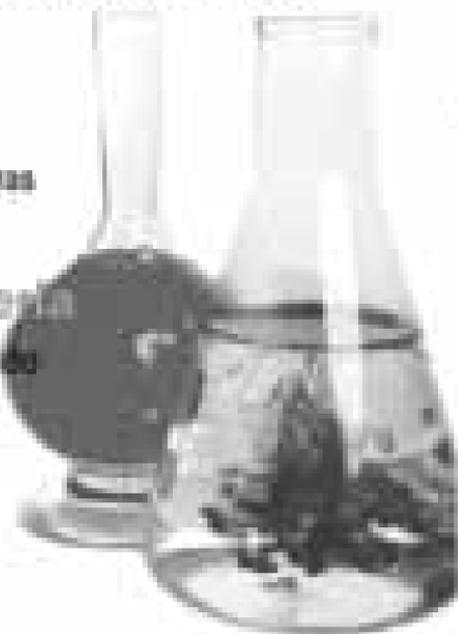
**La exploración de arquitecturas  
moleculares exóticas**

**Maniqués y materiales**

**SURVO: imitando el tejido  
biológico**

**PolyMat, un Congreso Internacional  
sobre Ciencia de Materiales**

**Cien preguntas y cien  
respuestas sobre materiales**



# MA

# Materiales Avanzados



Instituto de Investigaciones  
en Materiales



Universidad Nacional  
Autónoma de México

## Solicitud de suscripción

NOMBRE: \_\_\_\_\_

INSTITUCIÓN: \_\_\_\_\_

CALLE Y NÚMERO: \_\_\_\_\_

COLONIA: \_\_\_\_\_ C.P.: \_\_\_\_\_

DELEGACIÓN: \_\_\_\_\_

CIUDAD: \_\_\_\_\_ PAÍS: \_\_\_\_\_

TELÉFONO: \_\_\_\_\_

CORREO ELECTRÓNICO: \_\_\_\_\_

*Materiales Avanzados* es una publicación periódica editada por el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Autónoma de México. Circula de manera controlada y gratuita, mediante suscripciones autorizadas por el Comité Editorial, entre la comunidad científica nacional e internacional.

Instituto de Investigaciones en Materiales, Ciudad Universitaria,  
UNAM, 04510, México, D.F. Apartado postal 70-360  
martina@iim.unam.mx