



Materiales Avanzados

Instituto de Investigaciones en Materiales. UNAM

El azul maya, un antecesor de los materiales híbridos

Polimerización electroquímica

Tecnología MEMS: un pequeño mundo con grandes posibilidades

El conformado superplástico

Defectos puntuales: su formación, tipos de defectos y algunas propiedades

El espacio de Einstein y el cielo de Van Gogh





INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
EN MATERIALES

PUERTAS ABIERTAS

Viernes 1º de octubre de 2010
10:00 a 19:00 hrs

**Adéntrate en la Ciencia e Ingeniería
de Materiales**

¡¡Rally!!
¡Habrá premios!

¿Cómo llegar?

Paradas Pumabus:

- Facultad de Ciencias
- Posgrado de Ingeniería
- Circuito de la Inv. Cient.



Demostraciones

Visitas a Laboratorios

Sesión de Carteles

Ciencia y Tecnología
para impulsar tu Ciudad



Informes: www.iim.unam.mx
Coordinación de Formación de Recursos Humanos
cfrhiim@servidor.unam.mx
Tel. 5622-4720

100 UNAM
UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE MÉXICO
1910 - 2010

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. Una de las motivaciones principales para el estudio de los materiales y sus propiedades es facilitar el desarrollo de las actividades en nuestra vida diaria. El tipo de actividades para las cuales se requieren materiales especializados puede ser tan simple como ver la televisión, pero también se necesitan para tareas mucho más sofisticadas como orientar un satélite de comunicaciones. Las actividades artísticas han sido una gran motivación para el estudio de los materiales, pues desde épocas muy remotas se han mezclado distintos elementos con el fin de obtener texturas y colores llamativos. En muchos casos se busca asimismo obtener materiales que sean resistentes pero que a la vez puedan moldearse con facilidad; este es ciertamente el caso de los materiales metálicos, con los cuales se diseñan aleaciones para conformarlos de manera simple pero con una resistencia adecuada para una aplicación particular. En estos casos es indispensable conocer la estructura atómica de los materiales, pues imperfecciones en estas escalas pueden cambiar las propiedades físicas y químicas de un material.

Los artículos que se incluyen en este número muestran la importancia de estudiar los materiales a distintas escalas y desde distintas perspectivas. Se incluye también la reseña de un libro apasionante, no sólo porque lo escriben un físico y un psicólogo, sino también por los cuestionamientos que plantea sobre la realidad científica y la creación artística.

Finalmente, aprovechamos para darles las gracias a Roberto Escudero y a Pedro Bosch, quienes han realizado una destacada e importante labor durante su participación en el comité editorial de la revista.

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 siguiendo el siguiente formato:

Para revistas

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

Para libros

- Inicial del nombre y apellido de los autores, *Título del libro*, 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



CONTENIDO



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: Jeanette Vázquez, Martha E. García
Ilustraciones: Rodrigo Ramírez Sánchez

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

ISSN 1665-7071

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

Agradecemos a la Galería de la Universidad Autónoma Metropolitana y a los artistas plásticos cuyas obras se reproducen en estas páginas su valiosa colaboración. Damos las gracias también a la Galería de Arte Mexicano.

Impreso en México

- 1 Presentación
- 2 Instrucciones para los autores
- 4 Noticias
- 7 El espacio de Einstein y el cielo de Van Gogh
Ana Martínez Vázquez
- 9 El azul maya, un antecesor de los materiales híbridos
Antonio Doménech- Carbó
- 16 El conformado superplástico
Gabriel Torres Villaseñor
- 25 Defectos puntuales: su formación, tipos de defectos y algunas propiedades
Luis M. Palacios-Romero y Heriberto Pfeiffer Perea
- 34 Polimerización electroquímica
Juan Manuel Reyna González y Ernesto Rivera
- 41 Tecnología MEMS: un pequeño mundo con grandes posibilidades
Laura A. Oropeza Ramos y Mathieu Hautefeuille



Aleaciones metálicas complejas

Las aleaciones metálicas complejas combinan dos o más metales en celdas unitarias que pueden contener varios miles de átomos. A temperaturas moderadamente altas, estas aleaciones presentan una plasticidad elevada cuyo origen sigue siendo objeto de investigación. Mediante estudios de microscopía electrónica de alta resolución, se ha demostrado recientemente que la plasticidad de las aleaciones metálicas complejas no se genera a través del movimiento lineal de dislocaciones, sino por medio de “brincos” atómicos colectivos. La clave de este estudio fue la identificación de metadislocaciones en este tipo de aleaciones, que son defectos enormes en la red atómica que se generan de la misma manera que una dislocación, excepto que su tamaño es mucho más grande. La deformación se logra gracias a deflexiones locales de enlaces atómicos que se propagan progresivamente a través de la red bajo esfuerzos. La observación de los mecanismos involucrados en este tipo de deformaciones ha sido posible gracias a las técnicas modernas de microscopía



