

Polímeros para la conducción y liberación de fármacos

**El vulcanismo explosivo
y el origen de las piedras de cantera**

**Materiales para combatir la contaminación
del agua**

**Formación de aleaciones
metálicas vítreas base Cu**

Polimerización frontal

El ámbar: testigo
prehistórico de relajación
entálpica

Haz de iones focalizado (FIB)



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

CALENDARIO

Inscripción a cursos propedéuticos: **17 de enero al 11 de febrero, 2011**
(presentar copia de la historia académica)

Cursos propedéuticos**: **21 de febrero al 13 de mayo, 2011**

Exámenes de admisión: **31 de mayo y 1 de junio, 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

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

27 de Junio al 1 de Julio de 2011



**ESCUELA EN
CIENCIA E
INGENIERÍA
DE
MATERIALES**



**Instituto de Investigaciones
en Materiales-UNAM
Ciudad Universitaria, México**



No te preocupes



Seguimos trabajando

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



La marca mas avanzada en sistemas de conducción

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

Oficinas Corporativas y Planta Noreste

Carretera Villa de García
km. 0+800 C.P. 66370
Sta. Catarina Nuevo León, México.

Planta Centro

Calle Parque No. 10,
Parque Industrial Jilotepec,
Jilotepec, Edo. de México

Planta Pacífico Norte

Calle 2, Carretera México 15,
Km. 177+900
Ruiz Cortines, Guasave, Sinaloa

Exige tu Servicio Integral



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

ADS
MEXICANA

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

Tel. 01 81 8625 4500 al 05

Fax: 01 81 8625 4541

info@adsmexicana.com

www.adsmexicana.com

PRESENTACIÓN

MATERIALES Avanzados es una revista de divulgación especializada cuya idea principal es dar a conocer los avances de la investigación que se realiza alrededor de los materiales.

Un objetivo importante de la ciencia de materiales es entender la relación entre las propiedades de un material y su desempeño cuando se utiliza en alguna aplicación particular. Esto involucra el conocimiento de la estructura del material y para esto es necesario contar con técnicas de caracterización adecuadas que permitan identificar con detalle las distintas fases y configuraciones atómicas con las que dicho material puede contar.

A lo largo de la historia, la ciencia y la tecnología han desempeñado papeles determinantes en el desarrollo de nuevos materiales. Las técnicas de fabricación y caracterización de materiales han permitido, por ejemplo, el desarrollo de nuevas aleaciones metálicas con propiedades mecánicas útiles para gran cantidad de aplicaciones. Asimismo, los materiales poliméricos utilizados para transporte de medicamentos o bien aquellos empleados para combatir la contaminación ambiental han surgido gracias al estudio de las características estructurales de los materiales, lo que permite optimizar las propiedades que los hacen adecuados para cumplir dichas tareas.

En este número de la revista se presenta la gran variedad de campos de estudio para los cuales es importante la ciencia de materiales. El vulcanismo, la contaminación ambiental, las aleaciones metálicas vítreas y la polimerización frontal son algunos de los temas que demuestran la importancia de entender la estructura de los materiales y cómo ésta puede ser útil para llevar a cabo una tarea bien definida. Asimismo, se incluye un artículo sobre las técnicas de caracterización térmicas que permiten obtener información prehistórica almacenada en el ámbar. Finalmente, se presenta también una técnica para caracterizar materiales que ha sido útil para ampliar la comprensión de la relación entre estructura, composición, procesamiento y propiedades de un material.

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.

Los textos se mandarán a la siguiente dirección electrónica:

revista@iim.unam.mx

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

Las referencias se incluirán con el siguiente formato:

Para revistas

- Inicial del nombre y apellido de los autores, "Título del artículo", *Nombre de la revista*, **volumen** (año), página inicial y final.

Para libros

- Inicial del nombre y apellido de los autores, *Título del libro*, editorial, país o ciudad, 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 en archivos eps o tiff.

Información adicional:

Juan Hernández Cordero

Editor responsable de *Materiales Avanzados*

Instituto de Investigaciones en Materiales,

Ciudad Universitaria, UNAM.

04510, México, D.F. México.

Tel. +52 (55) 5622 4588

jhcordero@iim.unam.mx





Universidad Nacional Autónoma de México

Dr. José Narro Robles
Rector

Dr. Sergio Alcocer Martínez
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

Juan Hernández Cordero
Editor Responsable

Comité Editorial
Patricia Guadarrama
Enrique Lima
Ana Martínez
Enrique Sansores
Gabriel Torres

Producción
Editorial Terracota, S.A. de C.V.
Edición: Pilar Tapia
Diseño: Rocío Mireles
Formación: Judith S. Durán, Martha E. García
Ilustraciones: Rodrigo Ramírez Sánchez

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

Materiales Avanzados, Publicaciones UNAM, es una publicación semestral del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Editor Responsable: Juan Hernández Cordero. Reserva de derechos al uso exclusivo del título ante el Instituto Nacional del Derecho de Autor de la Secretaría de Educación Pública 04-2003-041612533600-102. Certificado de licitud de título 12619, Certificado de licitud de contenido 10191, expedidos por la Comisión Calificadora de Publicaciones y Revistas Ilustradas de la Secretaría de Gobernación. ISSN 1665-7071. Impreso en Editorial Color, S.A. de C.V., Naranjo 96-bis, Santa María la Ribera, 06400, México, D.F., EC0751107320, 55-47-35-40, Distribución Nacional e Internacional: IIM, UNAM, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, México, D.F. C.P. 04510 Tel. 5622 4602 Tiraje: 1500 ejemplares.

Agradecemos a la Galería de Arte Mexicano y a los artista plásticos cuyas obras se reproducen en estas páginas su valiosa colaboración. Damos las gracias también al fotógrafo Toumani Camara.

Impreso en México

CONTENIDO

- 1 Presentación
- 2 Instrucciones para los autores
- 4 Noticias
- 7 Polímeros para la conducción y liberación de fármacos
Patricia Guadarrama Acosta
- 8 Premio 2010 a la mejor tesis doctoral en el área de ciencia e ingeniería de materiales
- 9 El vulcanismo explosivo y el origen de las piedras de cantera
Dante J. Morán Zenteno
- 15 Materiales para combatir la contaminación del agua
Montserrat Bizarro Sordo
- 22 Formación de aleaciones metálicas vítreas base Cu
Ignacio A. Figueroa
- 29 Polimerización frontal
Yessica S. Ramírez-Fuentes, Javier Illescas y Ernesto Rivera
- 37 El ámbar: testigo prehistórico de relajación entálpica
Ricardo Vera Graziano y Fernando Hernández Sánchez
- 44 Haz de iones focalizado (FIB)
Omar Novelo Peralta



Variaciones genéticas en el ser humano

El "Proyecto mil genomas" tiene por objeto encontrar la secuencia de ADN de miles de personas para identificar las diferencias entre ellas y ya ha informado de los resultados de su fase piloto. Los datos proporcionan una base para descubrir las causas genéticas de las enfermedades y las variaciones entre los seres humanos. Se reportaron los genomas completos de 179 personas de diversas poblaciones. Cuando se analizaron y compararon las secuencias, se encontraron más de 15 millones de diferencias genéticas, de las cuales más de la mitad nunca se habían visto antes. Este análisis encontró que cada persona lleva en promedio entre 250 y 300 mutaciones perjudiciales que hacen que sus genes no funcionen. Además, una persona promedio tiene entre cincuenta y cien variantes que son consecuencia de enfermedades hereditarias. Los datos del "Proyecto mil genomas" se usaron para analizar las variaciones en el número de veces que una secuencia genética particular aparece en el genoma. Alrededor de mil genes han sido en gran parte inaccesibles para estudiar genética tradicional como consecuencia de su carácter repetitivo. Gracias a los nuevos



algoritmos de análisis de secuencias y marcadores de secuencias fue posible analizar estas variaciones, que ocurren en menos de 10% de los genes humanos. Muchos de estos genes conducen a regiones previamente identificadas como altamente repetitivas y que están involucradas en enfermedades como la esquizofrenia y el autismo. *Nature*, **467** (2010), 1061 y *Science*, **330** (2010), 641.



Cómo respiran las plantas

Así como las plantas toman el CO_2 necesario para realizar la fotosíntesis, también liberan gases a lo largo del día. Los poros en la epidermis de las hojas controlan este intercambio de gases. Se ha postulado que un canal iónico, llamado SLAC1, es el que ayuda a abrir y cerrar los poros. Su estructura puede un día ser útil para producir plantas que sobrevivan mejor en ambientes áridos. Este canal iónico controla el tráfico a través de los poros, así como la respuesta de las plantas a la sequía, el cambio de los niveles de CO_2 e incluso ataques de patógenos. El SLAC1 está incrustado en la membrana celular de las plantas, por lo que es difícil de cristalizar. En cambio, se cristalizó el equivalente bacteriano de la proteína de la planta. Para demostrar que la estructura

de la proteína bacteriana proporciona una visión legítima en la función de la proteína de la planta, se llevó a cabo una serie de experimentos bioquímicos, que incluyen mutaciones de residuos y electrofisiología de la planta y la proteína bacteriana. El estudio por difracción de rayos X reveló la estructura cristalina de la proteína que se encuentra en la membrana en grupos de tres. Cada miembro del trío posee un canal a través del cual los iones con carga negativa, como el cloruro y el nitrato, se deslizan hasta que una cadena lateral fenilalanina actúa como tapón. La apertura del canal se activa probablemente por fosforilación, lo que provoca cambios conformacionales que quitan a la fenilalanina de la vía de circulación de los aniones. Cuando los canales están abiertos, el flujo de salida de los iones con carga negativa cierra los poros de la epidermis de la planta. *Nature*, **467** (2010), 1074.

Máquinas moleculares que giran en dos direcciones

Con un destello de luz, un poco de basicidad y los principios de la quiralidad molecular se diseñó un motor de rotación molecular que puede girar en dos sentidos. Hay relativamente pocos ejemplos de máquinas moleculares artificiales en las que se haya demostrado el movimiento unidireccional y no se había demostrado que es posible invertir la dirección del movimiento. Ahora, con este avance, se podrían construir materiales de adaptación, en los que la función de algún tipo de sistema integrado está controlada químicamente. El motor consta de dos componentes: una base aromática estacionaria y un rotor; las dos piezas están conectadas por un enlace alqueno que actúa como eje del motor. La incidencia de luz produce una isomerización fotoquímica del rotor, que comienza a girar mientras se relaja térmicamente a un estado más estable. La exposición prolongada a la luz

causa isomerización repetitiva, que mantiene el sistema rotando aproximadamente a una revolución por segundo a temperaturas elevadas (alrededor de 80 °C). Cuando el pH del sistema se incrementa, la catálisis básica altera la molécula de tal manera que la luz incidente empuja el rotor en la dirección opuesta. La característica distintiva de este motor reversible es que gracias a un simple truco, es decir una inversión estereoquímica, mediada por la base en un estereocentro, sólo se invierte la dirección sin poner en peligro la función motora. *Nature Chem.*, DOI: 10.1038/nchem.872.



Las temperaturas cálidas alteran la bioquímica de los lagos árticos

El rápido aumento de la temperatura en el Ártico ha provocado una cascada de cambios en la ecología y la geoquímica de la región. Los científicos concluyeron que, en los lagos del Ártico, el cambio climático puede causar crecimiento de la población bacteriana que reduce los compuestos de sulfato. Este auge bacteriano podría llevar a niveles más altos de metilmercurio, una forma biodisponible del metal tóxico. Algunas algas crecen en abundancia en lagos congelados

que pierden gran parte o la totalidad de su hielo durante el verano, pero el número de bacterias reductoras de sulfato se dispara a medida que engullen la creciente cantidad de algas muertas. Para determinar cómo el cambio climático altera el ciclo biogeoquímico en los lagos del Ártico, se han analizado muestras de sedimentos de nueve lagos en el Ártico canadiense y en Svalbard, Noruega. En los lagos estudiados, la cantidad de azufre inorgánico en los sedimentos ha aumentado en forma sostenida desde 1980. Se determinó que esta acumulación de azufre tiene su origen en los cambios de temperatura en el Ártico. Las bacterias reductoras de sulfato también se conocen por transformar el mercurio inorgánico en metilmercurio. A medida que su número crece con temperaturas más cálidas, las concentraciones de los compuestos tóxicos de mercurio pueden aumentar. Esto conduce al aumento de los niveles de mercurio en los animales, como las focas, las ballenas y las truchas. El metilmercurio se acumula en estos animales y afecta su reproducción, desarrollo y comportamiento. *Environ. Sci. Technol.*, DOI: 10.1021/es101991p.

Nuevos medicamentos contra la malaria

Los parásitos que causan la malaria están desarrollando resistencia a la actual generación de medicamentos para combatirla, por lo que se buscan nuevos tratamientos. Recientemente se ha descubierto un compuesto que cura la malaria en ratones con una sola dosis. El medicamento está basado en un spiroetrahydro beta-carbolino (spiroindolona), conocido como NITD609. Si la seguridad y los estudios farmacológicos tienen éxito, se espera empezar la fase I de ensayos clínicos a finales de 2010. El compuesto parece apuntar a una proteína del parásito no atacada por ningún fármaco existente contra la malaria. El NITD609 bloquea rá-

pidamente la síntesis de proteínas en los parásitos de malaria, al parecer esto se logra al inhibir el gen mediante una adenosina-trifosfatasa, que transporta cationes a través de la membrana celular. El hecho de que el agente actúe por un mecanismo diferente al de otros fármacos antimalaria puede explicar por qué es eficaz contra las cepas de malaria resistentes a los medicamentos. *Science*, **329** (2010), 1175.



El primer enlace triple carbono-silicio

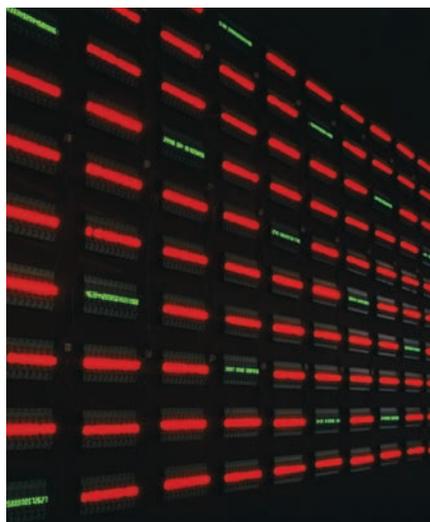
Se diseñó una estructura molecular rígida que contiene el primer enlace triple silicio-carbono (un silino). Esto se observó por primera vez en un compuesto aislado. Los enlaces triples carbono-carbono (alquinos) son comunes en la química, mientras que los enlaces triples silicio-silicio son extremadamente raros. Los silinos son más raros todavía y sólo se habían vislumbrado en la fase gaseosa por espectrometría de masas. El silino se obtuvo del tratamiento de un complejo clorosilil-fosfina con un fosfino-diazometano litiado. Para la estabilización del silino se debe evitar la isomerización y se requieren bajas temperaturas. Los átomos de nitrógeno y fósforo soportan grupos voluminosos alquilo que limitan el número de



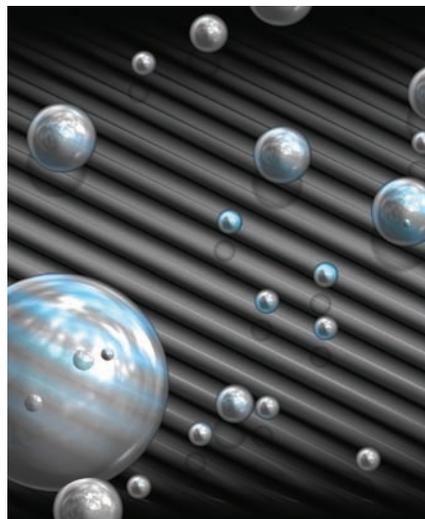
sustituyentes que pueden estar cerca del enlace silicio-carbono, lo que favorece el enlace múltiple. Además, una interacción débil entre el silicio y un par solitario de electrones en un átomo de fósforo agrega estabilidad. El compuesto tiene un enlace Si-C muy corto (1.667 Å), de acuerdo con los valores esperados para un silino; sin embargo, el orden de enlace calculado fue de 1.687, que es mucho menor que el valor teórico de 3.0 para un enlace triple, lo que indica menos unión y más carácter de par libre para el silicio y el carbono. *Angew. Chem. Int. Ed.*, DOI: 10.1002/anie.201003616.

Las computadoras cuánticas, cada vez más cerca

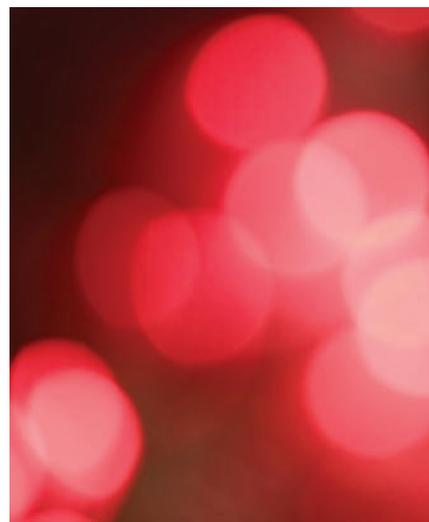
El cómputo cuántico necesita sistemas de enredamiento. El concepto consiste en un fenómeno en el que se definen estados cuánticos espacialmente separados, llamados qubits. Al igual que una computadora convencional, una computadora cuántica codifica los dígitos binarios, 0 y 1, esto es un bit de información, en el estado de un sistema físico. Pero en contraste con la computadora clásica, la computadora cuántica no usa el estado de un sistema, 0 y 1 corresponden



a dos estados de dos niveles de un sistema cuántico. Por ejemplo el espín "hacia arriba" y el espín "hacia abajo" de electrones desapareados en defectos atómicos o moleculares de un cristal, o bien la corriente eléctrica a favor o en contra del sentido de las manecillas del reloj en un anillo superconductor. En estos dos sistemas los estados pueden no sólo ser 0 o 1, sino también una combinación simultánea de 0 y 1. Así, actúan como un bit cuántico o qubit para codificar información cuántica. Se ha propuesto fabricar computadoras cuánticas híbridas que combinen qubits superconductores y qubits espín. Los qu-



bits superconductores se pueden fabricar con relativa facilidad con materiales como el aluminio usando litografía de haz de electrones. Los qubits de espín que se han propuesto son los del ion cromo (Cr^{3+}). En los sistemas híbridos los estados de los qubits superconductores pueden transferirse a y recuperarse de una memoria espín-qubit vía fotones (microondas). Se vislumbra que en estos sistemas híbridos los acarreadores de información entre los componentes de la computadora puedan confeccionarse de tiras largas y delgadas de aluminio u otro superconductor como el niobio. Las tiras sirven para formar re-



sonadores de microondas que tengan frecuencias de resonancia en un intervalo de algunos gigahertz, lo que permite a los qubits lógicos (superconductores) y de memoria (espín) emitir y absorber frecuencias de resonancia (microondas) intercambiando así información. *Nature*, **468** (2010), 44-45.

Captura de CO_2 en sólidos

Con la combinación de métodos experimentales y computacionales se logró identificar la naturaleza química de los sitios de unión de dióxido de carbono en un compuesto del tipo MOF (estructuras metalorgánicas), funcionalizado con una amina. El estudio revela detalles a escala molecular de las interacciones del CO_2 con nitrógeno, que son fundamentales para la comercialización de los sistemas de lavado de CO_2 . Los hallazgos podrían conducir a avances en la tecnología de captura de carbono. Actualmente, la eliminación de carbono en los entornos industriales se lleva a cabo acarreado los gases de combustión a través de una columna que contiene una solución acuosa de compuestos amina, como etanol-amina, para extraer selectivamente el CO_2 de la corriente de escape. La solución enriquecida con CO_2 por lo general se ca-

lenta a más de 100 °C para eliminar el CO₂ y regenerar la solución de la amina. Los adsorbentes sólidos ofrecen alternativas viables, sobre todo porque algunos compuestos MOF tienen la capacidad de captar cantidades de CO₂ excepcionalmente elevadas. *Science*, **330** (2010), 650.

Catalizadores de diamante

Las nanopartículas de diamante pueden catalizar reacciones industriales importantes con mayor eficacia y en condiciones más simples que el catalizador comercial estándar, generalmente basado en metales de transición. El estudio sugiere nuevos caminos para la investigación básica en materiales catalíticos no metálicos y puede conducir a mejoras en el procesamiento petroquímico. El estireno, un monómero utilizado para producir poliestireno y otros copolímeros, se produce en grandes cantidades vía la deshidrogenación catalítica de



etilbenceno sobre un catalizador de óxido de hierro promovido con potasio. Para evitar la acumulación de coque, un material carbonoso que desactiva el catalizador, la reacción se realiza a alta temperatura en presencia de un exceso de vapor de agua. Así, la deshidrogenación de etilbenceno

es un proceso de elevado consumo energético. Se encontró que las nanopartículas de diamante tratadas con ácido catalizan la deshidrogenación de etilbenceno fácilmente, sin acumulación de coque, eliminando así la necesidad de vapor. Para evaluar el nuevo catalizador, se comparó con un catalizador estándar de óxido de hierro promovido con potasio, en ausencia de vapor. Después de la exposición de algunas horas al etilbenceno, la actividad del catalizador comercial se redujo rápidamente y su superficie se cubrió con coque. Por el contrario, la superficie de los nanodiamantes permaneció limpia después de la exposición de unos días y su actividad se mantuvo constante en cerca de tres veces el valor del catalizador de hierro. El catalizador de nanodiamante también es más activo que los nanotubos de carbono, el carbón activado y otros materiales de carbono. *Angew. Chem. Int. Ed.*, DOI: 10.1002/anie.201002869.

Polímeros para la conducción y liberación de fármacos

Patricia Guadarrama Acosta

El desarrollo de la química de polímeros durante los últimos cincuenta años se asocia en general con la síntesis de macromoléculas para usarlas como materiales plásticos; sin embargo, y de manera paralela, se ha desarrollado también la ingeniería molecular de sistemas poliméricos con utilidad farmacológica, de tal manera que hoy es posible tender un puente entre la ciencia de los materiales y las ciencias de la vida.

Entre muchas otras cosas, la segunda guerra mundial generó un gran número de innovaciones; en la ciencia de los materiales aceleró el desarrollo de nuevos polímeros que cruzaron ese puente y los llevó a encontrar aplicaciones biológicas. Por mencionar algunos ejemplos, se crearon polímeros para reemplazo de hueso o para la fabricación de fibras sintéticas con aplicación quirúrgica, también macromoléculas inyectables como polivinilpirrolidona (PVP), que sirvieron como expansores de plasma para incrementar su volumen en la sangre en casos severos de shock.

La terapia y la liberación de fármacos basadas en materiales poliméricos son definitivamente una de las avenidas a recorrer en

la ciencia moderna y por eso este libro tiene una pertinencia indiscutible. Su contenido transita del uso de materiales poliméricos simplemente como matrices reguladoras, hasta la inserción de estos materiales en la era de la nanotecnología y la biología molecular, y muestra la interacción actual entre la física, la química, la biología, la farmacia y la medicina.

El texto describe nuevos materiales poliméricos coloidales, anfífilicos (con grupos polares y no polares en una misma entidad molecular), copolímeros multibloques, macromoléculas altamente ramificadas y dendrímeros con potencial aplicación en biofarmacéutica y biomedicina.

En trece capítulos elaborados por contribuciones notables de grupos de investigación de varias regiones del mundo, el libro motiva a científicos jóvenes para desarrollar nuevos materiales poliméricos con aplicaciones de vanguardia como la liberación de fármacos; y es que, aunque los tópicos que se tratan son especializados, la lectura de este libro es de clara comprensión y permite ahondar en cada tema mediante las referencias puntuales que se han incorporado.

Ijeoma F. Uchegbu y Andreas G. Schätzlein (eds.), *Polymers in Drug Delivery*, Londres, Taylor y Francis, 2006.

Premio 2010 a la mejor tesis doctoral en el área de ciencia e ingeniería de materiales

Premio creado en 1995 para estimular la formación de recursos humanos de calidad en el área de ciencia e ingeniería de materiales. El jurado del certamen 2010 anunció como ganador de la XV edición al doctor Mario Román Díaz Guillén, quien presentó la tesis titulada: “Efecto del tamaño promedio de los cationes A y/o B en la dinámica de iones oxígeno de conductores iónicos $A_2B_2O_7$ con estructura de tipo pirocloro”, con la que obtuvo el grado de doctor en ciencias en ingeniería metalúrgica y cerámica el 17 de septiembre de 2009. Sus directores de tesis fueron los doctores Antonio Fernández Fuentes y Carlos León Yebra, quienes también recibieron un reconocimiento.