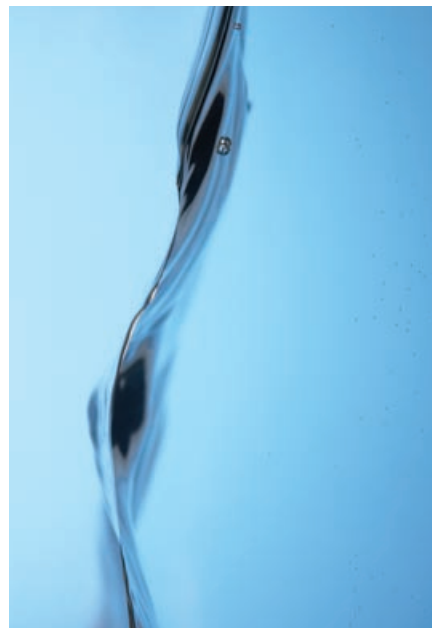
electrónica y estos resultados pueden transformarse en una herramienta eficiente para modelar propiedades mecánicas de sólidos complejos. Esto a su vez podría ser de gran utilidad para entender sistemas complejos como los vidrios metálicos o materiales nanocristalinos. *Nature Materials*, abril 2010.

Luz láser oscura

Debido a sus características, es difícil no ver un haz de luz láser; sin embargo, investigadores de la Universidad de Colorado han desarrollado un láser nuevo cuya característica más notable es su oscuridad. Este láser es una versión modificada de los diodos láser de puntos cuánticos y se basa en el empleo de materiales absorbentes en los espejos del resonador óptico. Normalmente, un sistema láser amplifica la luz mediante dos espejos que reflejan la luz entre ellos. En este caso, el material absorbente se deposita en uno de los espejos y esto genera un “parpadeo” extremadamente rápido en la emisión del láser a una frecuencia predecible. El encendido y apagado del láser genera pulsos de luz denominados “pulsos oscuros”, que verifican las teorías sobre la emisión láser y podrían ser de gran utilidad para codificar información en sistemas de comunicaciones de fibra óptica. *Nature*, junio 2010.

Toques de grafeno

Desde hace algún tiempo se ha especulado que una pantalla táctil con electrodos transparentes hechos de grafeno (monocapas de átomos de carbón) podría ser más delgada, más barata y más duradera que aquellas desarrolladas con base en óxido de indio y estaño. Hasta la fecha, el impedimento para desarrollar este tipo de pantallas ha sido la dificultad para fabricar películas transparentes con estos materiales de manera eficiente y a gran escala. En la Universidad



de Sungkyunkwan, Corea del Sur, se ha demostrado recientemente la posibilidad de fabricar este tipo de películas utilizando procesos industriales de manufactura escalables. Además, las películas pueden incorporarse fácilmente en las pantallas táctiles. Con este proceso es posible fabricar películas de grafeno de más de 70 cm al depositar átomos de carbón sobre cobre y removerlos posteriormente. *Nature*, junio 2010.

Defectos en cristales líquidos

Los cristales líquidos se han convertido en materiales de uso común en aparatos como las televisiones planas, pantallas de computadoras y pantallas interactivas en dispositivos móviles. Recientemente se ha demostrado que es posible manipular, por medio de luz láser, el orden molecular de manera local en los cristales líquidos. El empleo de luz láser para irradiar cristales líquidos ha permitido formar cuasi-partículas confinadas en el líquido con geometrías toroidales. Al exponer una película de cristal líquido homogéneo a un haz láser de Laguerre-

Gaussiano enfocado con vorticidad, cuya polarización asemeja un sacacorchos, se genera una orientación compleja de moléculas en un volumen de tamaño micrométrico. En este punto, el cristal líquido deja de ser forzado a alinearse perpendicularmente a la superficie y permite generar distintas estructuras de alta estabilidad. Esta capacidad de alinear estructuras moleculares dentro del cristal líquido ha hecho suponer que la anisotropía óptica inducida de esta forma podría ser la base de nuevos switches ópticos controlados por luz o bien podría ser el bloque constructor para displays de alta resolución. Se ha propuesto también el uso de estas propiedades para fabricar estructuras con bandas fotónicas prohibidas que puedan sintonizarse mediante radiación láser. *Nature Materials*, febrero 2010.

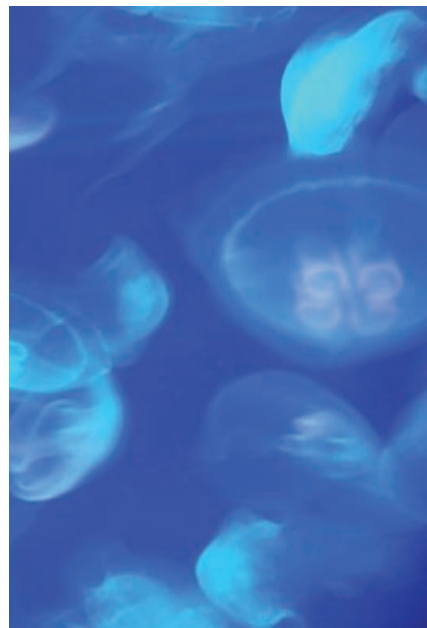
Ondas térmicas en nanotubos de carbón

Los nanotubos de carbón funcionan de manera muy eficiente como guías para electrones y fotones al permitir flujos extremadamente rápidos de electrones en distancias micrométricas y una conductividad térmica diez veces

más grande que la del cobre. Se ha demostrado que los nanotubos de carbón de paredes múltiples pueden guiar ondas térmicas generadas por una reacción química durante la combustión de TNA, un explosivo de uso común en aplicaciones militares. La velocidad de reacción de los nanotubos recubiertos de TNA es diez mil veces más grande que la que se ha registrado en este explosivo en bulto. Se ha demostrado también que las ondas producidas por la combustión excitan térmicamente a los electrones y los empujan longitudinalmente a lo largo del nanotubo. Esto genera un pulso de electrones excitados térmicamente que puede colectarse como energía eléctrica. Además de resultar de interés para desarrollar baterías, este tipo de propiedades puede encontrar aplicación en el desarrollo de máquinas de combustión miniaturizadas útiles para mantener el posicionamiento adecuado de arreglos de microsátélites. *Nature Materials*, mayo 2010.

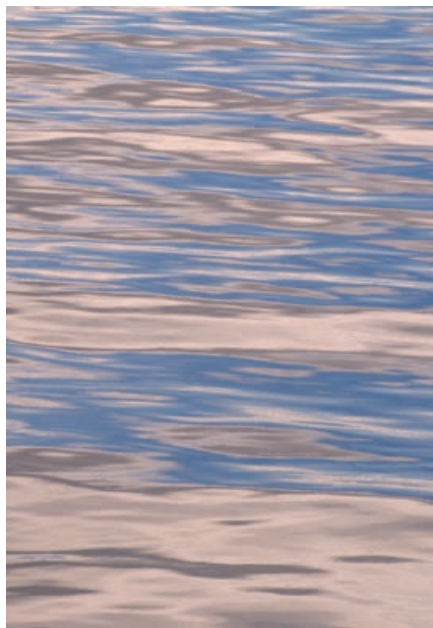
Formación de geles mediante flujo elongacional

El estudio de las moléculas surfactantes se intensificó a partir de la década de 1950, cuando se estableció que éstas eran el ingrediente activo de los jabones. Desde entonces, el interés fundamental en estas moléculas se ha incrementado debido a su amplio uso en detergentes, productos de cuidado personal, farmacéuticos y recuperación de petróleo. A pesar de todas las características que se conocen de este tipo de moléculas, nunca dejan de presentar propiedades sorprendentes; por ejemplo, se ha descubierto un nuevo mecanismo para la formación de geles irreversibles inducidos por flujo en sistemas surfactantes. Este descubrimiento no sólo cuestiona el entendimiento convencional sobre la formación y estabilidad de fases surfactantes, sino que también



puede tener implicaciones en varias aplicaciones. Las moléculas surfactantes están compuestas de secciones hidrofílicas e hidrofóbicas y, cuando están en agua, tienden a agregarse de manera espontánea para formar miscelas, caracterizadas por secciones hidrofóbicas amontonadas. Las miscelas no son estructuras permanentes y sus moléculas constituyentes están constantemente brincando entre las miscelas y el líquido que hay alrededor. Se sabe muy bien que el flujo puede alterar la estructura de las fases surfactantes, pero hasta ahora todos los cambios estructurales eran reversibles y se perdían cuando el flujo cesaba. Los reportes recientes de formación permanente de geles se basan en el flujo de surfactantes a través de canales microfluídicos con esferas de vidrio empaquetadas de manera aleatoria. En cada una de las constricciones entre las esferas, la solución de surfactantes se somete a esfuerzos miles de veces más grandes que los alcanzados bajo otras condiciones de flujo. Este tipo de flujo causa la formación de un gel que permanece estable hasta varios meses. *Nature Materials*, mayo 2010.





Bocinas acuáticas

Científicos de la Universidad de Texas han demostrado que las hojas delgadas de nanotubos de carbón pueden generar sonido bajo el agua con eficiencias cien veces mayores que las predicciones teóricas. Estas hojas pueden producir sonido en el aire al aplicarles corriente eléctrica, calentándose y creando ondas de presión en la vecindad. Cuando estos dispositivos se sumergen en agua, se forma una pequeña película de aire que rodea la hoja hidrofóbica, lo que produce una barrera contra el líquido: esto aumenta la vibración acústica y evita que el agua degrade los nanotubos. *Nature*, junio 2010.