El jurado determinó reconocer una sola tesis como ganadora, pero otorgó tres menciones honoríficas para áreas clave: síntesis de materiales, aplicaciones y conocimiento básico fundamental de los materiales. Estas menciones fueron otorgadas a la doctora Lorena Magallón Cacho, por la tesis titulada: “Desarrollo de procesos verdes para modificar la superficie de ABS previo a su metalización”, parte de un programa bilateral México-Francia, dirigida por los doctores José de Jesús Pérez Bueno, Yunny Meas Vong y Guy Stremsoefer. Otra fue para la doctora Minerva Monroy Barreto, por la tesis titulada: “Desarrollo y caracterización de nuevas membranas híbridas de intercambio protónico para su aplicación en celdas de combustible”, del Programa de Posgrado en Ciencias Químicas de la UNAM; dirigida por la doctora Josefina de Gyves Marciniak. También el doctor Arturo Wong López fue acreedor a una mención por la tesis: “Efecto Hall de espín de gases bidimensionales de electrones y huecos pesados”, del Programa de Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales de la UNAM; dirigida por el doctor Francisco Mireles Higuera.

El jurado de este certamen estuvo integrado por los doctores Gabriela Díaz Guerrero, IF-UNAM; José Manuel Domínguez Esquivel, IMP; Joan Genesca Llongeras, Coordinador del Posgrado en Ingeniería, UNAM; Ernesto E. Marinero, Hitachi; Antonio Martínez Richa, Universidad de Guanajuato; Pathiyamotton Joseph Sebastian, CIE-UNAM; Raúl Valenzuela Monjaras, IIM-UNAM, y Chumin Wang Chen, IIM-UNAM.

Efecto del tamaño promedio de los cationes A y/o B en la dinámica de iones oxígeno de conductores iónicos $A_2B_2O_7$ con estructura de tipo pirocloro

En el presente trabajo se evaluó el efecto del tamaño promedio de los cationes A y/o B sobre la energía de activación d_c necesaria para la difusión de iones oxígeno, E_{dc} , en conductores iónicos con estructura de tipo pirocloro desordenado $A_2B_2O_7$. Diferentes composiciones de fórmula general $(A_{1-x}A'_x)_2(B_{1-y}B'_y)_2O_7$ ($A, A' = Y^{3+}, Dy^{3+}, Gd^{3+}, La^{3+}$ y/o Mg^{2+} ; $B, B' = Zr^{4+}$ y Ti^{4+}) se prepararon por medio de síntesis mecanoquímica y su caracterización se llevó a cabo mediante las técnicas de difracción de rayos X en polvos (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB). El estudio de las propiedades eléctricas se realizó en muestras prensadas y sinterizadas a elevada temperatura con la técnica de espectroscopia de impedancias en función de la frecuencia y la temperatura. Con un modelo de acoplamiento se estudió el efecto del tamaño promedio de los cationes que ocupan la posición A y B (R_A y R_B) sobre la energía de activación microscópica, E_a , que representa la barrera de energía que los iones deben superar para acceder a posiciones vecinas vacantes en la estructura. Se determinó que, para un radio iónico promedio de los cationes que ocupan la posición B (R_B) fijo, E_{dc} y E_a disminuyeron cuando se incrementa R_A como consecuencia de un aumento en el volumen libre de la celda unidad. En contraste, para un R_A fijo, la energía de activación E_{dc} se incrementó cuando R_B aumentó, lo cual se relacionó con un incremento en la interacción entre los iones móviles durante el proceso de conducción como resultado de un aumento en el desorden estructural. Además, se estudiaron las propiedades características del régimen de pérdidas dieléctricas casi constantes encontrado en este tipo de materiales a baja temperatura en el sistema $Gd_2Zr_{2-y}Ti_yO_7$. Este estudio apoya la teoría que postula que dicho régimen es consecuencia de las vibraciones locales reflejadas en el desplazamiento cuadrático medio de los iones cuando éstos permanecen confinados en su pozo de potencial.

El vulcanismo explosivo y el origen de las piedras de cantera

Dante J. Morán Zenteno

Una de las particularidades del paisaje urbano mexicano es la abundancia de construcciones antiguas con fachadas de piedra de cantera. Cantera es un término que se utiliza en México para cierto tipo de roca ornamental, aunque también se emplea para denominar los sitios en donde se explota la roca a cielo abierto para su uso industrial u ornamental. El nombre científico que los geólogos usan para la piedra de cantera es toba y su origen se explica como resultado de la consolidación de material fragmentado y ceniza producidos por erupciones volcánicas explosivas.

Muchas de las fachadas de importantes edificios en las ciudades del centro del país están construidas con diversas variedades de cantera. Por ejemplo, edificios históricos de ciudades como Morelia (figura 1), Zacatecas (figura 2), San Luis Potosí y Taxco tienen fachadas de cantera rosa y otros, como los edificios de Oaxaca, tienen fachadas de la variedad de cantera verde (figura 3). En la actualidad la piedra de cantera todavía se utiliza, aunque en menor grado, para fachadas, acabados y gran diversidad de elementos decorativos (figura 4).

La piedra de cantera no es la única roca volcánica que se uti-

liza para la construcción, existen otras variedades, como el basalto y la andesita, muy utilizadas en mampostería y en la fabricación del asfalto para recubrimiento y también se utilizan como piedras ornamentales, aunque sus variedades no ofrecen la misma diversidad de colores y texturas que la piedra de cantera.



Figura 1. Catedral de Morelia, construida con cantera en su variedad rosa.



Figura 2. Fachada de cantera rosa de la catedral de la ciudad de Zacatecas.



Figura 3. Fachada de cantera verde del convento de Santo Domingo en la ciudad de Oaxaca.



Figura 4. Figuras ornamentales trabajadas en cantera rosa y cantera blanca en la zona de Zapopan, Jalisco.



Figura 5. Templo de Saturno, cuyo basamento está construido con cantera; sobre él descansan las columnas de granito egipcio.

En otros lugares del mundo la piedra de cantera se ha utilizado para esculturas y construcciones antiguas. En inglés se denomina *tuff stone*, en italiano *tufo* y en alemán *tuffstein*. Muchos de los elementos arquitectónicos de ciudades antiguas como Roma y Nápoles son de piedra de cantera. Las construcciones más antiguas de Roma se hicieron con cantera obtenida de los propios bancos de la ciudad, algunas de las construcciones romanas que conservan elementos de cantera incluyen el foro romano, los foros imperiales y el templo de Saturno (figura 5); asimismo, las catacumbas se excavaron en el sustrato de toba de la ciudad. Como la primera cantera utilizada en Roma era suave y poco resistente a la acción de los agentes atmosféricos, los romanos buscaron en bancos más lejanos otras piedras de cantera e introdujeron el uso del travertino y de morteros con diferentes compuestos.

La cantera o toba tiene diversas calidades y propiedades y su uso ornamental se debe a las texturas y colores naturales que ofrece. Puede ser porosa y suave o densa y dura, esto depende de sus condiciones de formación natural. La cantera porosa es un material de construcción que se labra y moldea fácilmente y también ofrece la ventaja de que es un material térmicamente aislante. En ocasiones, este tipo de cantera resiste poco los agentes atmosféricos y tiene que protegerse con químicos para su preservación en exteriores. Su resistencia mecánica también tiene que ver con sus condiciones de formación y su grado de consolidación. En algunas construcciones antiguas romanas los bloques de cantera se colocaban sobrepuestos, sin cemento, para servir de soporte a arcos y acueductos.

Además del uso ornamental como piedra de cantera, los materiales que forman las tobas se utilizan para aplicaciones industriales, tal es el caso de las variedades que son ricas en

ceniza puzolánica, que se utilizan para fabricar cemento muy resistente a la corrosión. La mezcla, en presencia de agua, de esta ceniza con hidróxido de calcio extraído de la piedra caliza permite producir cemento puzolánico.

Un aspecto interesante relacionado con el uso de las tobas es que este tipo de rocas fueron seleccionadas por la Agencia de Protección Ambiental del gobierno de Estados Unidos para depositar desechos nucleares en la zona subterránea de las Montañas Yucca, en el estado de Nevada. El proyecto, que recibió mucho impulso inicial, ha sido objeto de una fuerte controversia y actualmente se encuentra parcialmente detenido por el gobierno de Barak Obama.

Las tobas en México

Una de las razones por las que la piedra de cantera ha sido ampliamente utilizada en México es su abundancia. Existen zonas extensas del territorio mexicano en las que las tobas se encuentran expuestas en la superficie. La Sierra Madre Occidental es una provincia geológica que se caracteriza por estar formada principalmente de toba, resultado de un largo periodo de vulcanismo explosivo durante la era Cenozoica en el occidente de México. Se trata de una de las zonas más extensas del planeta en la que se registra vulcanismo explosivo. Las capas creadas por este tipo de roca forman sucesiones de hasta un kilómetro de espesor y se encuentran particularmente bien expuestas en cañones como los de las Barrancas del Cobre y Basaseachi, en Chihuahua (figura 6), y el Espinazo del Diablo, en Durango.



Figura 6. Vista de las ignimbritas expuestas en la región de la cascada de Basaseachi, Chihuahua. (Foto: Laura Luna.)

Existen además otras regiones con tobas del tipo de las de la piedra de cantera en el Cinturón Volcánico Transmexicano, la Sierra Madre del Sur, la Mesa Central y la península de Baja California.

El estudio de las sucesiones volcánicas de toba en México es objeto de investigación de diversos grupos científicos. Los procesos que forman los grandes apilamientos de materiales explosivos como las tobas son importantes no sólo por la utilidad ornamental y de construcción de estos materiales, sino porque permiten estudiar los riesgos del vulcanismo explosivo actual, los procesos de fusión en el interior de la corteza terrestre y la formación de yacimientos minerales metálicos con los que suelen estar relacionados.

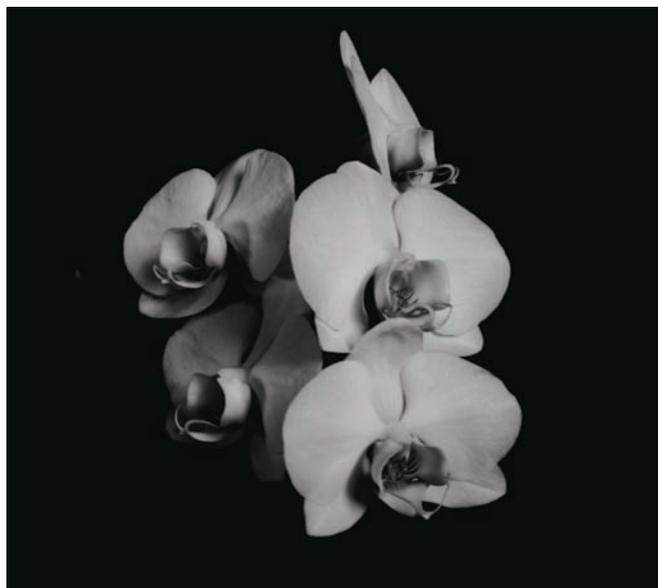
Origen de los magmas que producen la piedra de cantera

La actividad volcánica ocurre a través de una variedad de procesos que pueden resultar en la acumulación de diferentes productos volcánicos. Los productos más evidentes son las coladas de lava y la acumulación de ceniza. La dominancia de uno u otro producto depende de la composición química de la lava y de su contenido de volátiles como el H_2O y el CO_2 .

La cantera o toba puede ser porosa y suave o densa y dura.

Entre los compuestos más abundantes de los magmas arrojados por los volcanes se encuentra el SiO_2 , cuya presencia varía típicamente entre 45 y 75% y el Al_2O_3 con concentraciones entre 10 y 20%. Existen además otros compuestos relativamente abundantes como el CaO , MgO , FeO , Na_2O y K_2O . La clasificación química de las rocas volcánicas se basa en la abundancia SiO_2 y los compuestos alcalinos como el Na_2O y el K_2O . Entre las variedades extremas más comunes se encuentran el basalto, con bajos contenidos de SiO_2 y de Na_2O+K_2O , y la riolita, con altos contenidos de estos compuestos. Los volcanes emiten lavas basálticas a temperaturas relativamente elevadas (cerca de $1000\text{ }^\circ\text{C}$), lo que les da una baja viscosidad y relativa baja explosividad, mientras que expulsan lavas riolíticas a temperaturas relativamente bajas ($650\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$) y gran contenido de volátiles, lo que les confiere elevada viscosidad y mucha explosividad. Por lo anterior, en el vulcanismo basáltico suelen predominar las coladas de lava, mientras en el riolítico abunda la acumulación de cenizas y otros productos fragmentados.

Los magmas primarios, que se producen por la fusión parcial del manto superior de la Tierra como respuesta al calor interno, las variaciones de presión y en general los procesos de



Toumani Camara, fotografía, 2010.

tectónica de placas, son de composición basáltica. Los magmas son mezclas de cristales y fundidos que contienen volátiles en solución. El ascenso e inyección de estos magmas a la corteza terrestre va acompañada de procesos que hacen cambiar la composición del fundido que asciende, normalmente hacia contenidos mayores de SiO_2 , Na_2O y K_2O y menores de MgO y CaO . Estos procesos se llaman de diferenciación magmática y con frecuencia tienen que ver con el hecho de que los magmas en su ascenso cristalizan gradualmente fases minerales de diferente composición que se separan de la fracción fundida a través de diversos mecanismos, lo que hace que varíe la composición total del magma hacia mayor abundancia de SiO_2 y Na_2O+K_2O .

En ocasiones el ascenso es rápido y el magma alcanza la superficie sin que haya ocurrido una diferenciación significativa. La inyección de magmas desde el manto hacia la corteza de la Tierra produce el incremento gradual de la temperatura de la corteza por el transporte advectivo de calor. Cuando la tasa de inyección de magma basáltico hacia la corteza es alta, el calor debido a los magmas inyectados se incrementa sin dar tiempo a su disipación a través de la conducción térmica. La acumulación de calor produce un aumento en la temperatura, que eventualmente hace que sea la propia corteza pétrea la que se comience a fundir. Si este proceso ocurre en una región continental, el magma que se genere será rico en SiO_2 y en general puede ser muy explosivo. Los magmas ricos en SiO_2 , producto de la diferenciación de magmas basálticos y de la fusión de la corteza ascienden y se mezclan para alcanzar niveles cercanos a la superficie y se acumulan formando en ocasiones grandes cuerpos subterráneos de magma denominados cámaras magmáticas.

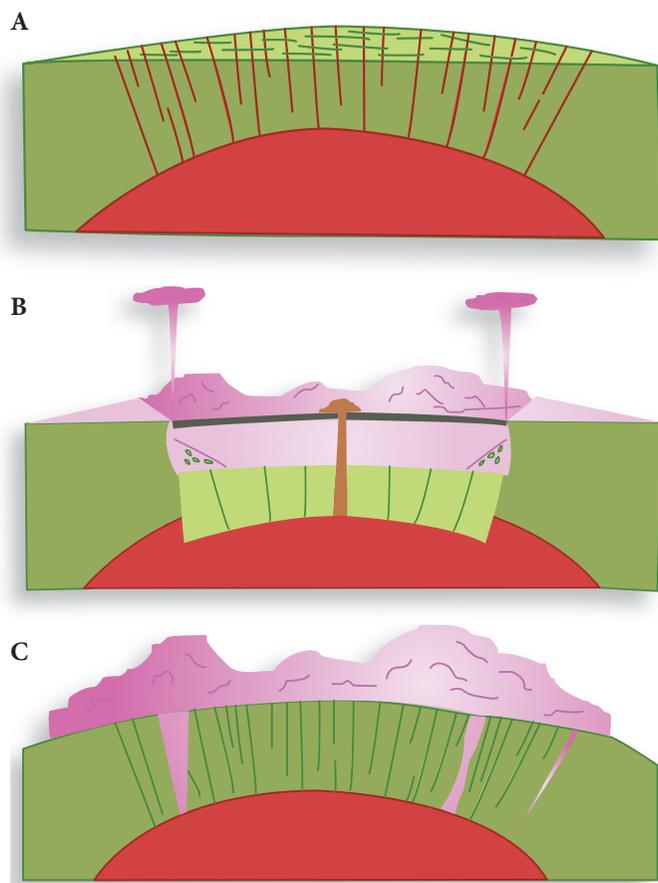


Figura 7. Etapas en la formación de una caldera de colapso: a) formación de una tumescencia debido a la presión del magma contenido en la cámara magmática, b) formación de fracturas y primeras emisiones de ceniza y c) colapso de la cámara magmática y formación de columnas plinianas con grandes volúmenes de ceniza.

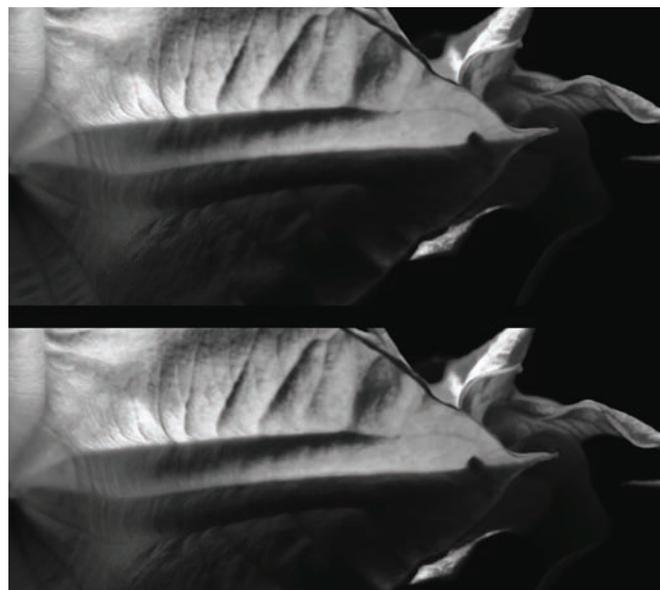
Las calderas y el vulcanismo explosivo

El vulcanismo silíceo explosivo está normalmente asociado a la evolución de centros volcánicos conocidos como calderas (en inglés también se utiliza la expresión en español caldera). Su nombre proviene de su manifestación en la superficie en forma de depresión circular, aunque también puede ser elíptica. A través de las calderas se emiten grandes volúmenes de material fragmentado y cenizas, lo que se conoce como material piroclástico. En general, las erupciones volcánicas que arrojan productos piroclásticos asociados a calderas son del tipo llamado pliniano. Estas erupciones, que no son exclusivas de las calderas, son erupciones violentas que comienzan con la emisión de chorros de ceniza y fragmentos más grandes acompañados de gases calientes que forman columnas que alcanzan hasta 30 km de altura por encima de la caldera. Las grandes erupciones plinianas pueden producir el vaciamiento parcial de una cámara magmática, lo que a veces puede ocasionar el colapso del techo de la cámara y la formación de la caldera en

la superficie (figura 7). La depresión central de la caldera se rellena parcialmente con los productos piroclásticos emitidos. La causa de las violentas erupciones es la sobrepresión, causada por exolución de volátiles del magma contenido en la cámara magmática, que ocurre en las capas superiores de la corteza.

Las erupciones violentas se deben a la sobrepresión en la cámara

Entre las más grandes calderas que se han identificado se encuentran la de Yellowstone, en el noroccidente de Estados Unidos, y la Toba, en Indonesia. Las dimensiones de estas calderas son de 55 x 70 km y de 30 x 100 km respectivamente, y han producido volúmenes de materiales piroclásticos superiores a 2 500 km³ cada una. Debido a los grandes volúmenes de material emitido, este tipo de emisiones volcánicas se clasifican como supererupciones. Aunque existen numerosas calderas en el registro geológico de la Tierra, realmente no se ha observado ninguna supererupción en tiempos históricos, pero a causa del peligro que representa este tipo de manifestaciones pasadas, han sido objeto de estudio de numerosos grupos científicos. Se calcula que el volumen de materiales piroclásticos preservados en la Sierra Madre Occidental de México representa el equivalente a la erupción de 400 calderas de tamaño grande que evolucionaron entre 36 y 20 millones de años antes del presente. Debido al apilamiento de gruesos espesores de materiales piroclásticos en esta región de México, sólo se han identificado algunas de estas calderas, entre ellas las de Ocampo y Tomóchic,



Toumani Camara, fotografía, 2010.

en el estado de Chihuahua. En el Faja Volcánica Transmexicana se han identificado calderas de este tipo en zonas como La Primavera, en Jalisco, Los Azufres, en Michoacán, Amealco, en Querétaro, Huichapan, en Hidalgo y Los Humeros, en Puebla. En el centro de México destacan antiguas calderas parcialmente erosionadas como la de Tilzapotla en Morelos y La Goleta, en el Estado de México.

Las erupciones plinianas

Las erupciones plinianas se encuentran entre los fenómenos más espectaculares de la naturaleza. El nombre se les dio en honor del naturalista y militar romano Cayo Plinio Segundo, llamado también Plinio el Viejo, en virtud de que fue él el primero en describir los detalles de este tipo de erupciones cuando presenció la erupción del Vesubio en el año 79 d.C. Aunque Cayo Plinio murió durante la erupción, su sobrino Plinio el Joven completó las descripciones. A pesar de que el Vesubio no es una estructura volcánica del tipo de las calderas, ha podido reconstruirse que las erupciones plinianas son fenómenos característicos en la evolución de las calderas.

Las ciudades romanas Pompeya y Herculano se destruyeron en 79 d.C.

Las columnas plinianas están coronadas por una zona de dispersión de cenizas que produce una forma similar a la de un hongo nuclear. Esta dispersión ocurre al nivel de la estratosfera y las cenizas se pueden esparcir a cientos de kilómetros de distancia. La caída de cenizas sobre el terreno llega a generar acumulaciones desde algunos centímetros hasta varios metros que presentan una apariencia en capas o laminaciones. Cuando la columna pliniana pierde fuerza, la mezcla de gases y ceniza se puede colapsar y generar flujos piroclásticos que descienden por gravedad a lo largo de las laderas en forma de nubes ardientes. Estos flujos representan un gran peligro, ya que descienden a velocidades de hasta 400 km/h y temperaturas de hasta 1000 °C y arrasaron todo a su paso. Debido al fenómeno llamado fluidización, los flujos piroclásticos alcanzan distancias de varias decenas de kilómetros y causan mucha destrucción a su paso. Históricamente, los flujos piroclásticos son responsables de los mayores desastres volcánicos: las ciudades de Pompeya y Herculano se destruyeron durante la erupción del Vesubio de 79 d.C. debido a los flujos piroclásticos en la variedad conocida como oleadas piroclásticas. La ciudad de Saint Pierre, en la isla de la Martinica, fue arrasada en 1902 por un flujo piroclástico con la pérdida de 30,000 vidas.

La acumulación y consolidación de materiales producidos

por flujos piroclásticos origina las rocas llamadas ignimbritas. Su característica principal es su aspecto masivo, a diferencia de la disposición en capas de las tobas de caída. Las ignimbritas pueden tener diferentes grados de consolidación, que dependen de las condiciones de emplazamiento; por ejemplo, si las cenizas de flujos piroclásticos se acumulan a temperaturas relativamente bajas (< 200 °C) el depósito no alcanzará grados de consolidación muy elevados y la roca que se forma será relativamente deleznable, mientras que los depósitos a temperaturas elevadas (por ejemplo > 600 °C) podrán producir rocas muy consolidadas. Esto último ocurre a través de un proceso que los geólogos llaman soldamiento (*welding* en inglés), por medio del cual las pequeñas esquirlas de ceniza y los fragmentos de pómez se aplastan y se adhieren estrechamente.

Los componentes de la piedra de cantera

La piedra de cantera tiene una textura caracterizada por la presencia de fragmentos de roca de diferentes tipos y minerales en una pasta o matriz fina (figura 8). La naturaleza de estos componentes refleja los mecanismos y procesos del magma en su ascenso. Cuando un magma asciende por los conductos de salida hacia la superficie, sus volátiles comienzan a separarse de la fracción fundida para formar bolsas de gas que crecen hasta formar una especie de espuma volcánica. Esto se debe a la disminución de la presión, igual que ocurre al destapar un refresco gaseoso. Cuando los gases alcanzan un volumen de más de 50% del magma, éste puede fragmentarse y formar una combinación explosiva de trozos de fundido, fragmentos sólidos, ceniza y gas. Esto ocurre casi siempre a una profundidad no mayor de dos kilómetros dentro de los conductos volcánicos. Las explosiones dentro del conducto y el flujo turbulento de gas y fragmentos sólidos hacen que se desprendan fragmentos de la pared del conducto, que se incorporan a la mezcla piroclástica



Figura 8. Ignimbritas formadas por la actividad eruptiva del volcán Cerro Galán, expuestas en la Meseta de Puna, Argentina.

en ascenso. Los trozos de la espuma volcánica, cuando se enfrían en la superficie, forman fragmentos de estructura amorfa muy ligeros que se conocen como pómez o escoria volcánica. La ceniza y los fragmentos de pómez están formados principalmente de material amorfo, llamado vidrio volcánico. A diferencia de los minerales que también contienen las rocas volcánicas, el vidrio tiene una estructura atómica desordenada.

Plinio el Viejo describió la erupción del Vesubio

Las diversas texturas que presentan las piedras de cantera o ignimbritas se deben a la diferente combinación de componentes de roca, pómez y minerales y a la proporción de pasta o matriz fina en la que se encuentran embebidos. La matriz fina se forma originalmente como una acumulación de ceniza constituida por esquirlas de pómez, pero la temperatura y el soldamiento producen la difusión de los iones y la cristalización, que hacen que se formen a partir del vidrio pequeños minerales como el cuarzo y los feldespatos. Con el enfriamiento lento y el ascenso de gases y fluidos atrapados en las partes bajas de las acumulaciones piroclásticas, puede haber nuevas transformaciones en los minerales para formar materiales como las zeolitas y las arcillas.

La diversidad de colores en los diferentes tipos de ignimbrita se debe a la abundancia de ciertos minerales y a la presencia de impurezas dentro de éstos. Las variedades rosas suelen contener óxido de hierro, principalmente en sus variedades minerales hematita y magnemita. Las variedades negras presentan vidrio volcánico oscuro que resulta de la compactación de las cenizas y fragmentos de pómez. Las variedades verdes suelen ser el resultado de la alteración de la ceniza volcánica por minerales como la esmectita y la zeolita.

Comentarios finales

Las piedras de cantera son rocas que se originan por procesos volcánicos explosivos que resultan de complejos procesos de evolución de los magmas originados en el manto y la corteza de la Tierra. Por sus características físicas apropiadas y su diversidad de texturas y colores, estas rocas se utilizan ampliamente para la construcción de edificios en diversas culturas.

En México, las tobas y en especial las ignimbritas se encuentran distribuidas en extensas zonas de nuestro territorio. Este hecho ha marcado de manera sobresaliente el paisaje natural y urbano mexicano, pero también hace de la geología mexicana un laboratorio natural que ofrece grandes oportunidades para el estudio de los procesos volcánicos explosivos.

Bibliografía

- L. Ferrari, M. Valencia, S. Bryan, "Magmatismo y tectónica en la Sierra Madre Occidental y su relación con la evolución de la margen occidental de Norteamérica", *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 57(3), (2005), 343-378.
- V.R. Fisher, H.U. Schmincke, *Pyroclastic Rocks*, Springer, 1985.
- G. Heiken (ed.), "Tuffs: Their Properties, Uses, Hydrology, and Resources", *Geological Society of America, Special Paper*, 208 (2006), 131.
- G. Heiken, R. Funiello, D. de Rita, *The Seven Hills of Rome*, Princeton, 2005.
- M. Ostroumov, V.H. Garduño—Monroy, H. Carreón—Nieto, R. Lozano—Santa Cruz, "Mineralogía y geoquímica de los procesos de degradación en monumentos históricos: primer acercamiento a un caso mexicano (Morelia, Michoacán)", *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 20 (2003), 223-232.
- H.U. Schmincke, *Volcanism*, Springer, 2003.
- L.M. Surhone, M.T. Timpledon, S.F. Marseken, *Pyroclastic Rocks*, Betascript Publishing, 2010.



Toumani Camara, fotografía, 2010.

Materiales para combatir la contaminación del agua

Montserrat Bizarro Sordo,* Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

La presencia de nuevos compuestos químicos orgánicos en los efluentes de aguas residuales ha contribuido a la contaminación de ríos, lagos, mantos acuíferos subterráneos y mares (figura 1). Estos contaminantes deben removerse para conservar nuestros recursos hídricos y para tener agua potable de buena calidad. En los últimos años los esfuerzos científicos para resolver este problema han aumentado; como resultado, se han desarrollado métodos de tratamiento de agua basados en procesos de oxidación avanzada (POA). Estos POA se definen, a grandes rasgos, como métodos de oxidación en fase acuosa que utilizan agentes intermediarios altamente reactivos, como los radicales hidroxilo, que favorecen la destrucción de los contaminantes.¹ Entre los POA se encuentran la fotocatalisis heterogénea, la electrólisis, el proceso Fenton y la ozonización. De estos procesos, la fotocatalisis heterogénea destaca porque emplea materiales amigables con el entorno, su eficacia es alta y potencialmente puede utilizar luz solar, lo cual mejora la rela-

ción costo—beneficio con relación a otros procesos. En este artículo se abordará el proceso de fotocatalisis y su aplicación para el mejoramiento ambiental.

Fotocatalisis heterogénea

La catálisis es el cambio en la velocidad de una reacción debido a la participación de un agente llamado catalizador. El catalizador sólo propicia que la reacción se lleve a cabo, pero no forma parte de los productos de reacción. La catálisis puede ser homogénea o heterogénea, dependiendo de si el catalizador está en la misma fase que los reactivos o no. La mayoría de los catalizadores heterogéneos son sólidos que actúan con reactivos en fase líquida o gaseosa. Cuando la reacción catalítica involucra la absorción de luz, se llama fotocatalisis.

La fotocatalisis heterogénea ocurre en algunos semiconductores, como el óxido de titanio. El proceso se inicia al iluminar el material semiconductor con una longitud de onda adecuada,



Alfredo Castañeda, 2005, *Peregrinaje*, retablo con 2 óleos sobre tela, 80 × 80 cm.



Figura 1. Las aguas residuales son vertidas a ríos y mares sin tratamiento.

que debe ser mayor o igual al tamaño de su brecha de energía prohibida (E_g), que es la separación entre la banda de valencia y la banda de conducción del semiconductor, como se muestra en la figura 2. El material absorbe la energía, con la cual los electrones de la banda de valencia son capaces de promoverse a la banda de conducción. Cada electrón (e^-) que pasa a la banda de conducción deja atrás un “hueco” con carga positiva (h^+) en la banda de valencia. En materiales ordinarios, los electrones y los huecos se recombinan rápidamente; sin embargo, en los fotocatalizadores la recombinación es más lenta, lo que permite que las cargas interactúen con los compuestos a su alrededor (figura 2).^{2,3} De esta manera, son los pares electrón–hueco los responsables de iniciar las reacciones de oxidación y reducción de los reactivos que están en contacto con el semiconductor. Los huecos de la banda de valencia son oxidantes muy poderosos, mientras que los electrones en la banda de conducción son buenos reductores.⁴

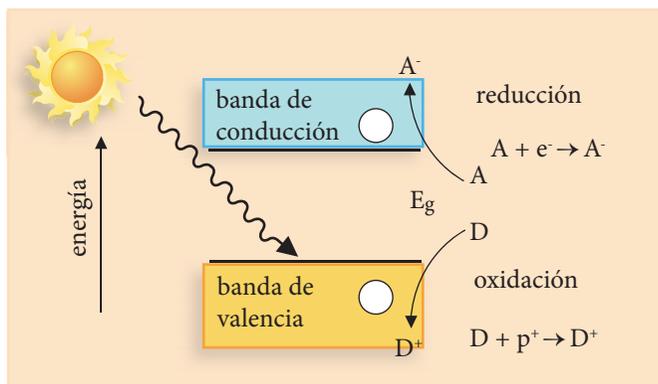
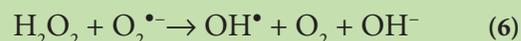
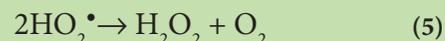
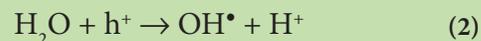
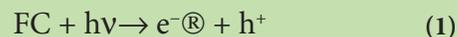


Figura 2. Diagrama del proceso de fotocatalisis en donde se muestra la absorción de luz por el semiconductor, la excitación de un electrón de la banda de valencia formándose un par electrón–hueco y las reacciones producidas por éstos.



La idea general de usar un fotocatalizador (FC) para descontaminar agua consiste, precisamente, en emplear el efecto oxidante y reductor de las cargas que se generan en el semiconductor. Cuando se generan pares electrón–hueco en la superficie del semiconductor debido a la absorción de un fotón ocurren varios procesos (ecuación 1). En primer lugar, los huecos positivos en la banda de valencia pueden oxidar directamente el contaminante o el agua absorbida (ecuación 2), para formar radicales hidroxilo ($\bullet OH$), que tienen un poder oxidante muy fuerte, como se puede ver en la tabla 1. Estos radicales hidroxilo reaccionan a su vez con la materia orgánica (ecuación 7). Por otro lado, los electrones en la banda de conducción reducen el oxígeno adsorbido en la superficie del semiconductor y lo vuelven un radical superóxido $O_2^{\bullet-}$ (ecuación 3). Los radicales $O_2^{\bullet-}$ actúan como agentes muy oxidantes y también contribuyen a la formación de peróxido de hidrógeno (ecuaciones 4 y 5). Los radicales formados reaccionan con las moléculas de compuestos orgánicos y hacen que los contaminantes se descompongan hasta obtenerse dióxido de carbono y agua; este proceso se resume químicamente con las ecuaciones anotadas.

Tabla 1. Potenciales de oxidación de varios oxidantes	
Oxidantes	Potencial de oxidación (V)
OH^\bullet (radical hidroxilo)	2.80
O_3 (ozono)	2.07
H_2O_2 (peróxido de hidrógeno)	1.77
ClO_2 (ácido hipocloroso)	1.49
Cl_2 (cloro)	1.36

Las reacciones de reducción tienden a ocurrir más fácilmente en la materia orgánica que en el agua. Si la concentración de materia orgánica es muy alta, la posibilidad de que los huecos intervengan en las reacciones de oxidación con la materia orgánica aumentan, lo que disminuye la tasa de recombinación de los portadores de carga.

La actividad fotocatalítica de materiales semiconductores está controlada por tres parámetros básicos: la propiedad de absorción de luz, es decir, la parte del espectro electromagnético que es capaz de absorber el material; la tasa de reacción de reducción y oxidación por los pares electrón—hueco, respectivamente, y la probabilidad de recombinación de los electrones y huecos. El primer parámetro está gobernado principalmente por la estructura cristalina del semiconductor, sobre todo si el material es un sólido. El tamaño de partícula o la textura superficial pueden modificar un poco las propiedades de difusión y reflexión, pero si el semiconductor está en polvo casi todos los fotones son absorbidos por las partículas. El segundo parámetro se refiere a la tasa de transferencia de electrones y

La eficiencia del fotocatalizador mejora al reducir la tasa de recombinación

huecos a través de la interfaz del semiconductor con la solución; también está relacionado con el área superficial del fotocatalizador. El tercer parámetro, la tasa de recombinación de electrones y huecos, es difícil de evaluar de manera directa, por lo que en general no se utiliza. La presencia de defectos cristalinos puede ser la causa de que un fotocatalizador no sea eficiente,

ya que eso aumenta la tasa de recombinación entre electrones y huecos.² De hecho, se ha visto que en el TiO_2 amorfo no hay actividad fotocatalítica, lo que se atribuye a la gran cantidad de defectos que tiene; sin embargo, se ha probado que en algunos fotocatalizadores esta tasa de recombinación predomina bajo ciertas condiciones de reacción. Esto se entiende al considerar que la eficiencia fotocatalítica es menor de uno, es decir, si la eficiencia es de 30%, entonces 70% de los pares electrón—hueco se recombinan sin originar ninguna reacción química. Esta es una razón importante que debe considerarse para el diseño de mejores materiales fotocatalizadores.

Importancia del área superficial

La catálisis, en general, es un fenómeno superficial, en el que las reacciones ocurren en la parte expuesta del catalizador. Por lo tanto, cuanto más grande sea la superficie expuesta del catalizador, la reacción será más eficiente, pero ¿cómo se puede aumentar la superficie de contacto del material en un volumen dado? La respuesta es sencilla: al disminuir el tamaño de partícula. Para visualizar fácilmente esta situación, veamos el siguiente ejemplo: supongamos que tenemos un cubo de 1 cm de lado. Su volumen es de 1 cm^3 y su área superficial es de 6 cm^2 (6 caras \times 1 cm^2). Si partimos el cubo a la mitad horizontalmente y verticalmente, tendremos ocho cubos más pequeños, cada uno con 0.5 cm de lado. El volumen total que ocupan estos ocho cubos seguirá siendo de 1 cm^3 ; sin embargo, el área superficial que hay en total será de 12 cm^2 . Si se repite el proceso y se parte cada cubo a la mitad, tendremos un área de 24 cm^2 , y así sucesivamente, como se ilustra en la figura 3. Así, la razón superficie/volumen aumenta a medida que disminuye el tamaño de los cubos. Lo mismo sucede en los catalizadores cuando el tamaño de partícula disminuye. Al aumentar la su-

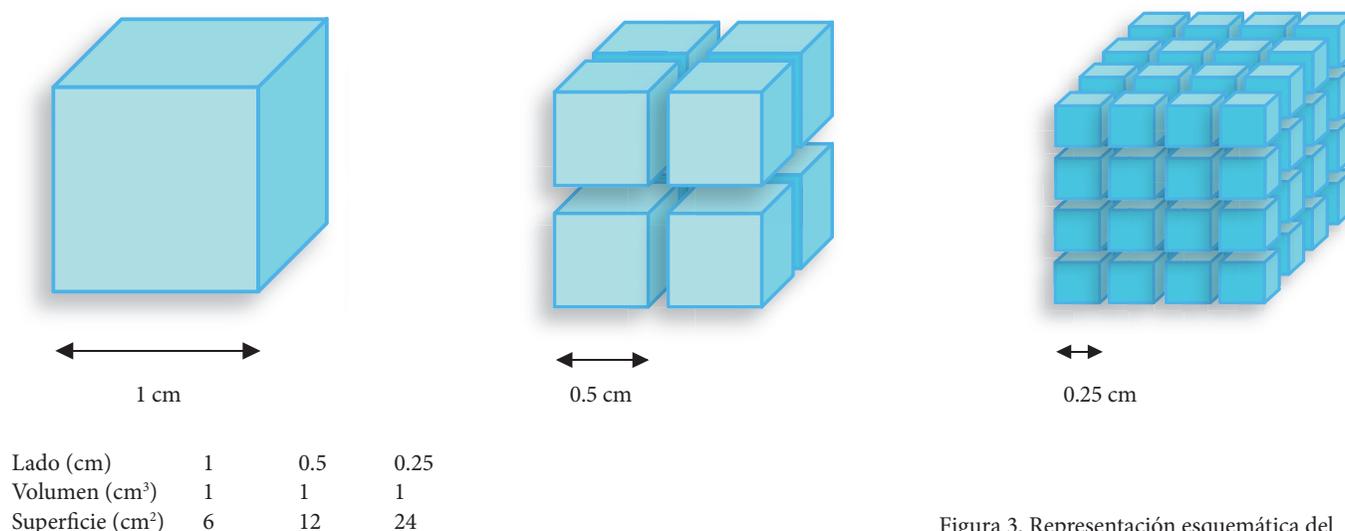


Figura 3. Representación esquemática del aumento del área superficial al disminuir el tamaño de partícula.

perficie de contacto del fotocatalizador, más moléculas están en contacto con él, lo que se traduce en una mejor eficiencia fotocatalítica.

En los últimos años ha crecido notablemente el interés científico por sintetizar materiales de tamaño nanométrico para obtener materiales con mejores propiedades, como en el caso de la catálisis. Por otro lado, muchos nanomateriales adquieren propiedades distintas a las que presentan en bulto, por lo que se ha vuelto muy importante estudiar las propiedades de los nanomateriales para proponer nuevas aplicaciones.

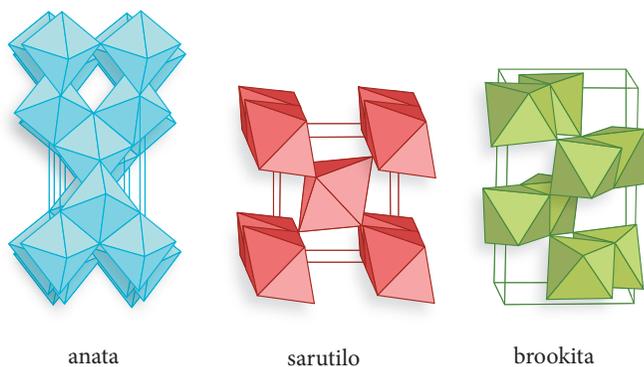


Figura 4. Estructuras cristalinas del óxido de titanio: a) anatasa, b) rutilo, c) brookita

Materiales fotocatalíticos

Existen varios materiales semiconductores que presentan fotocatalisis, en general son óxidos o sulfuros, entre los que pueden mencionarse los siguientes: TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CdS y ZnS . De todos ellos el más popular es el óxido de titanio, pues presenta una actividad fotocatalítica muy alta, es químicamente estable, es un material no tóxico y de bajo costo. Además, el TiO_2 se aplica ampliamente en diversos campos, como la industria cosmética, en pinturas y en recubrimientos para celdas solares, por lo que se conocen bien sus propiedades. Esto ha hecho que la mayoría de las investigaciones estén enfocadas en producir fotocatalizadores basados en óxido de titanio.

El TiO_2 presenta tres estructuras cristalinas: el rutilo, la anatasa y la brookita (figura 4). Esta última no es muy estable y no tiene actividad fotocatalítica. Por otro lado, el rutilo y la anatasa sí tienen propiedades fotocatalíticas, sus brechas de energía prohibida son de 3.0 y 3.2 eV, respectivamente. Ambas energías corresponden a la luz ultravioleta. Sin embargo, la anatasa es la fase que presenta mayor actividad fotocatalítica, debido a que su estructura electrónica es diferente; tanto el rutilo como la anatasa poseen un poder oxidante bastante grande, pero el poder reductor de la anatasa es más fuerte que el del rutilo, lo que le otorga mejores propiedades para degradar compuestos orgánicos.⁵

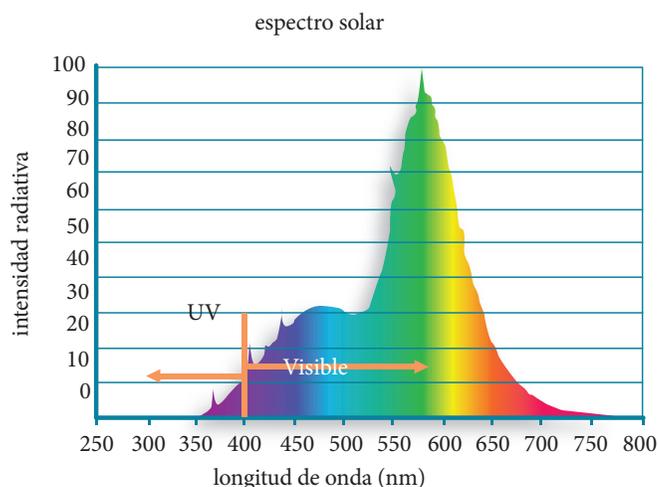
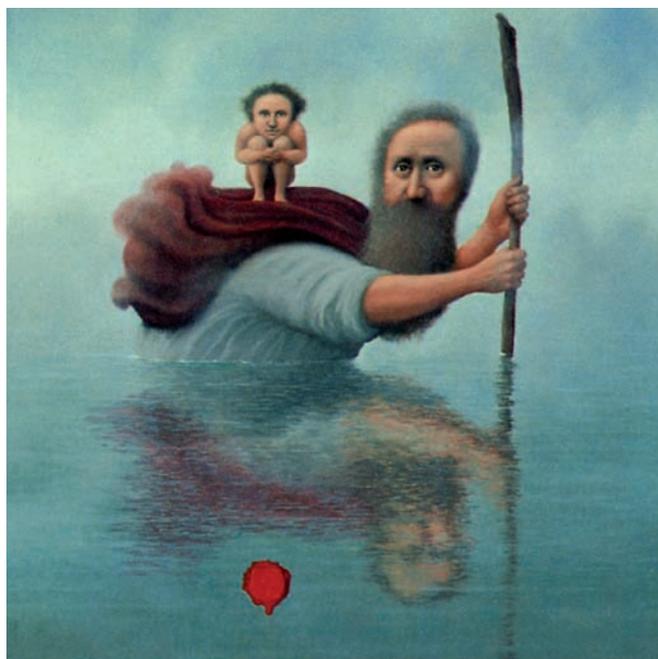


Figura 5. Espectro de emisión del sol. La mayor parte de la radiación está en el intervalo visible y sólo 5% es luz ultravioleta.

Como el TiO_2 puede absorber únicamente luz ultravioleta, se necesitan fuentes artificiales de iluminación para activarlo. Lo más deseable para un material fotocatalítico que pretenda usarse para fines ambientales, es que pueda utilizar la luz del sol. Aunque el espectro solar tiene una fracción en el ultravioleta, ésta corresponde únicamente a 5% de su emisión total (figura 5), por lo que se desaprovecha la mayor parte de la luz del sol. Por eso, los estudios se enfocan en obtener un material que pueda absorber luz visible y aprovechar una parte mayor de la radiación solar. La ruta que se ha seguido para alcanzar este fin



Alfredo Castañeda, 1991, *Petición a San Cristóbal*, óleo sobre tela, 61 × 50 cm (detalle).

es modificar el TiO_2 mediante la introducción de impurezas como nitrógeno, carbono, flúor y algunos metales de transición. La adición de impurezas, particularmente el nitrógeno, ha servido para disminuir el ancho de la brecha prohibida del TiO_2 , con lo que la absorción de luz se ha recorrido al visible, como se presenta en la gráfica de la figura 6.⁶

Otro material que ha cobrado interés como fotocatalizador es el óxido de zinc —semiconductor con una brecha prohibida de 3.2 eV—, pues su actividad fotocatalítica es comparable o incluso mayor que la del TiO_2 .^{7,8} La razón de su alta eficiencia para degradar compuestos orgánicos se atribuye a una mayor formación de H_2O_2 que en el TiO_2 .⁹ Además, presenta un gran número de sitios activos con una reactividad superficial muy alta. Por otro lado, la síntesis de ZnO es por sí sola motivo de estudio, ya que se han obtenido gran cantidad de nanoestructuras por diversas técnicas y condiciones de síntesis, como nanoalambres, nanocintas, nanobarras y otras geometrías más complejas. Como ya se mencionó antes, para la fotocatalisis es importante tener un área superficial grande, por lo que este tipo de nanoestructuras puede resultar muy adecuado para aumentar la actividad fotocatalítica del ZnO.

Fotocatalizadores en película delgada

Tanto el óxido de titanio como el óxido de zinc en polvo son muy buenos fotocatalizadores. De hecho, el TiO_2 comercial es un polvo muy fino, con tamaño de partícula de 25 nm. Sin embargo, para el tratamiento de agua residual, el catalizador en

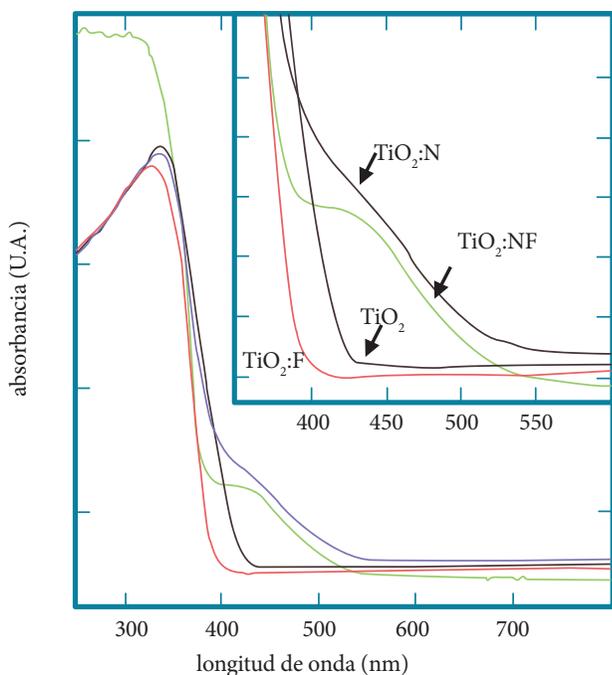
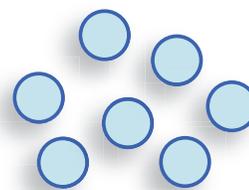
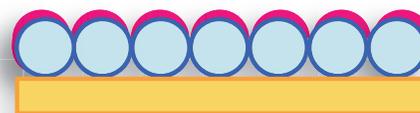


Figura 6. Cambio en el espectro de absorción del TiO_2 al ser dopado con nitrógeno, flúor o ambos.