Nanotribología

A pesar de la importancia práctica y fundamental de la fricción, muchos de los aspectos importantes sobre la dinámica de este fenómeno no se entienden correctamente. El reto principal es la complejidad de los procesos fuera de equilibrio que ocurren en una situación tribológica, los cuales incluyen el desprendimiento y readhesión de varios

contactos microscópicos entre las superficies en movimiento relativo. El desarrollo de nuevos métodos de visualización en tiempo real de un área neta de contacto a lo largo de la interfaz ha permitido un progreso significativo en el entendimiento de la relación entre la dinámica de los contactos individuales y el movimiento de fricción macroscópico. Estos métodos han permitido obtener algunas conclusiones clave sobre los mecanismos de transición entre la fricción estática y la cinética: inicialmente, el deslizamiento es precedido por una secuencia discreta de precursores o asperidades muy similares a pequeñas fracturas; la transición se rige por la interacción entre tres tipos de frentes (sub-Rayleigh, intersónico y frentes lentos); una secuencia de eventos precursores genera distribuciones espaciales de contactos altamente no homogéneos antes de que ocurra el deslizamiento. El comportamiento colectivo del ensamble de las asperidades que componen la interfaz de fricción determinan el mecanismo de transición de fricción estática a dinámica. Estas conclusiones han generado también nuevas preguntas que siguen estimulando estudios sobre fricción. *Nature Materials*, enero 2010.

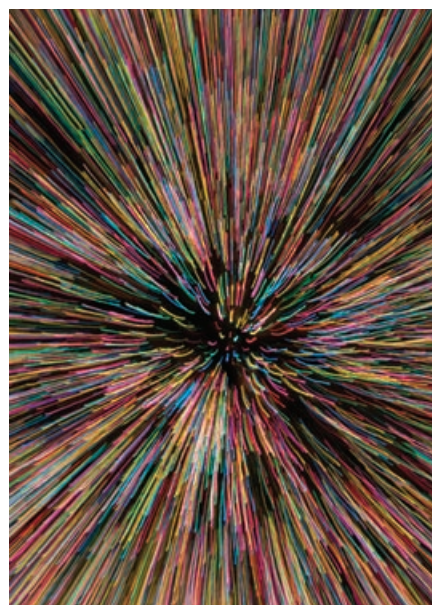
Luz orgánica

Los transistores emisores de luz hechos a partir de materiales orgánicos podrían convertirse en la base tecnológica para la nueva generación de displays de bajo costo. Científicos de la Agencia Nacional de Investigación Italiana, con sede en Boloña, han logrado fabricar un transistor orgánico emisor de luz (OLET, por sus siglas en inglés) cuya eficiencia de conversión de energía eléctrica a luz es cien veces mayor que la de un diodo orgánico (OLED). Los OLED constituyen la tecnología más novedosa para desarrollar displays ligeros y delgados, y se cree que los OLET cambiarán drásticamente

el desarrollo de este tipo de pantallas. Un OLET consiste de una matriz luminiscente empacada entre dos capas semiconductoras apiladas sobre un sustrato. La arquitectura de estas capas reduce o previene dos problemas comúnmente encontrados en OLED: la pérdida de fotones y la extinción de excitones. Estas dos partículas son las responsables de la emisión de luz en este tipo de dispositivos y su eliminación en este nuevo tipo de estructuras ha contribuido considerablemente al aumento de eficiencia para la generación de luz. *Nature*, mayo 2010.

Transistores de proteínas

Científicos de la Universidad de California, Merced, han demostrado la operación de un transistor de nanotubos de carbón que puede controlarse a través de un complejo de proteínas alimentado por una fuente de energía celular conocida como ATP. El transistor utiliza un nanotubo de carbón recubierto de una bicapa lipídica para puentear dos electrodos metálicos. En la bicapa se encuentra embebida la fuente de energía (ATP), comúnmente encontrada en células y que sirve como mediador para el intercambio



de iones de sodio y potasio a través de membranas celulares. La parte central del nanotubo de carbón se encuentra expuesta a una solución de ATP; cuando el dispositivo se enciende, la fuente de energía bombea iones a través de la membrana lipídica cambiando la conductancia del nanotubo de carbón e incrementando 40 por ciento la salida de corriente del transistor. Se piensa que este tipo de dispositivos será de gran utilidad para desarrollar dispositivos nanoelectrónicos biológicos. *Nature*, mayo 2010.