TiO2F



Fotocatalizador en polvo



Fotocatalizador en película delgada uniforme



Fotocatalizador en película delgada rugosa y porosa

Figura 7. El área superficial del polvo es mayor que en una película delgada, por eso es necesario buscar condiciones de depósito adecuadas que permitan la formación de una película rugosa y porosa que generen mayor superficie de contacto.

polvo representa una dificultad: una vez terminada la reacción de fotocatalisis, en la cual se degradan los contaminantes del agua, es necesario remover el polvo catalizador, tarea difícil, ya que una pequeña cantidad de este polvo se dispersa en todo el líquido y forma una suspensión blanquecina. Deben aplicarse técnicas de filtración y centrifugación para dejar el líquido sin partículas, lo que implica un elevado consumo de energía, tiempo y dinero, además de la pérdida del catalizador, pues no todo se recupera. Para el tratamiento de agua, lo más adecuado es tener el catalizador anclado en un sustrato; así, una vez que se limpia el agua, el sustrato se puede retirar fácilmente sin necesidad de procesos posteriores de separación. De aquí la importancia de desarrollar estos materiales en película delgada.

El polvo tiene más superficie de contacto

Un punto débil que presentan las películas delgadas es que tienen menor superficie de contacto que el polvo, porque únicamente interviene en la reacción la superficie expuesta del material (figura 7), lo que disminuye automáticamente la eficiencia fotocatalítica. Por eso, el reto es depositar una película delgada de un material con buena actividad fotocatalítica que además

tenga dos características fundamentales: mucha superficie de contacto y que esté bien adherida al sustrato para evitar pérdidas de material. Además, para una aplicación real, es necesario que la película pueda reutilizarse y que no pierda su eficiencia después de varios ciclos de limpieza.

Las películas de óxido de zinc se preparan con rocío pirolítico

En el Instituto de Investigación en Materiales hemos desarrollado películas de ZnO por la técnica de rocío pirolítico con muy buenas propiedades fotocatalíticas, que se han mejorado mediante la introducción de impurezas como el aluminio.¹⁰ Estos materiales han resultado muy eficientes en la degradación de colorantes orgánicos como los que se usan en la industria textil (figura 8). Degradar dichos colorantes orgánicos representó todo un reto, ya que se diseñan para resistir el desgaste por el uso, el agua, el sol y las sustancias químicas. Los procesos de biodegradación no son efectivos contra este tipo de compuestos; además, son compuestos tóxicos y al desecharse sin un tratamiento adecuado afectan los ecosistemas acuáticos. Su principal efecto es que, a muy bajas concentraciones, el agua se colorea e impide el paso de la luz, lo que afecta los procesos de fotosíntesis de las plantas y con ello daña todo el ecosistema.

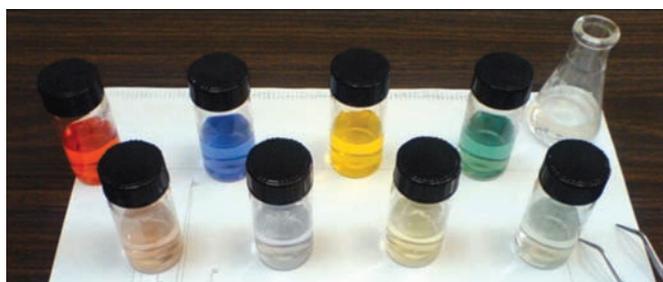


Figura 8. Degradación fotocatalítica de colorantes comerciales para telas usando películas de ZnO:Al.

Las impurezas de aluminio en el óxido de zinc, además de aumentar la eficiencia de degradación, hacen que el material sea capaz de absorber luz visible, por lo que las reacciones de fotocatalisis pueden llevarse a cabo usando la luz del sol, como se muestra en la figura 9, donde el compuesto a degradar es el colorante anaranjado de metilo, compuesto que no se puede degradar sólo con luz. La degradación del colorante se determina con la medición de sus espectros de absorción como función del tiempo de irradiación (figura 10). Con éstos se calcula el porcentaje degradado como función del tiempo y la tasa de reacción que habla de la eficiencia del material. En la figura 11



Figura 9. Degradación progresiva del colorante anaranjado de metilo usando películas de ZnO:Al y luz del sol.

se presenta una comparación de la actividad fotocatalítica del óxido de titanio, el óxido de zinc y el óxido de zinc con impurezas de aluminio. Se puede ver que para alcanzar 90% de degradación del colorante el TiO₂ necesita seis horas, el ZnO requiere cinco horas y el ZnO:Al puede degradar el colorante en sólo tres horas.¹⁰ Este es un avance significativo para su aplicación en el tratamiento de agua residual.

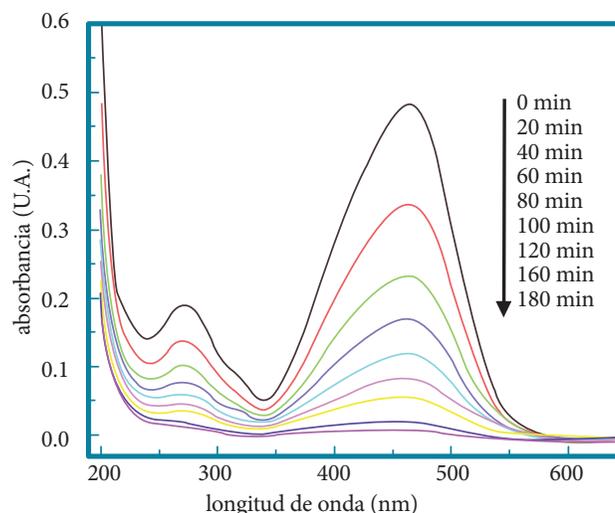


Figura 10. Cambio en el espectro de absorción del colorante anaranjado de metilo por efecto del fotocatalizador.

Conclusiones

El desarrollo y mejoramiento de materiales fotocatalíticos es de gran importancia y tiene una repercusión ambiental significativa, pues es una alternativa viable para revertir la contaminación. Los fotocatalizadores son materiales amigables y no tóxicos. Dos candidatos ideales para este fin son el TiO₂ y el ZnO. La investigación encaminada a producir y analizar las propiedades de estos materiales es necesaria para maximizar su utilidad, de tal manera que sean aplicables a escala industrial.

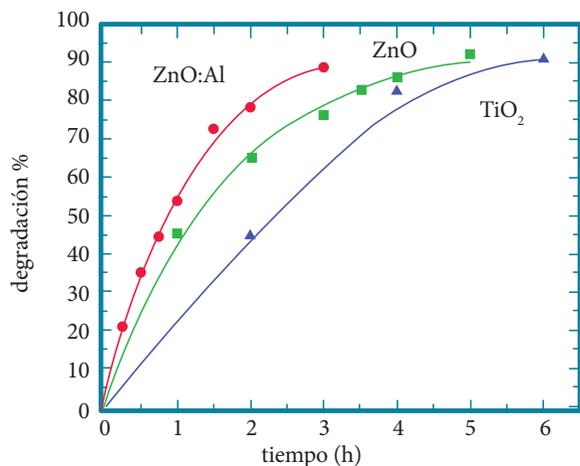


Figura 11. Comparación de la degradación del colorante anaranjado de metilo usando como materiales fotocatalizadores TiO₂, ZnO y ZnO:Al.

Bibliografía

- ¹ C. Comninellis, A. Kapalka, S. Malato, S. A. Parsons, I. Poullos, D. Matzavinou, "Perspective Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Advances and Trends for R&D", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **83** (2008), 769-776.
- ² M. Kaneko, I. Okura, *Photocatalysis: Science and Technology*, Japón, Springer, 2002.
- ³ J.M. Hermann, "Heterogeneous Photocatalysis: State of the Art and Present Applications", *Topics in Catal.*, **34** (2005), 49-65.
- ⁴ D. Bahnemann, "Photocatalytic Water Treatment: Solar Energy Applications", *Solar Energy*, **77** (2004), 445-459.
- ⁵ S. Amemiya, "Titanium—Oxide Photocatalyst", *Three Bond Technical News*, **62** (2004), 1-8.
- ⁶ D. Li, N. Ohashi, S. Hishita, T. Kolodiaznyy, H. Haneda,



Alfredo Castañeda, 1992, *Atrás de la raya que estoy de viaje*, óleo sobre tela, 61 × 50 cm (detalle).

"Origin of Visible—Light-Driven Photocatalysis: A Comparative Study on N/F-doped and N-F-codoped TiO₂ Powders by means of Experimental Characterizations and Theoretical Calculations", *J. Solid State Chem.*, **178** (2005), 3293-3302.

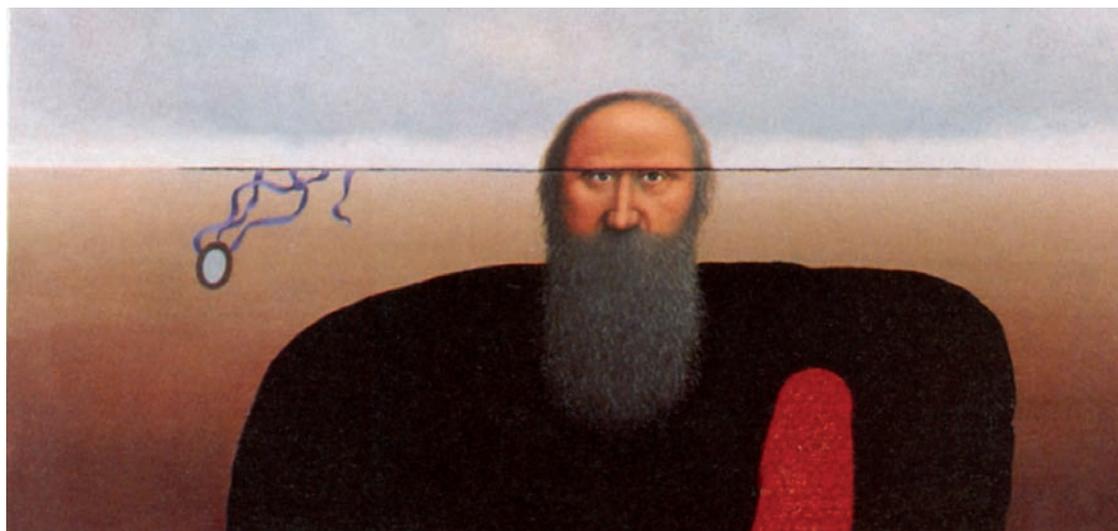
⁷ S.K. Kansal, M. Singh, D. Sud, "Studies on Photodegradation of Two Commercial Dyes in Aqueous Phase Using Different Photocatalysts", *J. Hazard. Mater.*, **141** (2007), 581-590.

⁸ E. Yassitepe, H.C. Yatmaz, C. Öztürk, C. Duran, "Photocatalytic Efficiency of ZnO Plates in Degradation of Azo Dye Solutions", *J. Photochem. Photobiol. A*, **198** (2008), 1-6.

⁹ E.R. Carraway, A.J. Hoffman, M.R. Hoffman, *Environ. Sci. Technol.*, **28** (1994), 786-793.

¹⁰ M. Bizarro, "High Photocatalytic Efficiency in ZnO and ZnO:Al Nanostructured Films Deposited by Spray Pyrolysis", *Appl. Catal. B*, **97** (2010), 198-203.

*monserrat@iim.unam.mx



Alfredo Castañeda, 1992, *Profecía*, óleo sobre tela, 50 × 65 cm (detalle).

Formación de aleaciones metálicas vítreas base Cu

Ignacio A. Figueroa,* Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

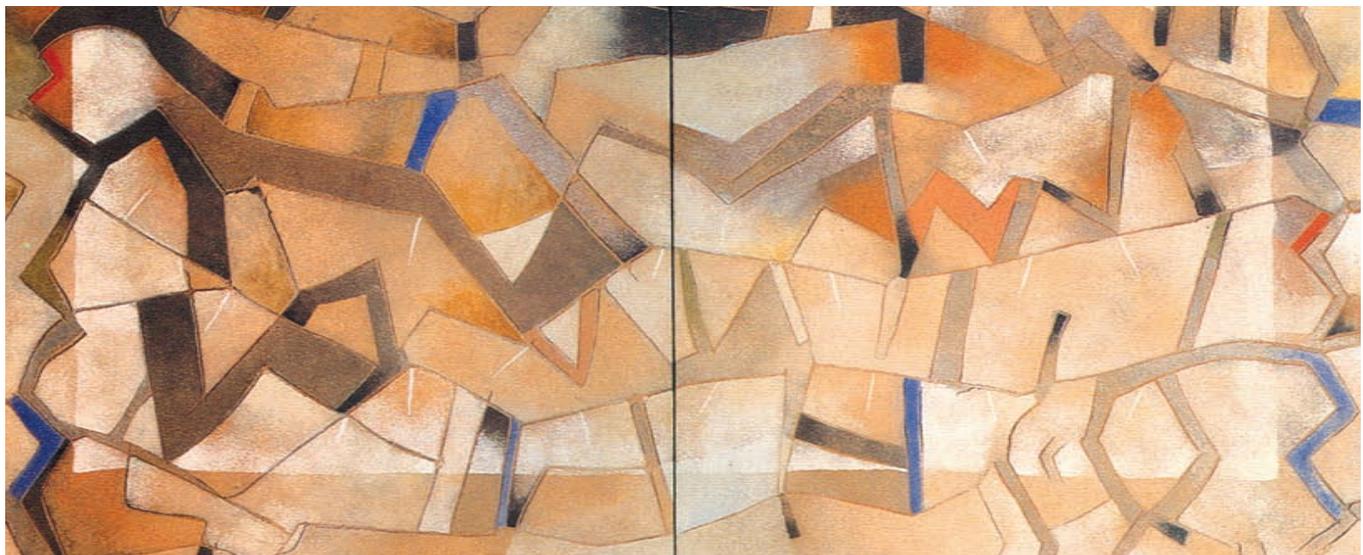
Resumen

En la actualidad las aleaciones binarias Cu-Zr forman parte de las bases para la investigación del origen y manipulación de la formación vítrea (GFA). También se utilizan en el desarrollo de nuevas aleaciones tanto vítreas como nanocristalinas, que en su mayoría son de naturaleza cuaternaria y quinaria. En este artículo se analizan diversos aspectos que afectan el intervalo de formación vítrea en el sistema de aleación Cu-Hf-Ti, como composiciones eutécticas o empaquetamiento atómico y el efecto del oxígeno en la aleación resultante. También se discute la estabilidad térmica y los parámetros que se obtienen a través de estudios calorimétricos: la temperatura de transición vítrea reducida, T_{rg} y la región líquida superenfriada, ΔT_x . Con el fin de analizar el perfil de cristalización, las aleaciones investigadas se colaron en moldes con forma cónica, de 50 mm de largo y un diámetro que varió de 1 a 10 mm. La técnica que se utilizó para colar los lingotes en estado líquido se llama “colada por succión”. Los resultados arrojaron un mapa composicional ternario de los diámetros críticos de la formación vítrea, d_c , para el sistema estudiado. También se observó que el contenido de oxígeno asociado a estas aleaciones puede ser uno de los facto-

res que influye significativamente sobre la GFA, especialmente si las aleaciones contienen elementos pertenecientes al grupo IVA de la tabla periódica (Ti, Hf y Zr). No se demostró una buena correlación entre la GFA y los parámetros obtenidos por calorimetría.

Introducción

Durante el proceso de solidificación, los metales “convencionales” normalmente cristalizan con un orden tridimensional uniforme. A mediados de siglo pasado se comenzaron a fabricar metales con estructura vítrea;¹ el metal líquido se enfrió rápidamente para evitar la formación de estructuras cristalinas ordenadas. Los átomos de estos materiales no se ordenan de una manera completamente aleatoria, sino que grupos de entre siete y quince átomos tienden a distribuirse alrededor de un átomo central² y toman formas tridimensionales denominadas poliedros, que se unen entre sí en formas únicas, como pequeños racimos a escala nanométrica, conocidas generalmente como estructuras de corto alcance. A diferencia de los vidrios para ventanas, las aleaciones metálicas vítreas no son transparentes ni fáciles de fragmentar. Muchos metales tradicionales



José Villalobos, 1992, *Pasos sin fronteras*, diptico, mixta/tela, 168 × 127 cm.

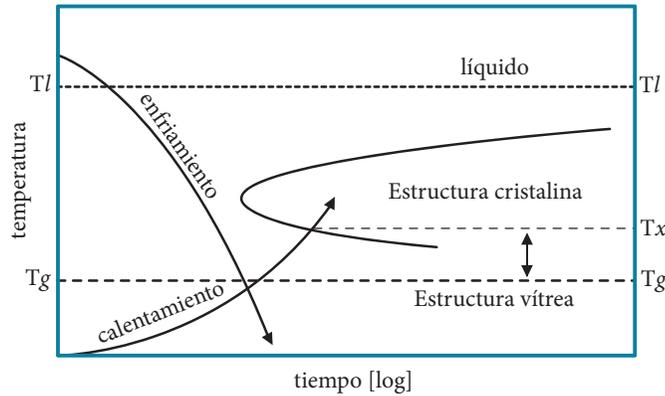


Figura 1. Esquema de una curva TTT para la formación (enfriamiento/solidificación) y cristalización (calentamiento/tratamiento térmico) de un vidrio metálico.

son fáciles de doblar debido a los defectos (dislocaciones) en su red cristalina, pero los vidrios metálicos no tienen red cristalina y ninguna dislocación, y su desordenada disposición de átomos les da propiedades mecánicas y magnéticas distintas. En particular, la resistencia mecánica es muy superior a la de los metales convencionales, ya que se acerca al límite teórico de su resistencia máxima.³ En la figura 1 se muestra el proceso de obtención de un vidrio metálico en un diagrama TTT (tiempo-temperatura-transformación), en donde T_g , T_x y T_l son las temperaturas de transición vítrea, cristalización y *liquidus*, respectivamente. La T_g normalmente se observa en materiales vítreos; cuando se alcanza, el material se encuentra aparentemente en estado sólido, pero fuera del equilibrio termodinámico. Al au-

Las aleaciones vítreas tienen una resistencia mecánica grande

mentar la temperatura entre T_g y T_x , el material entrará en el intervalo de temperaturas conocido como líquido subenfriado o superenfriado, $\Delta T_x (= T_x - T_g)$. En esta zona el material fluye tan lentamente que se considera que se mueve en segmentos prácticamente congelados⁴ y manifiesta un comportamiento viscoelástico, por lo que puede conformarse sin perder su estructura vítrea característica. Si se continúa calentando la aleación vítrea, llegará a T_x , en la cual el material ha ganado suficiente energía para permitir la difusión de los átomos, de tal forma que se reorganicen en una estructura más estable o cristalina. Lograr la vitrificación de una aleación metálica no siempre resulta fácil, sin embargo, las aleaciones basadas en cobre han demostrado tener un rango de formación vítrea (GFA) bastante aceptable, especialmente cuando es aleado con ele-

mentos pertenecientes al grupo IVA de la tabla periódica (Ti, Hf y Zr).⁵ Los objetivos del presente trabajo son: determinar los diámetros críticos de formación vítrea, d_c , en el sistema de aleación Cu-Hf-Ti; estudiar el efecto del contenido de oxígeno en solución de los elementos de aleación sobre GFA, y analizar la correlación de los parámetros ΔT_x y T_{rg} con la GFA.

Metodología

Se prepararon diversas aleaciones a base de Cu con la fórmula general $Cu_xHf_yTi_z$, donde $X = 40-70$ %at., $Y = 5-30$ %at., y $Z = 10-36$ %at., lo que dio un total de 47 composiciones. Primero se prepararon 20 g del total de la mezcla, con Cu, Hf y Ti de alta pureza (>99.9%). Las mezclas se fundieron en una atmósfera inerte, en un horno de arco de atmósfera controlada (figura 2). Los lingotes se fundieron hasta cinco veces con el fin de asegurar una buena homogeneización de las aleaciones. Las composiciones de las aleaciones representan los valores nominales y tienen un promedio de pérdida en peso menor a 0.1%. Después, se fundieron nuevamente y se colaron en moldes de forma cónica, de 50 mm de largo y diámetros de 1 a 10 mm. La técnica que se utilizó para colar los lingotes en estado líquido se denomina colada por succión (figura 2b). Además, se produjeron cintas de cada aleación mediante el proceso *chill block melt spinning*.⁶ Las cintas se colaron bajo una atmósfera de he-

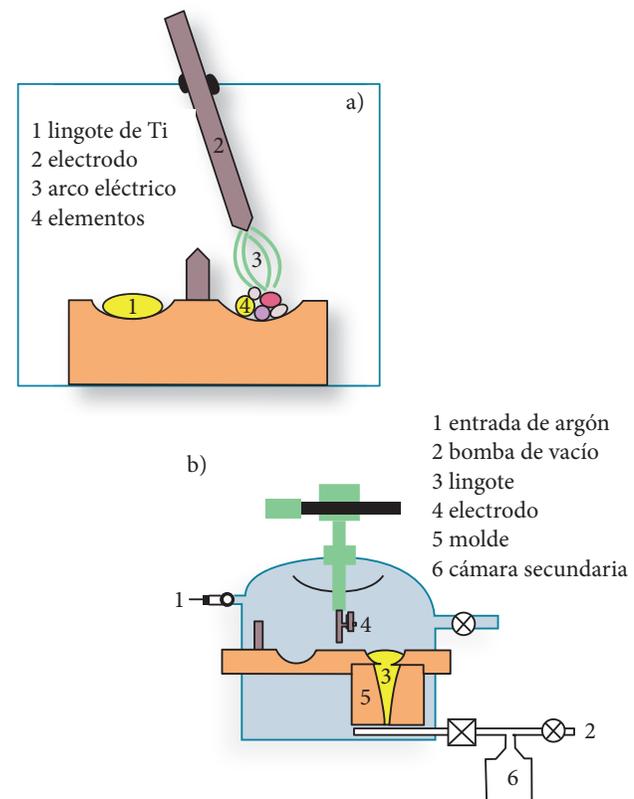


Figura 2. a) Esquema del horno de arco eléctrico y b) esquema del proceso de colada por succión.

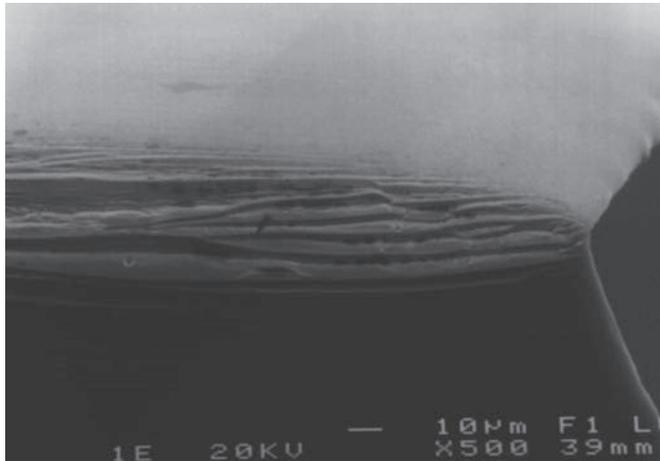


Figura 3. Deformación plástica que se manifiesta como bandas de corte escalonadas sobre la superficie de una cinta metálica amorfa deformada por flexión.⁹

lio a una velocidad superficial del disco de 4 m/s, para obtener una sección transversal típica de 0.2 mm x 3.2 mm. La estructura de las muestras en forma de cono y cinta se analizaron mediante difracción de rayos X, XRD (Philips D500 con radiación Cu-K α) y microscopía electrónica de transmisión, TEM (Philip 420 operado a 120 kV). Para el análisis de TEM, se cor-

Las aleaciones vítreas son muy fuertes y tenaces ante las fuerzas de flexión y compresión

taron muestras de 3 mm de diámetro y se desbastaron en un *dimple grinder*, GATAN 659, hasta llegar a un espesor de 3 μ m. Después se pasó al equipo de bombardeo iónico (Precision Ion Polishing System GATA 691), para producir un desbaste en el centro de la muestra, con el fin de generar un agujero o hueco y dejar así una zona muy delgada en la periferia (< 1 μ), para lograr la transmisión de electrones. La temperatura de transición vítrea (T_g) y de cristalización (T_x) se determinaron por medio de calorimetría diferencial de barrido, DSC (Perkin Elmer DSC-7) a una velocidad de calentamiento de

0.33 K/s. La temperatura líquida o *liquidus* (T_l) se obtuvo mediante análisis térmico diferencial, DTA (Perkin Elmer DTA-7) a una velocidad de calentamiento de 0.33 K/s. Una selección aleatoria de muestras se enviaron al London and Scandinavian Metallurgical Co. Limited (LSM) para su análisis químico. El nivel de oxígeno se determinó por LECO y la concentración de los elementos metálicos, por medio espectroscopía de plasma acoplado-espectroscopía de emisión óptica (ICP-OES).

Resultados y discusión

Las cintas producidas de las aleaciones ternarias Cu_xHf_yTi_z (X = 40–70 %at., Y = 5–30 %at. y Z = 10–36 %at.) mostraron lustre metálico con pocos defectos superficiales. Las cintas con una estructura vítrea, confirmado por XRD, se flexionaron hasta 180° sin fracturarse. Las aleaciones vítreas tienen la característica de ser muy fuertes y al menos en flexión y compresión ser relativamente tenaces. Difieren de los materiales cristalinos convencionales en que no tienen un arreglo cristalino de largo alcance, por lo que manifiestan un proceso de deformación plástica muy localizada, en el cual la cedencia es seguida por la nucleación y propagación de bandas de deslizamiento.⁷ Estas bandas de corte se forman rápidamente, en el momento en que se inicia el esfuerzo, de tal manera que la deformación en la

banda de corte es muy profunda y larga, por lo que se supone que viene acompañada de un desorden químico, en este caso la orientación de la banda de corte es paralela al sentido de la fuerza o carga.⁸ La habilidad de mantener grandes deformaciones plásticas locales bajo deformación por flexión es la característica que hace diferentes a los vidrios metálicos de los vidrios de óxido. Un ejemplo de estas bandas de corte en las cintas flexionadas se muestra en la figura 3. Por otro lado, los vidrios metálicos presentan una alta resistencia y un intenso flujo localizado que es indicativo de la ausencia de un endurecimiento



Figura 4. Fotografía de diversas muestras obtenidas por colada de succión.

Tabla 1. Resultados del análisis químico por ICP-OES de las muestras seleccionadas y pérdida de peso de las aleaciones después de la fusión por arco eléctrico

Composición nominal (%at.)	Composición actual (%at.)	Peso antes de la fusión (g)	Peso después de la fusión (g)	Pérdida en peso (%)
Cu ₅₀ Hf ₅₀	Cu _{50.1} Hf _{49.7}	5.001	4.999	0.040
Cu ₆₅ Hf ₃₅	Cu _{64.8} Hf _{34.9}	5.002	4.997	0.100
Cu ₅₅ Hf ₃₅ Ti ₁₀	Cu _{54.62} Hf _{34.268} Ti _{11.11}	5.021	5.019	0.040
Cu ₅₅ Hf ₂₅ Ti ₂₀	Cu _{55.363} Hf _{24.614} Ti _{20.02}	5.011	5.007	0.080
Cu ₅₅ Hf ₁₀ Ti ₃₅	Cu _{55.43} Hf _{9.961} Ti _{34.60}	5.018	5.016	0.040
Cu ₆₀ Hf ₂₀ Ti ₂₀	Cu _{60.75} Hf _{19.288} Ti _{19.958}	5.017	5.011	0.100
Cu ₆₅ Hf ₂₀ Ti ₁₅	Cu _{64.934} Hf _{19.511} Ti _{15.553}	5.020	5.015	0.100

por trabajado en frío. En la figura 4 se presentan algunos especímenes con diferente forma geométrica, los cuales mostraron buena calidad superficial con muy pocos defectos derivados del colado.

En la tabla 1 se muestran las diferencias entre la composición nominal y experimental obtenida por medio de ICP-OES, así como la pérdida de peso generada durante la fusión mediante arco eléctrico. En los resultados del análisis químico se observa que la composición de las aleaciones seleccionadas se encuentra muy cercana a los valores nominales respectivos, con una diferencia de ~0.8 %at.

En la figura 5 se muestran los patrones de difracción de electrones y de rayos X de las aleaciones Cu₅₆Hf₂₅Ti₁₉ y Cu₅₅Hf₂₆Ti₁₉, las cuales presentaron la mejor formación vítrea y un diámetro crítico $d_c \geq 5$ mm. Se entiende d_c como el diámetro máximo (mm) en una muestra con geometría cónica o circular, en la cual se puede obtener una estructura vítrea. En el caso de los patrones de rayos X no se observa difracción cristalina alguna. Por otro lado, los patrones de difracción de electrones consisten solamente en un par de halos difusos, en los que no se observa ninguna evidencia distintiva de anillos cristalinos estrechos en ninguna parte de la sección transversal del espécimen. Estos resultados muestran que es posible producir una fase vítrea con diámetros de hasta 5 mm en aleaciones de Cu-Hf-Ti mediante colado por succión.



José Villalobos, 1993, *El tiempo y sus lugares*, mixta/tela, 130 × 130 cm.

En la figura 6 se muestra el mapa composicional de los diámetros críticos de la formación vítrea, d_c , para el sistema Cu-Hf-Ti. Se observa que el área en la que se encuentran los espesores de formación vítrea más altos está localizada dentro del intervalo de composición 54-57%at. Cu, 24-27%at. Hf y 20-17%at. Ti. También se observa que existe un número considerable de composiciones que vitrifican con $d_c \leq 4$ mm alrededor del área de 5 mm.

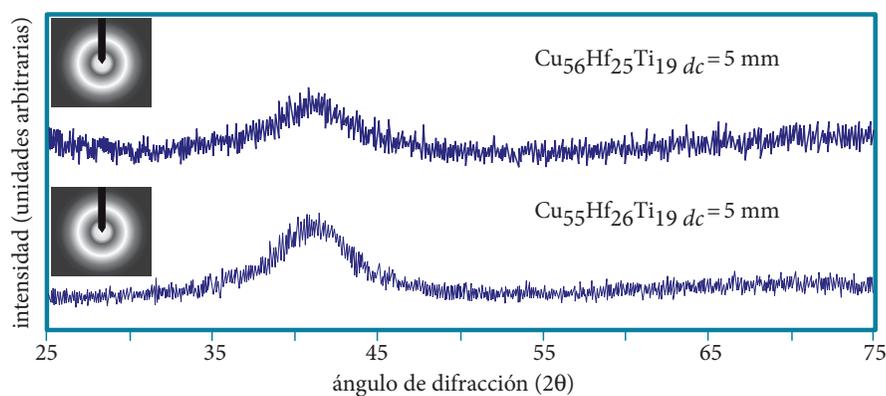


Figura 5. Patrones de difracción de rayos X y electrones tomados en la superficie de la sección transversal de las aleaciones Cu-Hf-Ti que mostraron mayor formación vítrea, $d_c = 5$ mm (GFA).

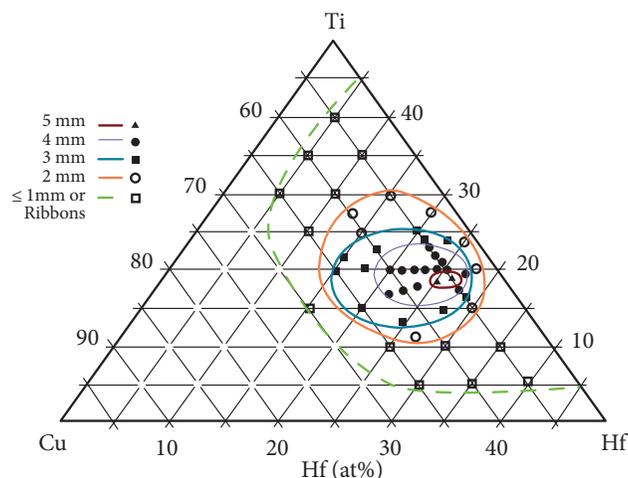


Figura 6. Mapa de la formación vítrea resultante en el sistema Cu-Hf-Ti. Los contornos representan los diferentes diámetros críticos de formación vítrea, d_c .

El origen de la excelente formación vítrea de este sistema podría deberse a la diferencia entre radios atómicos de los elementos en la aleación, ya que los tamaños atómicos decrecen en el siguiente orden Hf>Ti>Cu y se obtiene un cociente de

Las reglas empíricas para la formación vítrea propuestas por Giessen e Inoue no siempre son acertadas ya que hay reportes de aleaciones binarias con formación vítrea

1.08 para Hf/Ti y 1.14 para Ti/Cu.¹⁰ Además, las entalpías de mezclado entre el Ti-Cu y el Hf-Cu son negativas (-9 kJ/mol y -17 kJ/mol, respectivamente).⁵⁻¹¹ Con lo anterior se cumplen las reglas empíricas para la formación vítrea propuestas por Giessen e Inoue,^{12,13} en las cuales se requiere un cociente atómico o diferencia en diámetros atómicos entre los elementos constituyentes de la aleación mayor a 12%, entalpías de mezcla-

do negativas y aleaciones con más de tres elementos. Aunque cabe mencionar que existen reportes de aleaciones binarias con una aceptable formación vítrea, por lo que estas reglas no siempre son acertadas.¹⁴⁻¹⁵ Por otro lado, también existe una muy buena correlación entre la GFA y T_p , ya que un gran número de aleaciones con alta GFA están localizadas dentro o alrededor de la zona eutéctica (figura 7a). En esta figura se observan las transformaciones que ocurren en función de la temperatura, los primeros tres picos exotérmicos son eventos en los que se presenta la cristalización y el último pico, que es endotérmico, representa la fusión o transformación de un estado sólido a uno líquido. Las aleaciones que se presentan en la figura 7b tienen un solo pico endotérmico, que es característico de las aleaciones que se encuentran en el eutéctico ternario. Cabe mencionar que, en el eutéctico, el estado líquido es energéticamente favorecido sobre el estado sólido ordenado en un amplio intervalo de temperaturas por arriba del punto eutéctico, ya sea a través de la estabilización del metal líquido o de la desestabilización del sólido ordenado. Por debajo de la temperatura eutéctica, la diferencia energética entre estos dos estados (nucleación y crecimiento) es relativamente pequeña, comparada con las aleaciones que se encuentran distantes del punto eutéctico. Así, será más fácil solidificar una aleación manteniendo una estructura vítrea en la zona eutéctica. De manera similar, alrededor del punto eutéctico puede existir un conjunto de fases que en solidificación convencional son ordenadas (especialmente en sistemas multicomponentes), pero en este caso competirán entre sí y la cristalización del líquido requerirá reorganización simultánea de átomos de diferentes especies, los

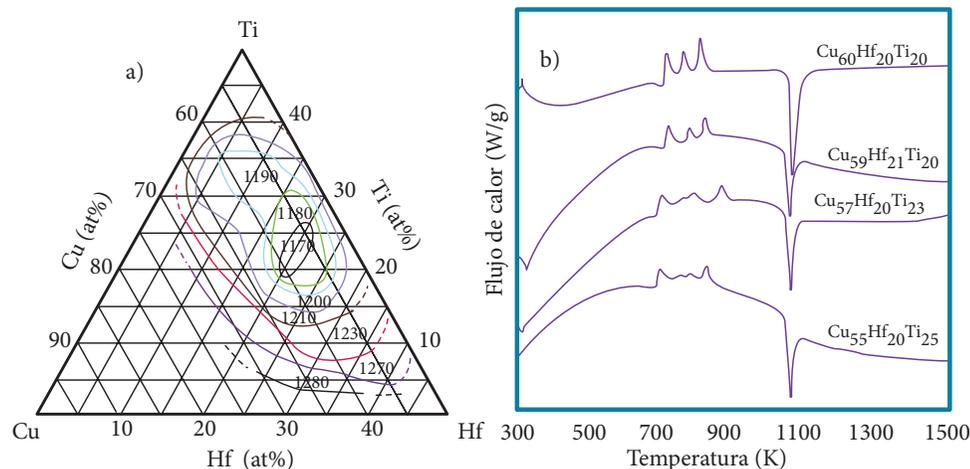


Figura 7. a) Mapa resultante de la temperatura líquida (*liquidus*) en el sistema Cu-Hf-Ti determinada por DTA, y b) análisis térmico diferencial de las composiciones eutécticas.



José Villalobos, 1992, *Santuario*, mixta/tela, 130 × 130 cm.

cuales retardarán significativamente la cinética del proceso de cristalización y, por lo tanto, promoverán la formación vítrea.

Un aspecto muy importante a considerar en las aleaciones que contienen cantidades sustanciales de elementos del grupo IVA (Ti, Zr y Hf) es su alto contenido de oxígeno en solución. En la tabla 2 se muestra el contenido de oxígeno y el d_c para algunas de las aleaciones investigadas. Se observa que las aleaciones con $d_c \geq 3$ mm poseen contenidos de oxígeno dentro del intervalo 143 y 211 wppm (partes por millón en peso) y que el contenido de oxígeno se incrementa al aumentar el contenido de Ti. Por lo tanto, el contenido del oxígeno asociado con el Ti puede ser uno de los factores que influya sobre la GFA en aleaciones que contienen Ti. Resultados similares se observan al añadir Ti a la composición binaria Cu-Hf, en la que se produce un eutéctico ternario Cu-Hf-Ti el cual disminuye la T_f por debajo de la temperatura eutéctica en el sistema binario Cu-Hf.¹⁴⁻¹⁶ De forma muy específica, el oxígeno puede tener efectos benéficos debido a que favorece la estabilidad de la fase vítrea

Tabla 2. Contenido de oxígeno y d_c para algunas aleaciones de Cu-Hf-Ti investigadas		
Composición nominal	Contenido de oxígeno wppm	Diámetro crítico, d_c mm
$\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{35}\text{Ti}_{10}$	87	< 1
$\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{15}$	131	2
$\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{20}$	143	4
$\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{20}\text{Ti}_{25}$	211	3
$\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{15}\text{Ti}_{30}$	258	2
$\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{10}\text{Ti}_{35}$	324	< 1
$\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{15}\text{Ti}_{20}$	146	3
$\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{20}\text{Ti}_{20}$	168	4

al disminuir su energía libre mediante la disminución del volumen libre y el incremento del empaquetamiento atómico, lo que ayuda a la formación de la estructura vítrea. Así pues, el oxígeno se considera como un elemento de aleación, bajo ciertas proporciones que deben variar dependiendo del sistema de aleación. Sin embargo, se debe tener en cuenta que altas concentraciones de oxígeno tienen un efecto negativo sobre la formación vítrea en aleaciones formadoras de vidrio, particularmente en el caso de aleaciones basadas en Hf, Ti y Zr, las cuales tienen una gran afinidad por el oxígeno.

El oxígeno se considera elemento de aleación

Por otro lado, no se ha observado una clara correlación entre $\Delta T_x = T_x - T_g$ y $T_{ng} = T_g / T_f$ (obtenidas a través de análisis térmico) con los valores de GFA observados experimentalmente. Esto pone en evidencia que el análisis térmico sólo nos permite conocer la estabilidad térmica de la aleación vítrea de acuerdo con la aplicación de la misma, debido a que no se esclareció el origen de la GFA en estas aleaciones.

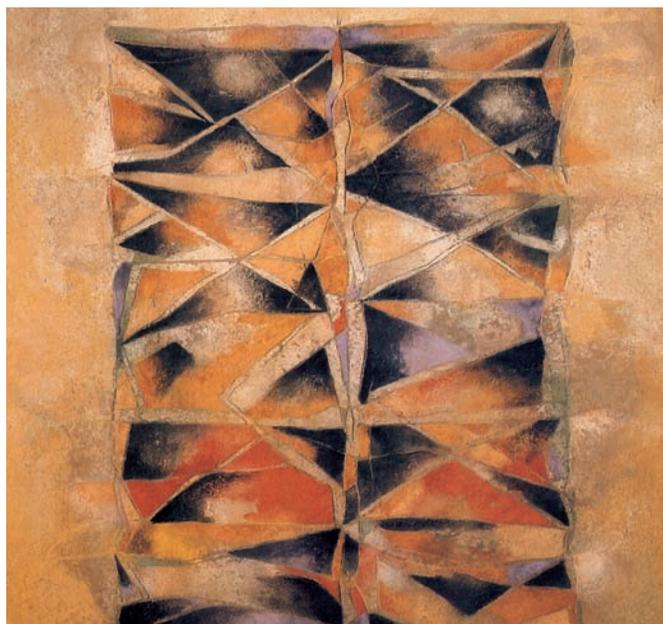
Conclusiones

Dentro del sistema ternario Cu-Hf-Ti ha sido posible trazar un mapa composicional en función de la formación vítrea, dentro del cual se localizan aleaciones con una $d_c \geq 5$ mm y gran número de aleaciones con $d_c > 5$ mm rodeando este área. Además de la diferencia entre el tamaño atómico de los elementos constituyentes y la energía de mezclado negativa, se ha observado que una de las principales causas de la alta formación vítrea en estas aleaciones es la presencia de oxígeno en solución. Por otro lado, hay que considerar que altas concentraciones de oxígeno tienen un efecto negativo sobre la formación vítrea en



José Villalobos, 1992, *Casa de oración*, mixta/tela, 140 × 122 cm.

aleaciones formadoras de vidrio y, por lo tanto, es necesario conocer el límite máximo de oxígeno en solución que debe tener una determinada aleación para incrementar su formación vítrea. Los resultados también muestran que los parámetros obtenidos por análisis térmico (ΔT_x y T_{rg}) no tienen una buena correlación con el GFA, al menos en este sistema de aleación.



José Villalobos, 1993, *Los lugares y sus límites*, mixta/tela, 130 × 130 cm.

Agradecimientos

Agradezco a Conacyt y a los profesores H.A. Davies e I. Todd de la Universidad de Sheffield (Reino Unido) por la ayuda financiera, supervisión y comentarios recibidos para la realización de este trabajo. También agradezco a Paul Hawksworth y Adriana Tejeda Cruz por el aporte técnico y las observaciones en la redacción del manuscrito.

Bibliografía

- ¹ P. Duwez, R. H. Willens, W. Klement, *Journal of Applied Physics*, **31** (1960), 1136.
 - ² J.D. Bernal, J. Mason, “Packing of Spheres: Co-ordination of Randomly Packed Spheres”, *Nature*, **188** (1960), 910-911.
 - ³ A. Inoue, *Mater. Trans. JIM*, **36** (1995), 866-875.
 - ⁴ C.A. Angell, *Science*, **267** (1995), 1924-1935.
 - ⁵ I.A. Figueroa, tesis de doctorado, University of Sheffield, 2008.
 - ⁶ R.W. Cahn, *Physical Metallurgy*, Elsevier Science Publishers BV, 1983.
 - ⁷ O. Olofinjana y H.A. Davies, *Mater. Sci. Eng.*, **A186** (1994), 143.
 - ⁸ T. Masumoto, R. Maddin, *Acta Metallurgica*, **19** (1971), 725.
 - ⁹ I.A. Figueroa, J.I. Betancourt, G. Lara, J.A. Verduzco, *J. Non-Cryst. Solids*, **329** (2005), 3075.
 - ¹⁰ M. Winter, WebElement™ Periodic Table, <http://www.webelements.com>, University of Sheffield, Reino Unido, 2008.
 - ¹¹ F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, A.K. Niessen, *Cohesion in Metals*, Amsterdam, North-Holland, 1988.
 - ¹² B.C. Giessen, “Glass Formation Diagrams: A Two Parameter Representation of Readily Glass Forming Binary Alloys Systems”, en Proceedings of the 4th International Conference on Rapidly Quenched Metals, Senday, Japón, 1981, p.213.
 - ¹⁶ A. Inoue, *Acta Mater.*, **48** (2000), 279.
 - ¹⁷ I. A. Figueroa, P. A. Carroll, H.A. Davies, H. Jones, I. Todd, *Proceedings of the 5th Decennial International Conference on Solidification Processing*, Sheffield, Reino Unido, 2007, 479-482.
 - ¹⁸ I. A. Figueroa, H.A. Davies, I. Todd, K. Yamada, *Adv. Eng. Mater.*, **9** (2007), 496-499.
 - ¹⁹ I. A. Figueroa, H. A. Davies, I Todd, J. A. Verduzco, P. Hawksworth, *Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal (ATM)*, **8** (2006), 146-151.
- *iafigueroa@iim.unam.mx



José Villalobos, 1992, *El origen del tiempo*, mixta/tela, 57 × 76 cm.

Polimerización frontal

Yessica S. Ramírez-Fuentes, Javier Illescas y Ernesto Rivera,* Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

La polimerización frontal es un proceso que permite convertir un monómero en un polímero vía una reacción de polimerización localizada, iniciada en un extremo del sistema mediante un estímulo térmico o fotoquímico ($h\nu$); dicho estímulo desencadena una onda térmica de propagación que avanza frontalmente. La polimerización frontal la llevaron a cabo por primera vez Chechilo y Enykolopyan, en Rusia en 1972; ellos utilizaron metacrilato de metilo con peróxido de benzoilo como iniciador en condiciones adiabáticas y de alta presión ($P > 3,000$ atm).^{1,2} Este estudio permitió ver el efecto de la presión sobre la velocidad de propagación del frente, de manera que al incrementar la presión aumentaba la velocidad. Por otro lado, se observó que al aumentar la concentración del monómero, crecía la constante de velocidad de polimerización.

Tipos de polimerización frontal

Existen diferentes tipos de polimerización frontal, según la fuente utilizada para la iniciación de la misma, ésta puede clasificarse en polimerización frontal térmica (TFP), en la cual se utiliza generalmente calor como fuente de energía externa, y polimerización frontal fotoinducida (FFP), donde la reacción

de polimerización se inicia mediante una fuente de luz, generalmente luz ultravioleta ($h\nu$). Como se observa en la figura 1, la polimerización comienza cuando una fuente de calor o luz entra en contacto con la superficie de una solución de monómero o iniciador térmico o fotoquímico. En el área de contacto se forma un frente de polimerización, que presenta una determinada velocidad de propagación y la energía debida a la exothermicidad del sistema se difunde a través de la región adyacente, aumentando la temperatura y la velocidad de reacción en ese punto. Como resultado se aprecia una zona de reacción localizada que se propaga verticalmente a lo largo de la celda de reacción como una onda térmica.

Un tercer tipo de polimerización frontal es la polimerización frontal isotérmica (IFP),³ que se basa en el efecto Norrish-Trommsdorff o efecto gel, que ocurre cuando el monómero y el iniciador se difunden dentro de una matriz polimérica, donde el monómero puede disolver a su polímero correspondiente para formar, por ejemplo, metacrilato de metilo y poli (metacrilato de metilo). Este proceso ocurre cuando un monómero, que puede polimerizar vía radicales libres y un iniciador térmico se difunden dentro del polímero correspondiente y lo di-



Pedro Diego Alvarado, *Naturaleza*.

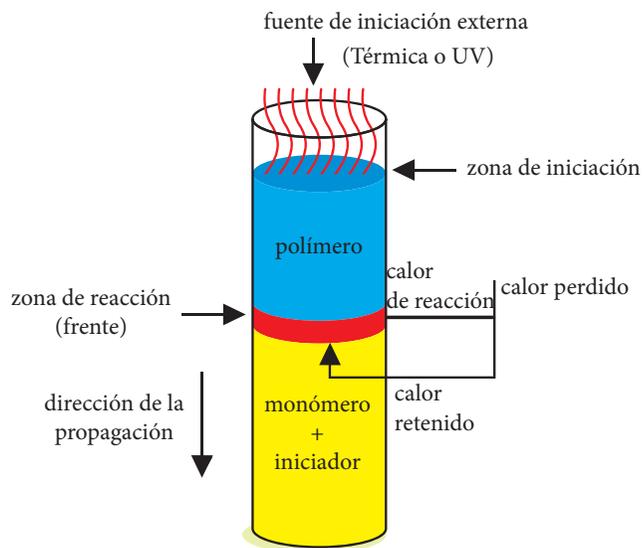


Figura 1. Esquema general de un proceso de polimerización frontal, de arriba hacia abajo.

suelven, de manera que se forma una región viscosa. La polimerización ocurre tanto en la solución de monómero como en la región viscosa, pero se produce más rápidamente en esta última. En una polimerización frontal la propagación puede ser horizontal o vertical y, en este último caso, puede ocurrir de arriba hacia abajo o viceversa. Durante el curso de la reacción cada vez más solución de monómero se difunde dentro de la región viscosa, que se propaga hacia arriba de la celda de reacción como se ilustra en la figura 2. El frente deja de propagarse cuando la solución de monómero e iniciador se polimeriza de forma homogénea.