Tejido transparente

La microscopía de fluorescencia se ha convertido en una herramienta indispensable para los biólogos celulares. A pesar de su gran utilidad, la

luz utilizada para penetrar las muestras se esparce por los tejidos y esto complica el desarrollo de sistemas que puedan obtener imágenes debajo de los tejidos superficiales. En la Universidad de Zurich se ha desarrollado un tipo de microscopía de fluorescencia que permite observar estas zonas escondidas. Mediante ajustes de la luz irradiada sobre el tejido, se ha logrado generar interferencia constructiva entre estas ondas y la luz esparcida por el tejido. Como resultado, se obtuvo un haz de luz altamente enfocado con el que fue posible detectar esferas fluorescentes contenidas debajo de una capa esparsora de luz de óxido de zinc. La resolución de estas observaciones fue la misma que la obtenida con un microscopio de fluorescencia convencional. *Nature*, mayo 2010.



El espacio de Einstein y el cielo de Van Gogh

Ana Martínez Vázquez

“El espacio de Einstein no está más cerca de la realidad que el cielo de Van Gogh. La gloria de la ciencia no estriba en una verdad más absoluta que la verdad de Bach o Tolstoi sino que está en el acto de la creación misma. Con sus descubrimientos, el hombre de ciencia impone su propio orden al caos, así como el compositor o el pintor impone el suyo: un orden que siempre se refiere a aspectos limitados de la realidad y se basa en el marco de referencias del observador, marco que difiere de un periodo a otro, así como un desnudo de Rembrandt difiere de un desnudo de Manet.”

Con esta cita de Arthur Koestler dos autores, un físico y un psicólogo, comienzan el primer capítulo de un interesante libro que no deja de cuestionarnos a lo largo de sus casi trescientas páginas sobre la veracidad de lo que hoy reconocemos como “científicamente comprobado”. Plantean diversas ideas que invitan a la discusión. Afirman que en la ciencia moderna no existe una descripción correcta, inmutable y definitiva de la realidad, al igual que en el arte no existen las formas perfectas. A lo largo del texto nos llevan por diversos caminos: se pasa de la búsqueda de la verdad científica a través de las leyes de la física más robustas, hablando de Einstein y Heisenberg, hasta llegar a los dominios

de las ciencias sociales y alcanzar los mundos del color de Newton y Goethe como ejemplos de dos imperios de la realidad. Siempre caminando en dos universos paralelos, el de la ciencia y el del arte, nos llevan por las explicaciones más duras de los principios de la ciencia y nos hacen ver que el conocimiento no es inmutable, para terminar diciéndonos que el artista lo que logra es hacernos visibles las cosas.

Con citas de Gombrich como la siguiente, “lo que el pintor escudriña es, no la naturaleza del mundo físico, sino la naturaleza de nuestras reacciones ante el”, nos enfrenta con definiciones y situaciones que dan para pensar. ¿Es la ciencia un acto de creación como lo es el arte? ¿Acaso el científico, como el artista, sólo nos muestra sus propias reacciones ante el mundo que lo rodea, o a diferencia de lo que pasa en el arte en el trabajo científico sí hay resultados que no dependen de los ojos que lo miran? Ambos, el científico y el artista, quieren conocer la realidad y jugar con ella. De eso se trata este libro, en el cual un psicólogo experimental y un físico de la Universidad de Yale nos llevan a dar un paso más allá de la realidad física. Sólo por ver cómo un humanista se pone de acuerdo para plantear ideas comunes con un físico, el libro merece la pena leerse.

Lawrence LeShan y Henry Margenau, *El espacio de Einstein y el cielo de Van Gogh*, Editorial Gedisa, Barcelona, 1982.

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

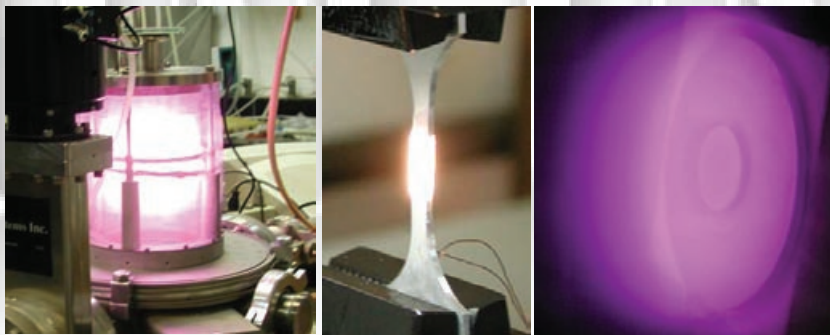
Vinculación: ialfonso@iim.unam.mx Tel. (55) 5622 4502



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**

El azul maya, un antecesor de los materiales híbridos

Antonio Doménech-Carbó,* Departamento de Química-Analítica, Universidad de Valencia.

Resumen

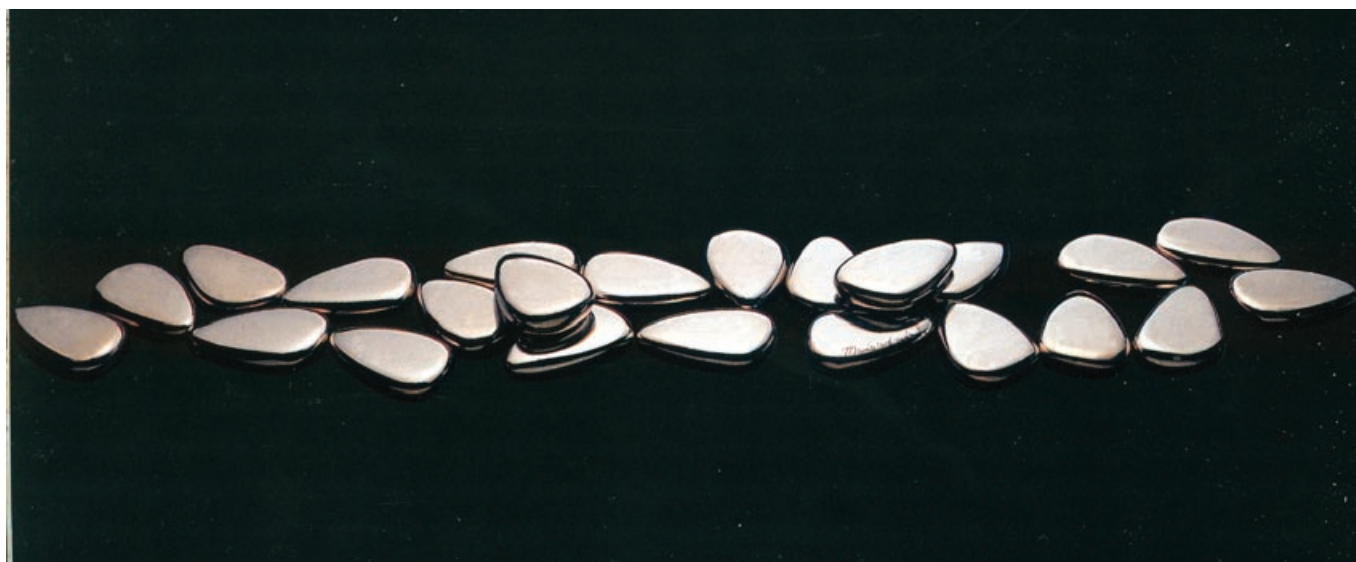
El azul maya es un material nanoestructurado utilizado como pigmento pictórico por diferentes civilizaciones mesoamericanas en la época precolombina. Se trata de un híbrido orgánico-inorgánico cuya estructura permanece todavía sin elucidar completamente, por lo que constituye un desafío para la investigación actual.

Introducción histórica

La cultura maya es, sin duda, una de las que ha atraído mayor atención para la investigación histórica y arqueológica a lo largo del último siglo. El descubrimiento de las antiguas ciudades mayas en Yucatán y Campeche (figura 1) y de las extraordinarias piezas estructurales y decorativas existentes en ellas (figura 2) se encuentra entre los grandes hitos arqueohistóricos del siglo XX. Entre otros elementos de esta cultura, el azul maya, un pigmento de gran valor simbólico utilizado por los mayas y otras culturas en el área mesoamericana, ha suscitado una considerable atención. La historia moderna del azul maya comienza con el redescubrimiento que hizo Merwin de este pigmento en el yaci-

miento arqueológico de Chichén Itzá en 1931.¹ El nombre de azul maya, que Gettens le atribuyera provisionalmente,² hizo fortuna prontamente y desde los años cuarenta del siglo pasado se utiliza para designar este curioso material.

El azul maya unía a su peculiar brillo y variedad cromática, con diferentes tonalidades azules y verdeazuladas, una sorprendente estabilidad al ataque por ácidos y álcalis, disolventes orgánicos y una gran resistencia al biodeterioro que hicieron pensar que se trataba de un mineral de composición incierta.³ Ya en los años sesenta, Shepard⁴ sugirió que podría tratarse de un material resultante de la asociación de un pigmento orgánico y un mineral, mientras Gettens⁵ reconocía mediante difracción de rayos X la presencia de paligorskita (o atapulgita) en el azul maya y Van Olphen⁶ conseguía preparar análogos sintéticos a partir de índigo y paligorskita o sepiolita, ambos silicatos fibrosos con características estructurales semejantes. Paralelamente, Arnold⁷ identificaba diferentes yacimientos históricos de palygorskita en Yucatán. Se trata de una arcilla blanca, denominada *Sak lu'um*, utilizada por los antiguos mayas en alfarería pero también con fines medicinales.⁸



María José Lavín, 2004, *Piedras*, bronce niquelado (detalle).



Figura 1. La Estructura I de Dzibilnocac (Campeche, México; periodo Clásico tardío). Fotografía: María Luisa Vázquez de Agredos Pascual.

Figura 2. Imagen de uno de los relieves policromos en la Casa C de Palenque (Chiapas, México; periodo Clásico tardío). Fotografía: María Luisa Vázquez de Agredos Pascual.