La polimerización frontal isotérmica se utiliza para preparar materiales gradientes, lo cual se logra al incorporar un dopante (por ejemplo un segundo monómero o un colorante), ya sea a la solución de monómero e iniciador o a la matriz polimérica.

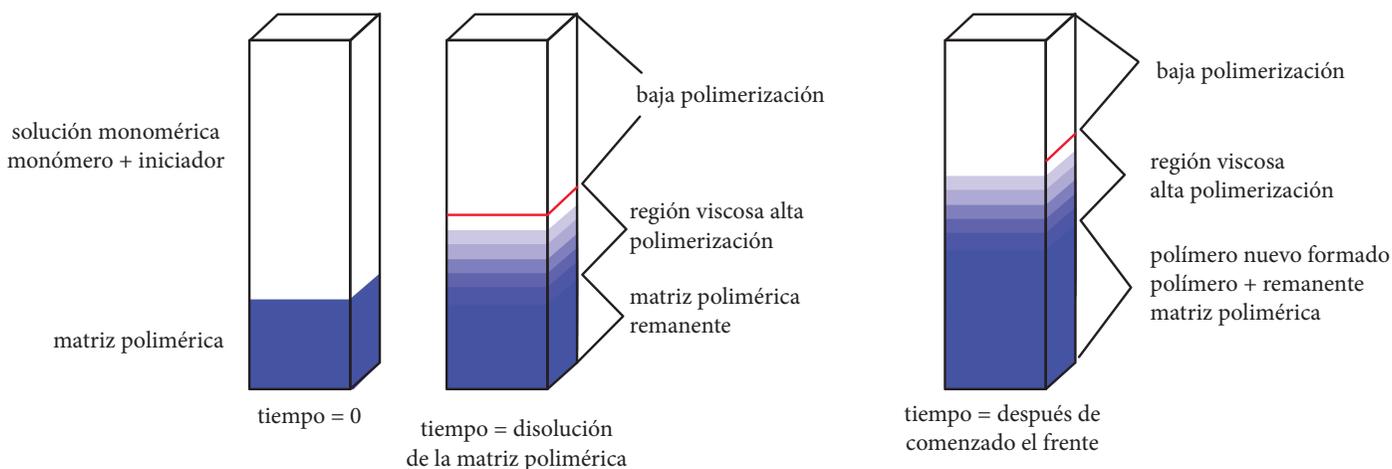


Figura 2. Esquema de polimerización frontal isotérmica, de abajo hacia arriba.

De esta manera, si el dopante tiene un índice de refracción diferente al del polímero, el material producido es un material de índice de refracción gradual (o material GRIN) útil para aplicaciones ópticas como la fabricación de lentes y la elaboración de fibras ópticas.

La FP se usa para preparar materiales gradientes

La polimerización frontal se emplea para preparar diferentes materiales, como hidrogeles termorresponsivos, compósitos termocrómicos, redes interpenetrantes (IPN) y cristales líquidos polidispersos, entre otros. La mayor parte de los trabajos realizados en polimerización frontal se basan en mecanismos por radicales libres, ya que éstos son altamente exotérmicos y su autocatálisis sigue la cinética de Arrhenius. Los iniciadores térmicos confieren al sistema la característica más importante: el sistema no debe tener una velocidad de reacción a temperatura ambiente, pero debe reaccionar rápidamente a la temperatura de reacción adiabática. No obstante, también existen trabajos de polimerización frontal aniónica y con resinas epóxicas. En general, la polimerización frontal comienza con la formación de radicales y termina con la formación de los productos finales después de la conversión rápida del monómero en polímero a alta temperatura.

Perfiles de temperatura

Gracias a la diferencia en el índice de refracción que existe entre la mezcla monómero/iniciador y el polímero, es posible monitorear ópticamente la propagación del frente como función del tiempo. Un frente de polimerización posee un perfil de temperatura brusco, cuya medición puede proporcionar información muy valiosa. Por ejemplo, es importante conocer

qué porcentaje de conversión depende de las temperaturas inicial y final de los reactivos, así como conocer las razones a las que se debe una conversión incompleta y la estructura del frente. En la figura 3 se muestran diferentes perfiles de temperatura medidos durante la polimerización frontal del 2-(2-etoxietoxi)etilacrilato.

Como se observa, a mayor cantidad de iniciador se alcanza mayor temperatura y a su vez ésta se logra en menos tiempo, debido a que la energía de activación efectiva de un frente de polimerización está directamente relacionada con la energía de activación de la descomposición del iniciador. La conversión es directamente proporcional a la diferencia entre la temperatura máxima y la inicial.

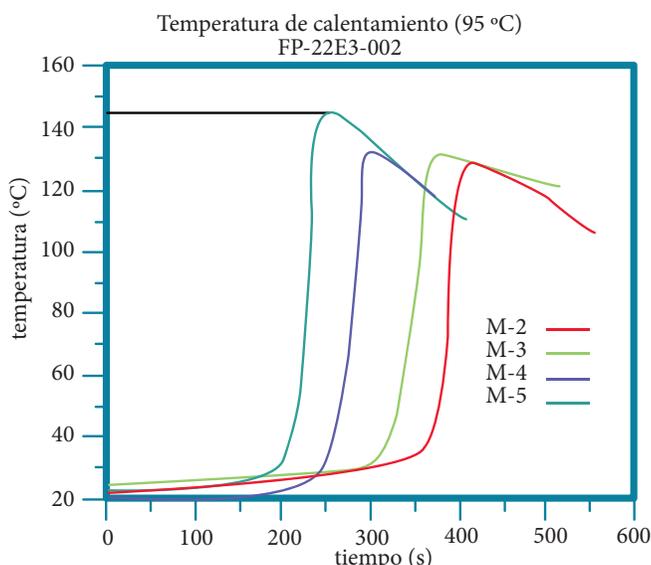


Figura 3. Perfiles de temperatura para diferentes disoluciones de Trigonox-23 en 27 mmol de 2-(2-etoxietoxi)etilacrilato: M-2 = 0.02 eq (0.54 mmol), M-3 = 0.03 eq (0.81 mmol), M-4 = 0.04 eq (1.08 mmol) y M-5 = 0.05 eq (1.35 mmol) a una temperatura de calentamiento inicial de 95 °C durante M-2 = 3.37 min, M-3 = 2.83 min, M-4 = 2.22 min y M-5 = 2 min.

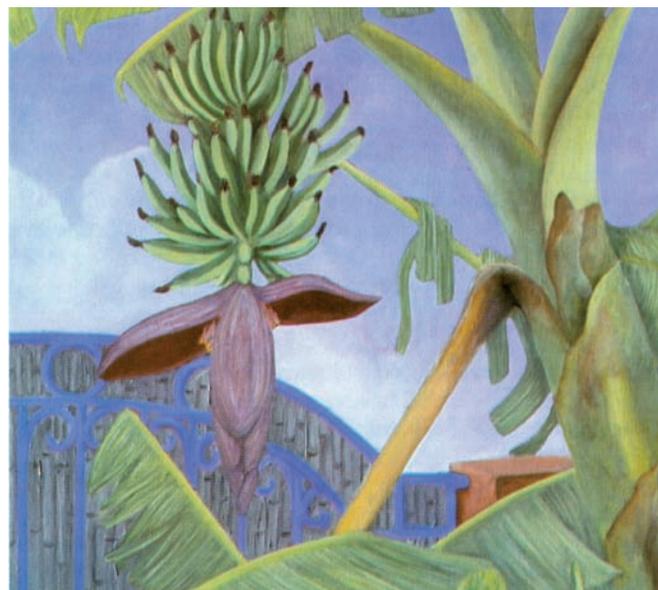
Propiedades físicas de los monómeros

Pojman y sus colaboradores⁴ describieron diferentes casos para los cuales se espera observar el proceso de polimerización frontal. El primero es el de los monómeros que pueden reticular, entre los que se incluyen el dimetacrilato de trietilenglicol (TGDMA), el dimetacrilato de dietilenglicol (DGDMA) y el divinilbenceno. La polimerización de estos monómeros vía radicales libres produce polímeros entrecruzados rígidos, lo cual permite la formación de un frente de propagación (una interfase) muy claro. Algunos de estos monómeros son muy viscosos, por ejemplo el TGDMA, y permiten observar frentes de propagación tanto verticales como horizontales debido a que la convección se reduce. Al segundo caso pertenecen monómeros cuyos polímeros son insolubles en ellos, por ejemplo el ácido

acrílico y el ácido metacrílico. Las partículas insolubles de polímero se adhieren unas a otras durante su formación y también al reactor o a las paredes del tubo de ensayo para formar una interfase polímero/monómero, que es estable durante algún tiempo. De este modo, las propiedades adhesivas de las partículas poliméricas resisten la fuerza de flotabilidad causada por la diferencia de densidad. No obstante, algunas inestabilidades, como la de Taylor y la doble-difusiva se desarrollan parcialmente en dichos sistemas y se manifiestan como *fingering* (gotas de polímero que caen desde el frente). El tercer grupo incluye a todos aquellos monómeros que son muy reactivos y que producen polímeros termoplásticos, que se encuentran fundidos a la temperatura de formación del frente. Dichos frentes decaen debido a la inestabilidad de Taylor. Aunque es-

Algunos monómeros pueden polimerizarse vía FP

tos polímeros tardan en disolverse en sus monómeros, el polímero es efectivamente inmisible en el monómero durante la formación del frente. Sin embargo, al añadir un aditivo inerte, como la sílica gel ultrafina o un polímero soluble, se incrementa la viscosidad y se evita el colapso del frente. La polimerización frontal de este tercer grupo de monómeros puede efectuarse en cualquier orientación, debido a la alta viscosidad del sistema monómero-sílica, que elimina la convección natural. En la polimerización frontal, todos los monómeros deben ser muy reactivos para que la reacción continúe a pesar de las pérdidas de calor que ocurren siempre y en especial en tubos estrechos.



Pedro Diego Alvarado, 1993, *Plátanos con cielo azul*.

Frentes térmicos de propagación⁵

Debido a que en el proceso de polimerización frontal las velocidades de los frentes son bajas, es relativamente sencillo estudiar su comportamiento y se ha observado una gran variedad de comportamientos dinámicos, incluyendo frentes planares, modos de espín y ondas caóticas de reacción, entre otros. Los modos de espín que se han estudiado son de pseudopulsaciones, los de modo espín multipuntos, los de los regímenes modo espín multidireccional y los de una dirección.

Los frentes de polimerización que se forman en las polimerizaciones por adición son muy similares a la combustión en fase condensada, puesto que ambos involucran un mecanismo de propagación totalmente térmico. Las reacciones de polimerización son altamente exotérmicas y las polimerizaciones por adición pueden iniciarse con radicales libres producidos por la descomposición térmica de un compuesto inestable, como un peróxido. Por eso, el calor producido en la reacción puede difundirse e iniciar la polimerización en la región adyacente, lo que se traduce como un frente de propagación.

Los frentes de polimerización son ideales para estudiar las diferentes maneras en que éstos se propagan por distintas razo-

nes. La diferencia de temperatura entre los materiales que no han reaccionado y los que ya lo han hecho puede ajustarse y la energía de activación efectiva se modifica al cambiar el iniciador y variar su concentración.

Así, la polimerización frontal no es un término exclusivo que se aplique en propagaciones que no presenten perturbaciones. Existen los llamados regímenes periódicos no planos (u oscilatorios), que son un comportamiento muy esperado en polimerización frontal debido a su parecido con la síntesis autopropagante por alta temperatura.

Las reacciones de polimerización frontal son muy exotérmicas

Como ejemplo, Pojman y sus colaboradores realizaron estudios sobre la polimerización frontal del ácido metacrílico, en la cual se demostró la existencia de diferentes tipos periódicos. Si la polimerización comienza a temperatura ambiente y a esta

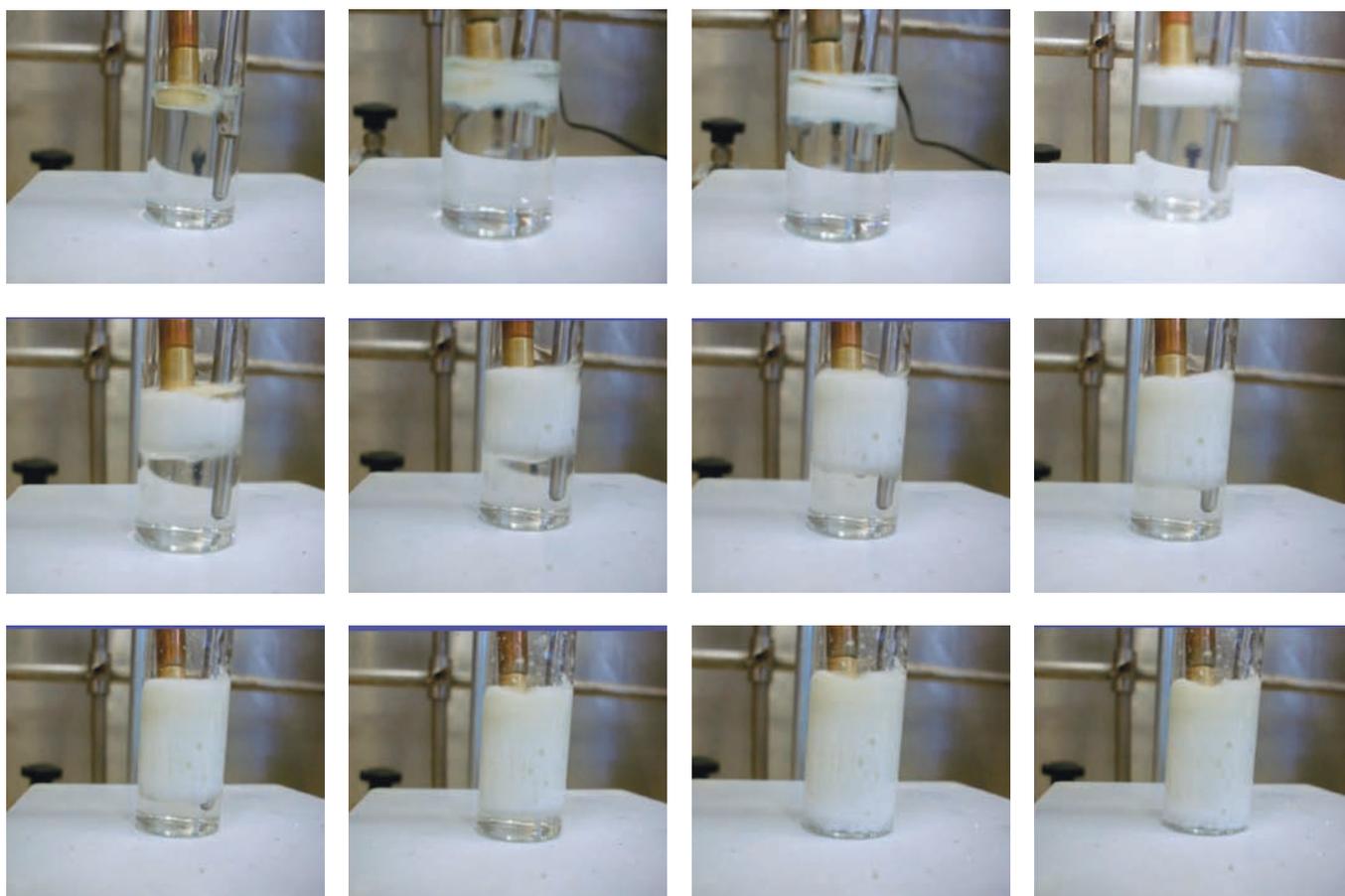


Figura 4. Polimerización frontal del ácido metacrílico (MAA), con Tx-23 como catalizador al 2% en peso. El diámetro interno del tubo es 17 mm. Las fotografías se tomaron cada 30 segundos.

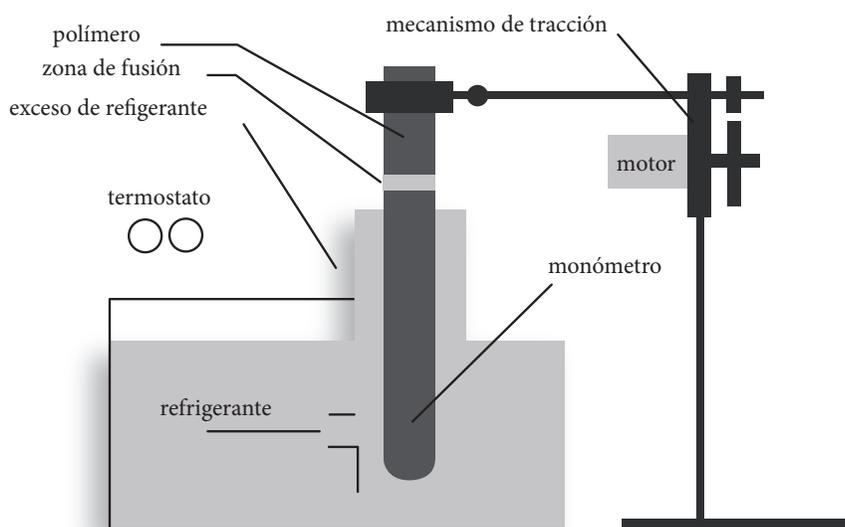


Figura 5. Diagrama experimental para estudiar los diferentes momentos de la polimerización a distintas temperaturas iniciales. Mientras el frente se propaga verticalmente hacia abajo, el tubo se removió del baño frío para mantener despejado el frente de propagación y la superficie de enfriamiento de manera constante.

misma temperatura ocurren las pérdidas de calor en el sistema de polimerización, sólo se aprecia polimerización frontal de tipo plano. Si se disminuye la temperatura de los reactivos y al mismo tiempo se aumenta la intensidad de las pérdidas de calor, se aprecian los diferentes tipos de polimerización frontal, por eso se considera que la magnitud de las pérdidas de calor es una de las variables más importantes a la hora de estudiar los tipos de polimerización frontal. El control en las pérdidas de calor se ha realizado bajo condiciones de intercambio de calor libre de convección y con convección forzada al utilizar líquidos con capacidades caloríficas diferentes. La polimerización frontal de ácido metacrílico llevada a cabo en el laboratorio a diferentes tiempos de reacción puede apreciarse en la figura 4.

Régimen de pseudopulsaciones⁴

Se considera como el primer tipo de régimen que aparece una vez que ha terminado la polimerización frontal “plana”, debido a que las pérdidas de calor comienzan a disminuir. Los gradientes de temperatura radial, debidos a las pérdidas de calor, son los que causan la curvatura del frente y dicha convexidad del frente crece gradualmente y, en el momento en que la curvatura alcanza su valor crítico, ocurre una rápida propagación radial que elimina la curvatura y torna al frente plano nuevamente. Este fenómeno se presenta rápidamente en repetidas ocasiones y para un observador parece que el frente se propaga como un frente “pulsante”.

Régimen espín multipuntos

En un baño que tiene un líquido refrigerante, que se enfría a una temperatura aproximada a la ambiente, es posible ver este tipo de propagación del frente de polimerización. Este tipo de régimen se caracteriza por tener, como su nombre lo indica, muchos puntos adyacentes a las paredes del tubo donde se en-

cuentra la muestra, que giran y provocan que aparezcan y desaparezcan diferentes direcciones en las trayectorias espirales que se cruzan y dejan un inconfundible patrón de reticulación en la superficie del polímero formado.

Régimen de espín multidireccional

Para observar este tipo de régimen, la temperatura inicial del monómero no puede estar por debajo de 21 °C, lo cual se controla mediante la inmersión en un baño de agua, ya que las pérdidas de calor inhiben la formación del frente. El descenso de la temperatura inicial de la solución sólo puede llevarse a cabo si se reproducen las condiciones experimentales de la figura 5.

Existe un espacio entre el frente y la solución refrigerante, que determina los gradientes de temperatura radiales y longitudinales, es decir, la expansión de calor que se produce en forma radial o longitudinal y que determina la forma final del polímero (que resultaría en un efecto de varias capas de polímero encimadas). Con una temperatura inicial de la solución en 0 °C y 1.5 mm de espacio entre el frente y el refrigerante, es posible observar este fenómeno que presenta trayectorias muy claras y definidas. Sin embargo, para observarlo es difícil separar tanto las pérdidas por calor como los efectos causados por la temperatura inicial de la solución. Un ejemplo en el que se observa este tipo de propagación del frente es el de la polimerización frontal de la ϵ -caprolactama.

Régimen de espín en una sola dirección

Este es uno de los tipos de propagación del frente de polimerización más espectaculares, puesto que la trayectoria marcada por el frente propagativo deja en la muestra final una trayectoria única en forma espiral, debido a que un solo “punto caliente” se propaga alrededor del frente. La dirección de este punto

caliente es arbitraria y puede cambiar a lo largo de la polimerización (figura 6).

En términos generales, las dos variables más importantes a considerar para determinar el comportamiento de un sistema de polimerización son la temperatura inicial de los reactivos y las pérdidas de calor. El tipo de propagación en un experimento depende de la temperatura de la solución refrigerante y del espacio libre entre el frente de propagación y la solución. También es importante señalar que el tipo de iniciador no afecta los tipos de frente propagativos que se observan, pues se han empleado diversos iniciadores, como AIBN, BPO, tBPO y peróxido de lauroilo, todos con diferencias importantes en sus energías de activación de descomposición.

Efectos de la convección en los frentes de propagación⁶

Desde los primeros trabajos sobre la polimerización frontal de diversos monómeros, se encontró que los frentes de propagación pueden estar relacionados con diferentes formas de inestabilidad. Hasta ahora se han detectado cuatro tipos de inestabilidad en los frentes de polimerización térmico, convectivo, hidrodinámico e inestabilidad de Rayleigh–Taylor o *fingering*.

La inestabilidad térmica aparece debido a la competencia entre la producción de calor en la zona de reacción y la difusión de calor generada en la misma zona hacia los reactivos que se encuentran a menor temperatura. Este tipo de inestabilidad conduce a los tipos de propagación estudiados en la sección anterior. La inestabilidad convectiva aparece como el resultado de la acción de la gravedad, ya que si la reacción es exotérmica y los reactivos están en la fase líquida, ocurre una convección natural. La inestabilidad hidrodinámica, por su parte, resulta de la expansión de calor del medio en la zona de reacción; al

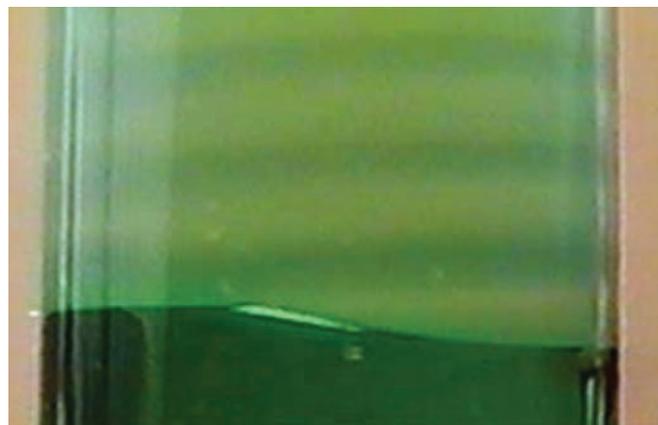


Fig. 6. Polimerización frontal del macromonómero de HDDA y TGDMA con DMSO como diluyente en un tubo de 1.5 cm de diámetro; se utilizó azul de bromofenol para buscar los radicales. La espiral oscura indica el patrón del punto caliente.

contrario de lo ocurrido con la inestabilidad convectiva, puede aparecer sin gravedad, además de que su mecanismo físico es completamente diferente. Por último, la inestabilidad de Rayleigh–Taylor es una inestabilidad de la interfase entre dos líquidos y se caracteriza por la caída de partículas o gotas de polímero de la zona de reacción, produciendo *fingering*. En algunos casos lo que ocurre es la degeneración del frente para dar paso a la polimerización en masa.