Por su parte el índigo es un pigmento natural azul utilizado en diferentes civilizaciones y que en Mesoamérica se obtenía a partir de un grupo de plantas genéricamente denominadas por los mayas *añil* o *xiuhquilitl* (en náhuatl), siendo la principal especie la *Indigofera suffruticosa*. Algunas fuentes documentales⁹ han permitido reconstruir los procedimientos de preparación del pigmento a partir del material vegetal pero, desafortunadamente, no existe ningún testimonio que describa la preparación del azul maya.¹⁰ La preparación de especímenes sintéticos a partir

Ningún testimonio describe cómo preparar el azul maya

de índigo y paligorskita o sepiolita muestra que es posible obtener productos análogos al azul maya tanto por vía seca, al triturar índigo y el mineral, o por vía húmeda, a partir de suspensiones de la arcilla y de índigo (o de maceraciones de hojas de las especies vegetales apropiadas), siempre que el producto final se someta a un proceso de calentamiento a una temperatura entre 120 y 180 °C.^{6,10-14} Este proceso de calentamiento ha dejado su impronta en los cristales de paligorskita que, en las muestras de azul maya, presentan una textura corrugada y nanoporos más o menos uniformemente distribuidos (figura 3), resultado todo ello de la evacuación de agua zeolítica durante el proceso de calentamiento.^{15,16}

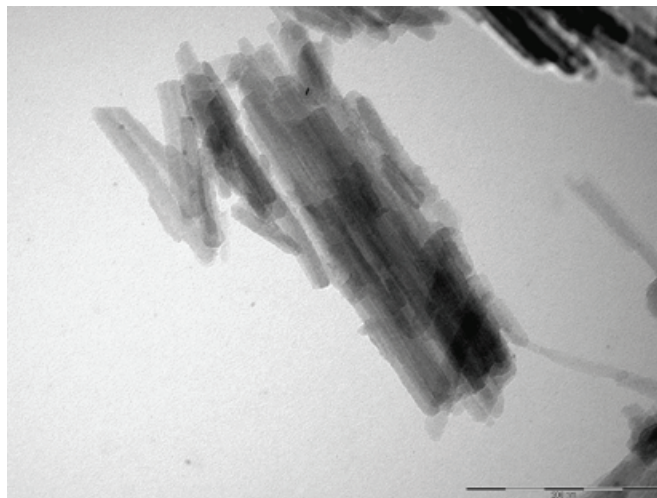
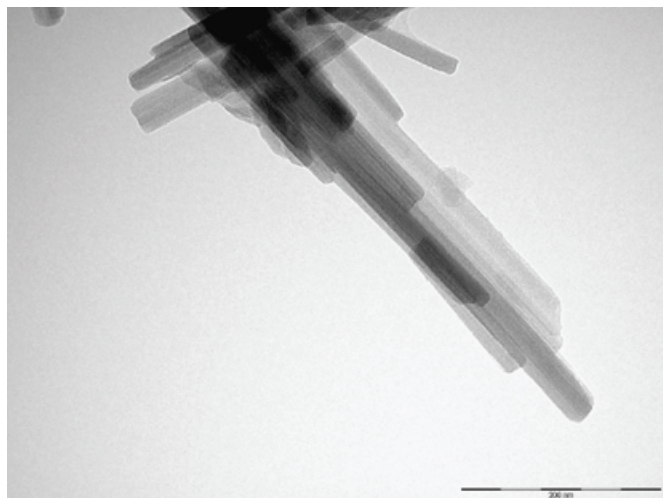


Figura 3. a) Imágenes de TEM de cristales de palygorskita y b) de cristales de dicho mineral en una muestra sintética tipo azul maya sometida a calentamiento a 150 °C durante 24 horas. La textura corrugada de la superficie es característica del tratamiento térmico y va acompañada de nanoporos asociados a la evacuación del agua zeolítica durante el proceso de calentamiento.

La ausencia de documentación histórica relativa a la producción del pigmento ha contribuido a que, aunque a partir de los años ochenta se generalizase la idea de una composición híbrida para el azul maya, la naturaleza de la asociación entre el índigo y la palygorskita, la localización de las moléculas orgánicas en la matriz inorgánica y el origen de las singulares propiedades cromáticas y sorprendente estabilidad química del azul maya hayan sido, y continúan siéndolo actualmente, objeto de debate en la comunidad científica.



María José Lavín, 2004, *Mar de asfalto*, encausto/tabla, 60 × 200 cm (detalle).