Frentes isotérmicos de propagación

Hasta el momento, se encuentran reportadas en la literatura tres categorías de frentes isotérmicos: frentes que contienen dopantes, frentes que tienen dopantes e inhibidores y frentes que no contienen dopantes. Cada tipo de frente se ha producido axial y radialmente. Los frentes axiales ocurren cuando la

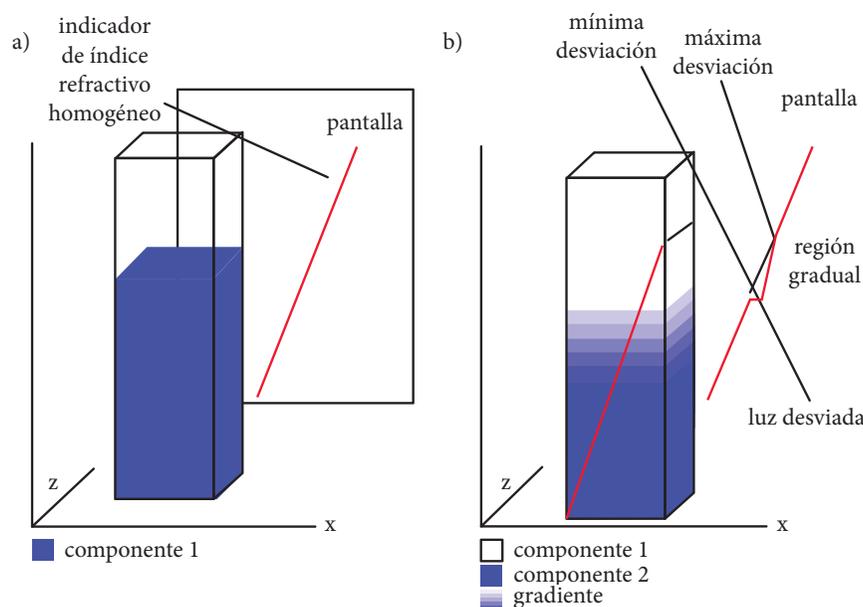


Figura 7. a) Desviación de la línea láser a través de una muestra de índice refractivo homogéneo y b) a través de una muestra de índice refractivo gradual.

celda de reacción es estacionaria y el frente se propaga a lo largo de un eje y los frentes radiales se producen cuando se hace rotar la celda de reacción y el frente se propaga del borde hacia adentro (figura 7).

Luz UV como fuente de irradiación para la polimerización⁷

Las reacciones fotoquímicas pueden ocurrir como un proceso frontal típico si se cumplen tres condiciones: alta absorción de la luz, aclaramiento fotoinducido y transferencia de masa restringida. La radiación UV usada más a menudo está entre 5 y 200 μm .

En sistemas de alta absorción curados por UV, los radicales iniciadores se generan sobre todo en la capa superior expuesta a la luz, lo cual conduce a una sostenida profundidad de la muestra que se está polimerizando. Mientras el fotoiniciador absorbido se descompone en radicales por la exposición a la luz UV, la radiación incidente es capaz de penetrar con mayor profundidad en la muestra, para permitir que el frente de polimerización se mueva de manera progresiva hacia capas más profundas.

La polimerización con irradiación UV es una técnica muy utilizada

A través de la irradiación con UV es posible sintetizar frontalmente redes poliméricas interpenetrantes al polimerizar una mezcla monomérica difuncional de acrilatos y epóxidos, que se sabe tienen diferentes mecanismos de polimerización. En este tipo de sistemas, la velocidad del frente de cada proceso de polimerización se controla directamente con la velocidad de fotólisis de cada uno de los fotoiniciadores. Una de las características más importantes de las copolimerizaciones frontales es que las dos redes poliméricas pueden producirse una después de la otra, variando la longitud de onda de la irradiación UV. Las redes interpenetrantes obtenidas fotofrontalmente, ya sea de manera simultánea o por pasos, están bien definidas, lo cual indica que no ocurre la separación de fases de los productos acrílicos y epóxicos.

La polimerización a través de la irradiación UV ha demostrado ser una de las técnicas más utilizadas y que además ha encontrado gran variedad de aplicaciones. La polimerización inducida por luz en monómeros multifuncionales es, de hecho, un poderoso método para lograr una transformación cuasi-instantánea de una resina líquida en un polímero sólido de manera selectiva. Por medio de la ruptura de los enlaces químicos, la radiación UV causa cambios drásticos en las propiedades

mecánicas y ópticas de los materiales poliméricos. La radiación UV tiene un efecto benéfico y se utiliza para comenzar ciertas reacciones químicas, entre otras, la polimerización, ya que al exponer un monómero durante un corto tiempo a la intensa radiación UV en presencia de un fotoiniciador se generan grandes cantidades de radicales libres.

Otra ventaja importante, además de la alta velocidad y la resolución espacial de esta técnica, es que la polimerización inducida a través de luz UV se lleva a cabo libre de disolventes, a temperatura ambiente y como resultado se obtienen propiedades a la medida.

Características generales de la polimerización fotoiniciada⁵

Para que esta técnica pueda llevarse a cabo es necesario introducir en el sistema que será irradiado con luz UV un fotoiniciador que absorba de manera efectiva la luz incidente y pueda generar radicales libres reactivos o iones mediante la ruptura de los estados electrónicamente excitados. Este fotoiniciador desempeña un papel muy importante, ya que de él depende tanto la velocidad de iniciación como la profundidad del curado a través de su absorción.

Una vez que se ha iniciado la polimerización, debida a la reacción de las especies iniciadoras con los grupos funcionales del monómero, la reacción en cadena procede como una polimerización térmica convencional, a excepción de la alta velocidad de iniciación, que se alcanza debido a la intensa iluminación y la baja temperatura. Existen además dos clases de resinas curables a través de luz UV que difieren básicamente en su mecanismo de polimerización: las acrílicas multifuncionales cuya polimerización es fotoiniciada vía radicales libres y las epóxicas y éter-vinílicas multifuncionales cuya polimerización es fotoiniciada catiónicamente.



Pedro Diego Alvarado, 1993, *Alcatraces en jarra de talavera*.

Los acrilatos son las resinas más utilizadas para aplicaciones prácticas por medio del curado con luz UV debido principalmente a su elevada reactividad. Una formulación típica de un curado con luz UV presenta tres componentes básicos: un fotoiniciador (en general una cetona aromática), un oligómero telequélido y un monómero que actúe como diluyente.

Los monómeros que son inactivos con los radicales libres, como los epóxidos o los éteres vinílicos, sufren una rápida polimerización con irradiación UV en presencia de sales de aril-sulfonio o iodonio ($\text{Ph}_3\text{S}^+\text{PF}_6^-$, $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{SbF}_6^-$). Estos compuestos generan ácidos protónicos a través de la fotólisis en presencia de una molécula de hidrógeno donadora. La polimerización por apertura de ciclo de los epóxidos procede a través del ion oxonio, con la formación de una cadena de poliéter. Una de las ventajas más importantes de la polimerización catiónica es la falta de sensibilidad hacia el oxígeno atmosférico, por lo tanto provee una superficie de curado efectiva para capas protectoras.

Aplicaciones

Los productos poliméricos se emplearon durante largo tiempo en el campo de la preservación cultural, para la conservación de piedras. Sin embargo, el problema principal de estos compuestos poliméricos es su naturaleza macromolecular, ya que al polímero le resulta difícil penetrar a través de los pequeñísimos poros de las piedras. La polimerización frontal ofrece la posibilidad de facilitar esta tarea, ya que con ella se ha logrado introducir el monómero de menor tamaño, para posteriormente polimerizarlo una vez dentro de las piedras, pues está comprobado que el frente de calor incluso se mantiene activo en presencia de materiales inorgánicos, los cuales disipan parcialmente el calor producido durante la polimerización. En comparación con la polimerización tradicional (polímero preformado), la polimerización frontal representa una técnica práctica y económica gracias a sus altos porcentajes de conversión para la preservación de piedras y monumentos de interés cultural.⁸

Las resinas a base de polimetacrilato de metilo son las más utilizadas en odontología para elaborar bases de prótesis, sin embargo, existen defectos en una pieza acrílica, como burbujas internas en la masa de la resina, causadas por una elevación brusca de la temperatura del agua durante el ciclo de curado, o grandes porosidades debidas a la falta de homogeneidad en la mezcla. La polimerización frontal ofrece la ventaja de producir piezas dentales homogéneas, además de reparaciones *in situ*, sin necesidad de remoción completa de la pieza.

Ventajas

La polimerización frontal puede tener muchas aplicaciones. Los frentes de polimerización generan los productos deseados

rápido sin gasto de energía extra, más que el estímulo inicial. Debido a que no requiere disolventes, no se generan subproductos no deseados y el disolvente no necesita evaporarse, por lo que se consume menos energía. Se observa una amplia variedad de comportamientos dinámicos en el proceso de polimerización frontal, que incluyen frentes planos, modos de espín y ondas de reacción caótica.

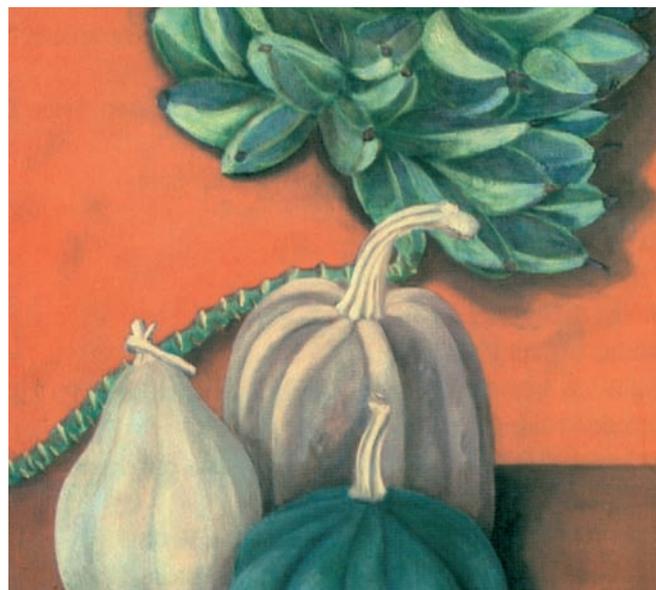
Agradecimientos

Agradecemos a la compañía Henkel Co. su ayuda económica para realizar este proyecto de investigación.

Bibliografía

- ¹ B. McFarland, S. Popwell, J.A. Pojman, *Macromol.*, **37** (2009), 6670-6672.
- ² T. Hu, Y. Fang, H. Yu, L. Chen, S. Chen, *Colloid Polym. Sci.*, **285** (2007), 891-898.
- ³ S.I. Evstratova, D. Antrim, C. Fillingane, J.A. Pojman, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **44** (2006), 3601-3608.
- ⁴ J.A. Pojman, V.M. Ilyashenko, A.M. Khan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92** (1996), 2825-2837.
- ⁵ J.A. Pojman, V.M. Ilyashenko, A.M. Khan, *Physica D.*, **84** (1995), 260-268.
- ⁶ B. Mc Caughey, J.A. Pojman, C. Simmons, *Chaos*, **8** (1998) 2, 520-529.
- ⁷ C. Decker, *Polym. Internat.*, **45** (1998), 133-141.
- ⁸ S. Vicini, A. Mariano, E. Princ, S. Bidali, S. Picin, S. Fiorio, E. Pedemonte, A. Brunetti, *Polym. Adv. Technol.*, **16** (2005) 92, 293-298.

*riverage@iim.unam.mx



Pedro Diego Alvarado, 1993, *Tres calabazas con penca*.

El ámbar: testigo prehistórico de relajación entálpica

Ricardo Vera Graziano y Fernando Hernández Sánchez, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM y Centro de Investigaciones Científicas de Yucatán.

Resumen

Además de su belleza y diversas creencias sobre sus propiedades curativas, el ámbar es apreciado científicamente por su capacidad para conservar huellas de vida prehistórica y trazas de sustancias químicas. Esto lo hace muy útil para el estudio de la taxonomía, la geoquímica y la evolución de las especies. Para la ciencia de los materiales, el ámbar resulta un material asombroso, pues revela un proceso de relajación molecular que ha experimentado lentamente desde su formación, hace millones de años, y que ha mantenido intacto en su interior.

Introducción

Al cambiar su estado físico, los materiales presentan transiciones térmicas características, como la temperatura de fusión (T_m), propia de las fases cristalinas, y la temperatura de transición vítrea (T_g), característica de las fases amorfas. Para que un material logre cristalizarse es indispensable que se solidifique de modo que sus átomos se acomoden de una manera ordena-

da, para formar una red cristalina de largo alcance; los materiales que al solidificarse mantienen sus átomos y moléculas al azar, se encuentran en estado vítreo.

Hay materiales que no pueden cristalizarse debido a que su estructura molecular impide que los átomos se ordenen en una red cristalina. Otros, que sí son cristalizables, pueden obtenerse en forma amorfa bajo ciertas condiciones de solidificación. Entre los materiales amorfos más conocidos destacan el vidrio y otros cerámicos, así como algunos polímeros; cabe mencionar que todos están constituidos por moléculas heteroatómicas.

Los materiales amorfos presentan un fenómeno interesante denominado relajación entálpica o entalpía de relajación. En este artículo comentaremos las características principales de este fenómeno, cómo detectarlo y también mostraremos un caso de estudio casi desconocido: el ámbar, un material extraordinario que en estado nativo guarda una historia térmica fascinante que data de hace millones de años.



Blanca Luz Pulido, 2011, *Vista de Tegucigalpa 3*.



Blanca Luz Pulido, 2011, *Graffiti en Tegucigalpa*.

¿Qué es la relajación entálpica?

La relajación entálpica es la cantidad de calor desprendido por un material amorfo como resultado de modificaciones estructurales producidas a escala molecular, ya sea por efecto de un tratamiento térmico o por envejecimiento natural. Este tipo de fenómeno implica un relajamiento conformacional de las moléculas, que es característico de los materiales en fases amorfas y ocurre a temperaturas inferiores a la temperatura de transición vítrea (T_g).

La temperatura de transición vítrea (T_g) es una propiedad física que depende del tiempo, y se conoce como una pseudo-transición termodinámica de segundo orden que se presenta en materiales amorfos como el vidrio, los cerámicos y algunos polímeros naturales y sintéticos. Se entiende que la T_g es un punto intermedio de temperatura entre el estado fundido y el estado vítreo.

Como los tratamientos térmicos y el envejecimiento natural generan modificaciones estructurales, los materiales tienen la característica de registrar su historia térmica, particularmente en las fases amorfas. Ejemplos típicos son el efecto del sobreenfriamiento súbito (*quenching*) y el recocido (*annealing*). Por lo tanto, al analizar las transiciones térmicas propias de un material (como T_m y T_g) es necesario tomar en cuenta que pueden quedar enmascaradas por su historia térmica. La relajación entálpica es un caso típico de enmascaramiento y para distinguirla de las otras transiciones se acostumbra someter el material a ciclos térmicos específicos y medir el calor absorbido y desprendido en función de la temperatura.

Los polímeros y algunos cerámicos son excelentes candidatos para estudiar las transiciones y en particular la relajación entálpica, ya que por ser muy sensibles a los procesos térmicos, registran fácilmente su historia. Este fenómeno se explica sabiendo que la relajación molecular que experimenta un material a temperaturas inferiores a su T_g origina una disminución en su entalpía.

Los polímeros que no presentan una estructura regular a lo largo de la cadena (atácticos) o una conformación helicoidal definida no cristalizan, es decir son amorfos. Sabemos que los polímeros están formados por cadenas moleculares que se producen por la unión química de miles de moléculas más pequeñas denominadas monómeros. El proceso de síntesis es el que determina la regularidad en la estructura de las cadenas y su conformación. Algunas cadenas parecen fideos, otras tienen ramificaciones, algunas más se asemejan a escaleras de mano y otras se parecen a redes tridimensionales. Entre los polímeros amorfos más conocidos están el poliestireno y el policloruro de vinilo (PVC) atácticos, las llamadas resinas epóxicas, además de otros de origen natural como el hule y el ámbar.

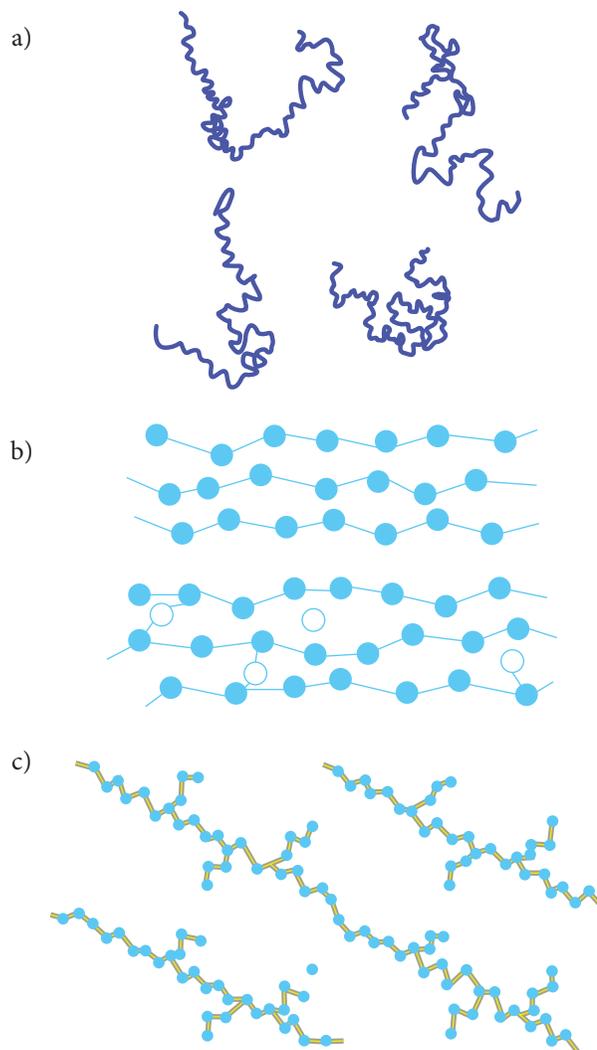


Figura 1. Formas de cadenas poliméricas: a) cadenas de un polímero lineal en estado vítreo obtenida por microscopía de fuerza atómica; su longitud es del orden de 250 nm y su espesor, de 0.5 nm; b) esquema de cadenas lineales y entrecruzadas químicamente, c) esquema de cadenas con ramificaciones.

El proceso de relajación molecular observado en los polímeros sintéticos que se solidifican en estado vítreo o semicristalino está bien documentado. Se sabe que se presenta a temperaturas menores a la temperatura de transición vítrea, ya que por arriba de esa temperatura el polímero pasaría al estado líquido o viscoelástico, en donde las cadenas poliméricas son capaces de fluir.^{1,2}

El proceso de relajación molecular de los polímeros sintéticos es bien conocido

Al enfriar un polímero amorfo por abajo de su T_g , éste no logra alcanzar un verdadero estado de equilibrio termodinámico. Las macromoléculas tienden a relajarse para adquirir una conformación de equilibrio, pero como su movilidad está muy restringida por estar en estado vítreo, sus tiempos de relajación son elevados, más y más conforme aumenta la rigidez de las cadenas. Durante la relajación disminuye la entalpía junto con la movilidad y el volumen libre, tendiendo a un valor de equilibrio metaestable.



Blanca Luz Pulido, 2011, *Vista desde Valle de Ángeles*.



Blanca Luz Pulido, 2011, *Pedaleando*.

Los polímeros flexibles como el poli(vinil alcohol), el poli(vinil acetato) y el poli(cloruro de vinilo) tienen tiempos característicos de relajación molecular que, a temperatura ambiente, se encuentran entre semanas y meses. Otros, como el poli(etilen-tereftalato) y el poli(α -metil estireno), son más rígidos y sus tiempos de relajación oscilan entre meses y años. El ámbar es un caso extremo debido a su rigidez y entrecruzamiento químico; sus tiempos de relajación molecular se estiman en el rango de millones de años.

Es conocido que en un rango de temperatura entre T_g y ($T_g - 25$ °C) hay movimientos a lo largo de los segmentos en las cadenas poliméricas y esto las hace relativamente flexibles. Pero precisamente por abajo de ese rango de temperatura se pierde la movilidad segmental y solamente se manifiestan ciertas vibraciones moleculares, por lo que el polímero se vuelve rígido y frágil, es decir muestra el comportamiento típico de un vidrio. Esta característica permite en algunos casos estudiar en el laboratorio la relajación molecular que experimentan los polímeros de manera natural, ya sea al recocer el material a una temperatura entre 5 y 15 °C por abajo de su T_g , durante días o semanas, o al enfriar el polímero fundido lentamente, a una rapidez menor a 0.001 C/min, hasta una temperatura menor a ($T_g - 25$ °C).

Transiciones térmicas y relajación entálpica en el ámbar

El ámbar es un polímero que atestigua un proceso físico que se ha llevado a cabo de manera natural a lo largo de millones de años, debido a la rígida estructura de sus macromoléculas. Sorprendentemente, el proceso de relajación molecular del ámbar ha pasado desapercibido hasta nuestros días y es esto lo que hace interesante su estudio.

También conocido como cábabe o succino (del latín *succinum*), el ámbar es de origen prehistórico. Es una resina vegetal fosilizada que tiene la característica de guardar en su interior testigos de vida vegetal y animal de eras prehistóricas, por lo que además de su belleza, tiene un valor científico en la paleobotánica, la paleoclimática y la geoquímica.³ Por ejemplo, en 2008, se reportó un nuevo compuesto orgánico hallado en un ámbar que se originó en la era cretácica, es decir, hace más de 60 millones de años;⁴ muy recientemente también se encontraron pelos de un mamífero que datan de hace más de cien millones de años.⁵ El periodo Jurásico abarca desde 210 hasta 145 millones de años antes del presente y le siguió el periodo Cretácico, entre 145 y 65 millones de años antes del presente, época

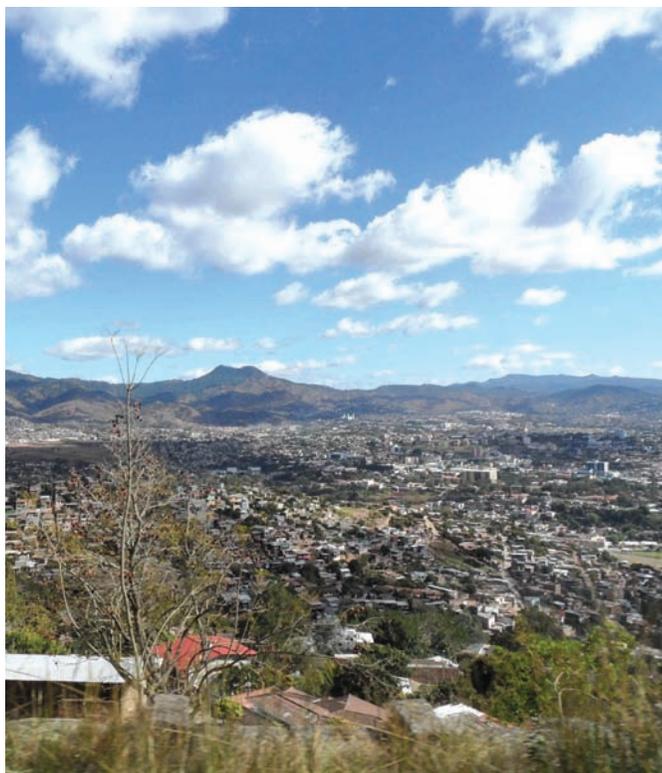
a la que pertenecen estas muestras y que coincide con el final de la era Mesozoica. Se supone que el impacto de un enorme meteorito en la península de Yucatán, que pudo provocar la extinción de los dinosaurios, marca el fin de la era Mesozoica. Por otro lado, el ámbar ha demostrado su utilidad para la ciencia de los materiales, pues ha permitido estudiar procesos de relajación entálpica que han tardado millones de años en desarrollarse.⁶⁻⁸

El ámbar permite estudiar procesos de relajación entálpica que desarrollarán a lo largo del tiempo

Desde el punto de vista estructural, el ámbar es un polímero amorfo que a temperatura ambiente se encuentra en estado vítreo, lo que hace verlo como un sólido translúcido de colores característicos. El ámbar se forma de manera natural a través



Figura 2. *a)* Ámbar rojo y amarillo en estado natural provenientes de Simojovel de Allende, Chiapas: 17°08'19" latitud norte, 92°43'00" latitud oeste. Colección particular (Fotografía de Eduardo Antonio Caballero Rodríguez); *b)* pendiente de ámbar rojo y pulsera con anillo de ámbar amarillo elaborados en Chiapa de Corzo, Chiapas. Colección particular (Fotografía de Eduardo Antonio Caballero Rodríguez); *c)* la historia del arte ha producido pocas obras tan ambiciosas y valiosas como la *Cámara de ámbar*, conocida en toda Europa como la octava maravilla del mundo y saqueada durante la ocupación de Leningrado, hoy San Petersburgo, Rusia, durante la segunda guerra mundial; *d)* reconstrucción actual de la *Cámara de ámbar* y *e)* Ámbar de cien millones de años de antigüedad que conserva el pelo de un mamífero prehistórico.⁵



Blanca Luz Pulido, 2011, *Vista de Tegucigalpa 2*.

de un proceso de fosilización de resinas provenientes de restos de árboles, como coníferas o angiospermas. Estas resinas consisten principalmente de una mezcla de compuestos terpenoides y en menor proporción de otras moléculas orgánicas. Si bien la estructura química específica de un tipo ámbar depende de la especie arbórea que exudó la resina, en general está constituido por macromoléculas denominadas genéricamente como poli(labdatrienos).³

Para estudiar con detalle la estructura molecular del ámbar se utilizan técnicas como la resonancia magnética nuclear de sólidos y la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Al comparar los resultados de ámbar de cinco diferentes regiones del mundo, estas técnicas han permitido observar un pico endotérmico en algunas muestras, incluyendo un ámbar colombiano y otro de la región del Báltico, en Europa Oriental.⁹ Originalmente este pico se atribuyó a la presencia de pequeños cristales formados a lo largo del tiempo. Mediante estudios recientes más detallados se ha confirmado la presencia de este pico característico, pero también se ha comprobado que corresponde a una relajación entálpica,¹⁰ es decir, el calor desprendido durante el proceso natural de relajación molecular del ámbar a lo largo de su historia lo recupera la muestra al calentarla como se muestra a continuación mediante experimentos de DSC.

Las transiciones térmicas en los polímeros, como la temperatura de fusión (T_m), la temperatura de transición vítrea (T_g) y

la temperatura de relajación entálpica, pueden estudiarse adecuadamente por medio de DSC. Con esta técnica se obtuvieron varios termogramas que han permitido mostrar el comportamiento de la entalpía en función de la temperatura, como se muestra en la figura 3. La gráfica 1 corresponde al primer calentamiento del ámbar virgen: se distingue un agudo pico endotérmico que comienza a 80 °C. Este pico se atribuye a la relajación entálpica del material. Su forma es parecida a la que presenta la temperatura de fusión, pero no puede asignarse a esta transición térmica puesto que la muestra es completamente amorfa y se encuentra químicamente entrecruzada. También se observa en la gráfica 1 una “cuenca” exotérmica, entre 110 y 170 °C, que actualmente se está analizando.

Las transiciones térmicas se estudian por medio de la calorimetría diferencial de barrido

Para verificar la aparición de la relajación entálpica en las mediciones anteriores, se realizaron otras pruebas bajo distintas condiciones de tratamiento térmico. La gráfica 2 corresponde a un segundo calentamiento de la misma muestra y revela solamente la transición vítrea a 125 °C. No se observa ningún pico endotérmico porque la relajación molecular que experimentó el ámbar a lo largo de su historia se perdió al calentar la muestra por arriba de su T_g durante el primer calentamiento. En principio, se necesitarían al menos miles de años a temperatura ambiente para poder obtener, con esta muestra,

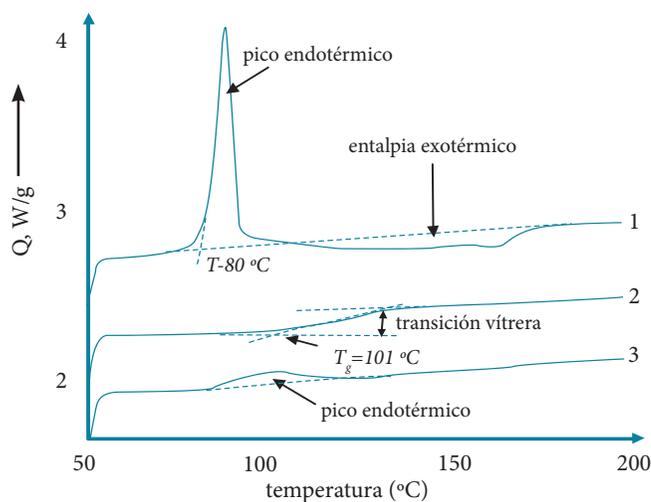


Figura 3. Termograma (Q vs. T) de un ámbar colombiano: 1) calentamiento del ámbar virgen, 2) segundo calentamiento y 3) tercer calentamiento después de recocer la muestra.



Blanca Luz Pulido, 2011, *Santa Lucía*.

un termograma como el que se presenta en la gráfica 1. Por otro lado, en esta nueva prueba no hay señales de la “cuenca” exotérmica, porque la muestra ya no contiene compuestos de bajo peso molecular susceptibles de evaporarse.

La gráfica 3 corresponde a un tercer calentamiento después de recocer la muestra durante más de dos días por debajo de la T_g para después enfriarla. Se observa solamente una “loma” endotérmica que empieza a 85 °C y que indica que el recocido induce una ligera relajación en las moléculas poliméricas. A través de este tratamiento el ámbar muestra en forma cualitativa, pero dramática, que la relajación molecular que experimentó de manera natural puede reducirse de millones de años a solamente horas, al menos de manera parcial, cuando se eleva la temperatura a un punto cercano a la T_g . Cabe mencionar que se obtuvo un nuevo termograma de la muestra después de almacenarla a temperatura ambiente durante más de un año y no mostró la más mínima señal de relajación molecular al volverla a calentar.

Estas pruebas confirman que el pico endotérmico que se observa en la gráfica 1 corresponde a la relajación molecular que experimentó la muestra virgen a lo largo de su historia. Podemos concluir entonces que el ámbar no sólo es capaz de conservar ciertas sustancias químicas y registrar formas de vida prehistórica, también revela la historia térmica que ha mantenido intacta en su interior y que data de hace millones de años. Además, estos estudios también confirman la hipótesis termodinámica de que un polímero amorfo en estado vítreo siempre tenderá a relajarse, aunque su temperatura se encuentre muy por debajo de su temperatura de transición vítrea.

Bibliografía

- ¹ J.M.G. Cowie, *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*, 2 ed., Reino Unido, Nelson Thornes, 1973, p 258.
- ² G.Strobl, *The Physics of Polymers*, 2 ed., Nueva York, Springer, 1997, p 237.
- ³ J.H. Langenheim, *Plant Resins Chemistry, Evolution, Ecology, and Ethnobotany*, Cambridge, Timber Press Portland & Cambridge, 2003, 140-195.
- ⁴ J. Jossang, H. Bel-Kassaoui, A. Jossang, M. Seuleiman, A. Nel, *The Journal of Organic Chemistry*, **73** (2008), 412-417.
- ⁵ R. Vullo, V. Girard, D. Azar, D. Néraudeau, *Naturwissenschaften*, **97** (7), 2010.
- ⁶ F. Hernández-Sánchez, J.M. Meseguer-Dueñas, J.L. Gómez Ribelles, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **72** (2003), 631-340.
- ⁷ G. Strobl, *The Physics of Polymers*, Nueva York, Springer, 1997, p. 237.
- ⁸ J.M.G. Cowie, *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*, Reino Unido, Nelson Thornes, 1973, p, 258.
- ⁹ A. Martínez-Richa, R. Vera-Graziano, A. Rivera, P. Joseph-Nathan, *Polymer*, **41** (2000), 743-750.
- ¹⁰ R. Vera Graziano, F. Hernández-Sánchez, *Journal of Applied Polymer Science*.



Blanca Luz Pulido, 2011, *Vista de Tegucigalpa 1*.

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 Tel. (55) 5622 4500 /Fax. (55) 5616 0754

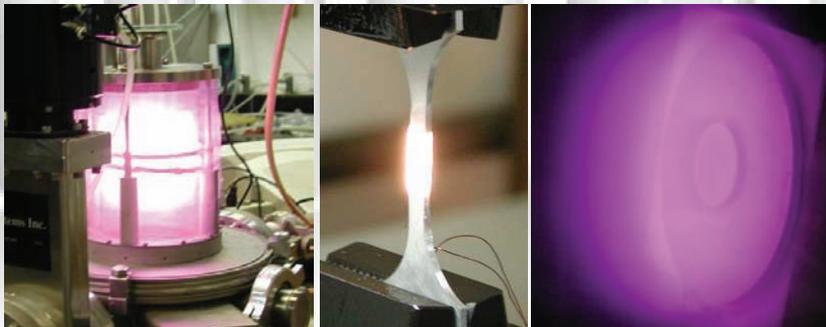
Vinculación: ialfonso@iim.unam.mx Tel. (55) 5622 4502



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



**INVESTIGACIÓN
INNOVACIÓN
DESARROLLO**

Haz de iones focalizado (FIB)

Omar Novelo Peralta,* Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

En años recientes el estudio de los nanomateriales ha sido de gran importancia en el desarrollo de nuevas tecnologías. El crecimiento en la aplicación de estos materiales ha puesto a prueba sus técnicas de caracterización, manipulación y fabricación. De esta manera, el desarrollo de nuevas técnicas y el mejoramiento de las ya existentes es de vital importancia. Debido a su versatilidad en la preparación, fabricación y caracterización de materiales, la técnica de haz de iones focalizado (FIB, por sus siglas en inglés, *focus ion beam*) se ha convertido en una herramienta importante para comprender las relaciones estructura-composición-procesamiento-propiedades.

Los sistemas FIB combinan capacidades de obtención de imágenes, similares a las de un microscopio electrónico de barrido (MEB), con una herramienta de maquinado muy precisa. La técnica FIB se desarrolló como resultado de la investigación sobre fuentes de iones líquido-metal (LMIS, por sus siglas en inglés, *liquid-metal ion source*) para su uso en el espacio, realizada por Krohn en 1961. El principio básico del FIB es producir un haz de alta energía de átomos ionizados de un elemento relativamente masivo. El haz de átomos ionizado se focaliza en

la muestra con la finalidad de atacarla o desbastarla, así como de obtener imágenes de la superficie.

Fuente de iones

En la LMIS utilizada en los sistemas FIB un depósito de átomos de metales pesados se calienta a una temperatura cercana a la de evaporación. Esto genera que el metal fluya a través de una resistencia de tungsteno (W) en forma de aguja, la cual tiene una punta con un radio de aproximadamente 2 a 5 μm . Los átomos del metal fluyen hasta el final de la aguja y se extraen por medio de un electrodo anular, concéntrico con la punta de la aguja y colocado cerca de la misma; este electrodo se conoce como extractor (figura 1). Por medio de una diferencia de potencial aplicado entre la punta de la aguja y la apertura, se crea un campo eléctrico del orden de 10^{10} V/m, que ocasiona que los iones energéticos en la región dejen la punta y se aceleren hacia el extractor. Los iones existen en una región donde el balance entre las fuerzas electrostáticas y de tensión superficial forma un cono de líquido-metal, conocido como cono de Taylor, cuyo ápice es de 5 nm de diámetro. La punta del cono es



Gustavo Pérez, piezas de cerámica.

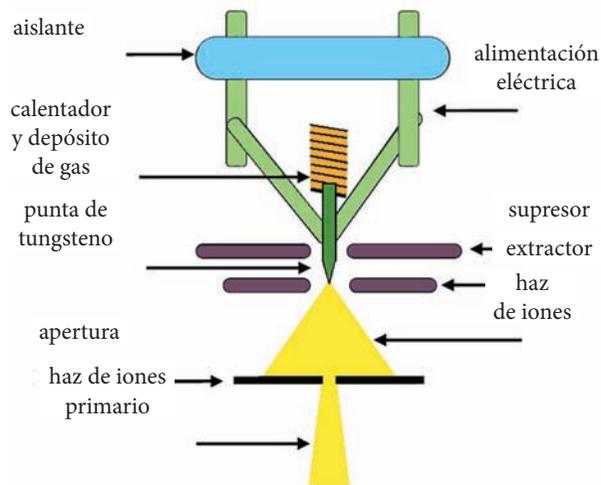


Figura 1. Diagrama de la sección transversal e imagen de una fuente de iones líquido-metal (LMIS) encontrado en sistemas FIB.

muy pequeña, por lo tanto, el voltaje de extracción de la apertura jala el metal que se encuentra en la punta de la aguja y lo ioniza por medio de un fenómeno complejo denominado evaporación de campo, que se genera al final del cono de Taylor para después ser acelerado por un potencial debajo de la columna de iones. La punta de la aguja de W se encuentra situada precisamente por debajo del extractor, que a su vez se coloca a un voltaje de -6 kV relativo a la fuente. La corriente emitida desde la punta se conoce como corriente de extracción y está regulada tanto por el extractor como por el supresor (figura 1). El supresor emplea una diferencia de potencial arriba de +2 kV, que trabaja a lo largo del extractor para mantener la corriente del haz constante. La corriente de extracción es de particular importancia para controlar la velocidad de ataque durante las operaciones de desbastado.

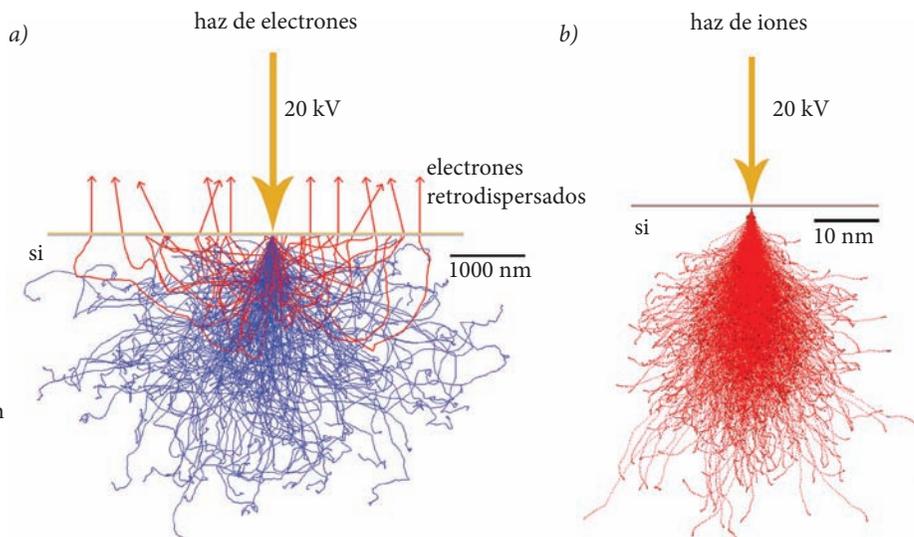
Actualmente, los sistemas FIB emplean fuentes de iones de Galio (Ga^+) debido a su bajo punto de fusión, lo que provoca que se encuentre en estado líquido durante la operación del

equipo. La baja temperatura de operación también minimiza la interdifusión con el filamento de W. La baja volatilidad del Ga a la temperatura de fusión conserva el metal de la fuente, lo que incrementa su tiempo de vida. La masa de los iones de Ga es suficiente para permitir la remoción de elementos pesados, pero no tan grande como para dañar la muestra de manera inmediata. Además, debido a su baja presión de vapor, el Ga puede emplearse en forma pura. Por otra parte, el Ga se distingue fácilmente de otros elementos, de tal forma que en caso de que ocurra una implantación de iones, el Ga no interferirá con el análisis de la muestra.

Iones versus electrones

De manera similar que en el MEB, en el FIB la información que se obtiene de la muestra depende de la interacción ión-materia. Esencialmente, los iones tienen más masa que los electrones, por lo que las colisiones entre el haz primario de iones y los átomos de la muestra producen alteraciones en la superficie

Figura 2. a) Simulación Monte Carlo de la trayectoria de los electrones en una muestra de Si al incidir con un voltaje de aceleración de 20 kV, b) simulación TRIM de la trayectoria de iones de Ga^+ en una muestra de Si al incidir con un voltaje de aceleración de 20 kV.



a distintos niveles, que dependen de las condiciones del haz. Debido al tamaño de los iones se incrementa la probabilidad de interacción con los átomos, causando una pérdida rápida de energía. Como resultado, se produce una ionización de átomos superficiales y un rompimiento de los enlaces atómicos entre estos átomos. Generalmente, durante este proceso se genera emisión de electrones secundarios (ES), así como un cambio en el estado químico del material.

A diferencia de los electrones, los iones no pueden ser desviados hacia atrás debido a su masa y, por lo tanto, no se genera retrodispersión (figura 2b). Por otra parte, la profundidad de penetración de los electrones es mayor que en los iones (figura 2a y tabla 1). Adicionalmente, los iones tienen más momento que los electrones gracias a su mayor masa. Este momento es transferido a los átomos de la superficie y provoca distorsiones en las posiciones atómicas por medio de un efecto de *sputtering*.^{*} Así, el haz de iones es capaz de remover átomos de la superficie del material de manera precisa y controlada. El haz de iones tiene mayor efecto sobre la muestra y provoca un calentamiento localizado y una remoción de átomos debajo del foco. Asimismo, se logra la implantación de iones en la superficie y es posible depositar átomos sobre la muestra.

Tabla 1. Comparación cuantitativa de los iones en el FIB y los electrones en el MEB		
	FIB	MEB
Partícula	Ga ⁺	Electrón
Carga	+1	-1
Tamaño	0.2 nm	0.00001 nm
Masa	1.2x10 ⁻²⁵ kg	9.1x10 ⁻³¹ kg
Velocidad a 30kV	2.8x10 ⁶ m/s	1.0x10 ⁸ m/s
Haz		
Tamaño	Orden de nm	Orden de nm
Energía	Hasta 30kV	Hasta 30kV
Corriente	pA - nA	pA - mA
Profundidad de Penetración		
Polímero a 30kV	60 nm	12000 nm
Hierro a 30kV	20 nm	1800 nm
Señal promedio de 10 partículas a 20kV		
Electrones secundarios	100–200	50–75
Electrones retrodispersados	0	30–50
Átomo (sustrato)	500	0
Iones secundarios	30	0
Rayos X	0	0.7



Gustavo Pérez, pieza de cerámica.

Aplicaciones

El FIB es una herramienta de gran versatilidad, con la cual es posible remover átomos superficiales, depositar materiales y obtener imágenes de la superficie de una muestra. Los electrones secundarios (ES), generados por la interacción entre los iones y la materia, son útiles para obtener imágenes de la topografía de la superficie. Las imágenes obtenidas con ES en el FIB, conocidas como imágenes IS (iones secundarios), son similares a las obtenidas en el MEB; sin embargo, poseen mayor información topográfica. El contraste material que se genera por diferencias en la química de la muestra es más significativo en las imágenes IS. Además, por medio de las imágenes IS, es posible obtener mayor información del tamaño de los granos y la orientación cristalográfica debido a la dependencia de la interacción ión–materia con la orientación del cristal (conocida como *channeling contrast*).

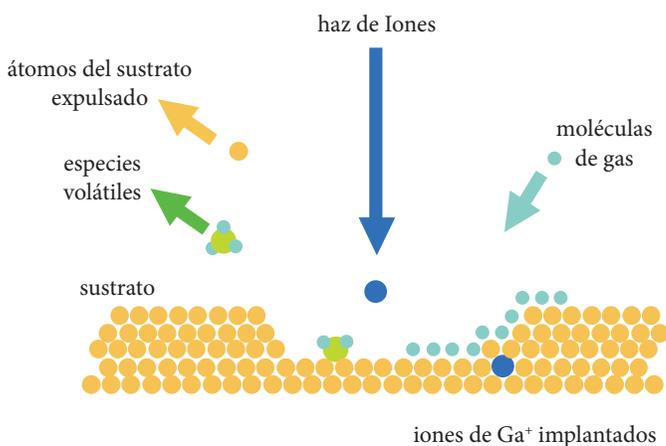


Figura 3. Diagrama del proceso de remoción de átomos al incidir un haz de iones sobre la muestra.

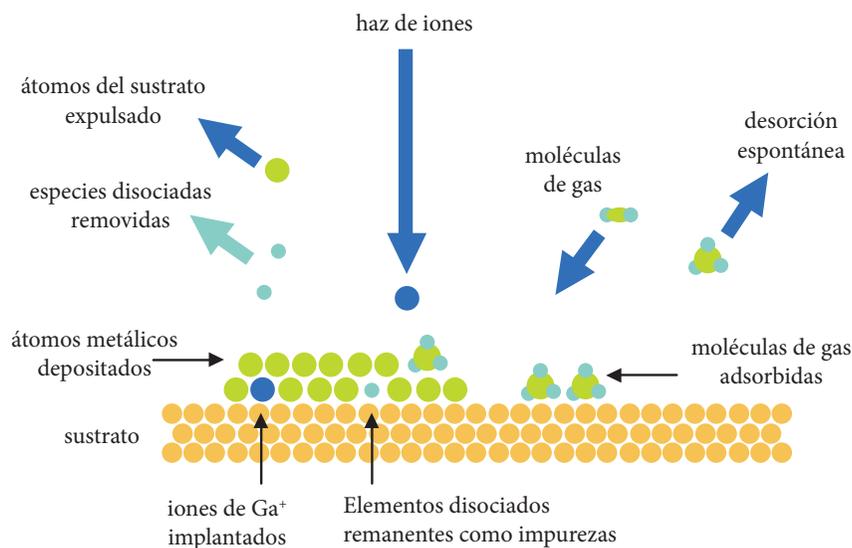


Figura 4. Diagrama del proceso de deposición de material empleando un haz de iones.

Por otra parte, la habilidad para modificar superficies es de fundamental importancia para la nanotecnología. Aunque existen muchos métodos para la modificación de las superficies en áreas muy grandes, las técnicas existentes para modificar muestras pequeñas o secciones de muestras son limitadas. El FIB permite depositar materiales como semiconductores, aislantes o materiales base carbono, y desbastar la superficie de la muestra de manera selectiva, por lo que ha sido clasificado como una herramienta de micromaquinado. El proceso de desbaste en el FIB (figura 3) está basado en la aplicación de gases que reaccionan con la superficie de la muestra para producir compuestos volátiles, que posteriormente se remueven por el sistema de vacío.

En la tabla 2 se lista la metodología involucrada en el proceso de desbaste y de depósito de material (figura 4) utilizando el

FIB. Ambos procesos (desbaste y depósito de materiales) se han empleado con el FIB para la modificación de circuitos, la formación de contactos en semiconductores, la fabricación de puntas para microscopios de fuerza atómica, la nanolitografía y la preparación de muestras para microscopía electrónica de transmisión (MET).

Recientemente, el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM adquirió un sistema FIB de la marca JEOL^{*} modelo JEM-9320FIB. El equipo cuenta con una fuente de iones de Ga, con un voltaje de aceleración de 5 kV-30 kV, corriente de aceleración de 30 nA y resolución de imagen de 6 nm (a 30 kV). Este equipo será sin duda de gran utilidad en la preparación de muestras para MEB y MET y una herramienta fundamental para las líneas de investigación que involucren el micromaquinado y la nanolitografía.

Tabla 2. Principales aplicaciones del FIB y los procesos involucrados en dichas aplicaciones		
	Proceso	Aplicación
Obtención de imágenes	<ul style="list-style-type: none"> • Generación de electrones secundarios mediante la colisión de los iones con los átomos superficiales. 	<ul style="list-style-type: none"> • Análisis topográfico de la superficie.
Desbaste superficial (figura 3)	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorción de moléculas de gas en el sustrato. • Interacción de las moléculas de gas con el sustrato. Formación de especies volátiles y no volátiles, • Evaporación de especies volátiles y <i>sputtering</i> de especies no volátiles. 	<ul style="list-style-type: none"> • Preparación de muestras. • Nanolitografía.
Depósito de material (figura 4)	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorción de moléculas precursoras en el sustrato. • Disociación de las moléculas de gas inducido por el haz de iones. • Depósito de átomos de material y remoción de ligantes orgánicos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Películas delgadas.

**Sputtering* es un proceso mediante el cual los átomos de un material sólido son expulsados de la superficie debido al bombardeo con partículas energéticas. Se emplea para el depósito de películas delgadas, ataque químico y técnicas analíticas.

Bibliografía

N. Yao, *Focused Ion Beam Systems. Basics and Applications*, Cambridge, Cambridge University Press, 2007.
www.jeol.com

*omarnovelo@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

Polímeros para la conducción y liberación de fármacos

El vulcanismo explosivo y el origen de las piedras de cantera

Materiales para combatir la contaminación del agua

Formación de aleaciones metálicas vítreas base Cu

Polimerización frontal

El ámbar: testigo prehistórico de relajación entálpica

Haz de iones focalizado (FIB)



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