Sobre el color y la constitución del azul maya

La palygorskita es un aluminosilicato fibroso cuya composición ideal es $\text{Si}_8(\text{Mg}_2\text{Al}_2)\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y cuya estructura puede describirse en términos de un agrupamiento de unidades tetraédricas y octaédricas que definen canales de dimensiones 6.4 x 3.7 Å. Los iones Mg^{2+} y Al^{3+} adoptan una coordinación octaédrica en la que participan algunas moléculas de agua (denominada estructural), que acompañan a las moléculas de agua zeolítica en los canales (figura 4). El tamaño estimado para las moléculas de índigo, esquematizado en la figura 5, 4.8 x 12 Å, haría teóricamente posible la entrada de dichas moléculas en los canales de palygorskita, lo que justificaría en una primera aproximación la resistencia al ataque químico.¹¹

Esta posibilidad ha sido objeto de discusión desde hace mucho; así, Shepard⁴ supondría que las moléculas orgánicas ocuparían los canales del mineral, mientras para Van Olphen el índigo se encontraría adsorbido en el exterior de los cristales de palygorskita.⁶ Utilizando uno u otro modelo de anclaje del componente orgánico sobre la matriz inorgánica, la tonalidad verdosa del azul maya podría explicarse como resultado del desplazamiento de las bandas de absorción del índigo (que tanto en estado sólido como en disolventes orgánicos posee una intensa coloración azul) como resultado de la alteración de su estructura electrónica al establecer enlaces químicos con la palygorskita.

En 1996, José Yacamán *et al.*¹⁷ propondrían una llamativa hipótesis en relación con el color y el brillo del azul maya, asociada al descubrimiento de nanopartículas de hierro metálico y de óxido de hierro encapsuladas en una matriz amorfa en una muestra de azul maya. La dispersión luminosa de tipo Mie producida por dichas nanopartículas podría explicar las caracte-

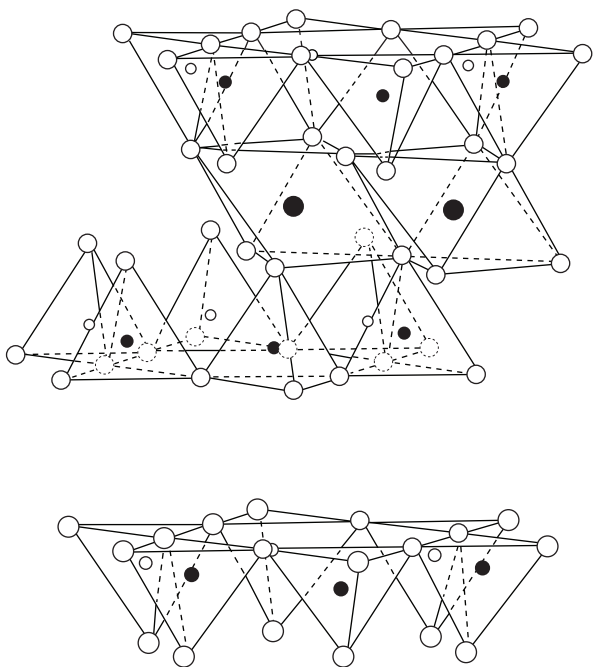


Figura 4. Diagrama estructural representativo de filosilicatos como paligorskita y sepiolita.

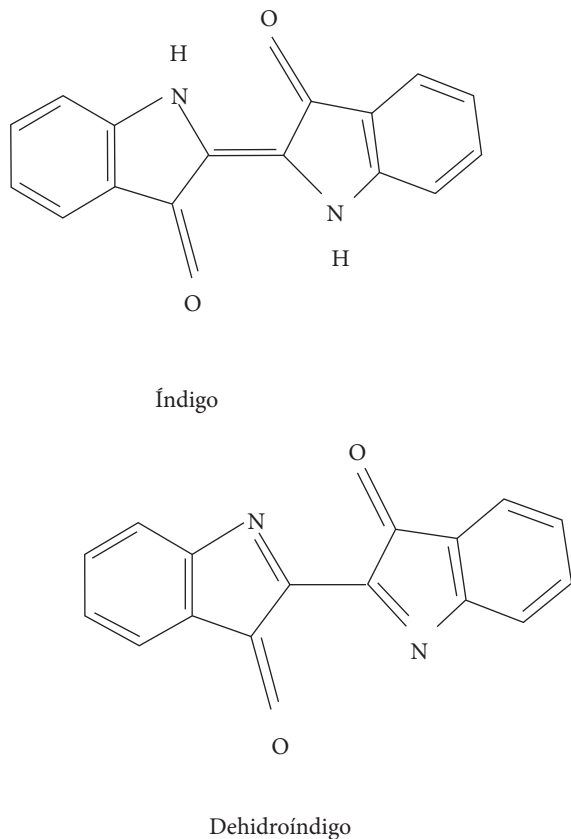


Figura 5. Representación estructural de las moléculas de índigo y dehidroíndigo.

rísticas cromáticas del pigmento. Estudios posteriores de estos autores reiteraron la presencia de nanopartículas férricas,¹⁸ resultado que, sin embargo, no ha podido ser reproducido por otros autores.^{19,20}

En este contexto, Doménech *et al.*¹⁵ introdujeron un nuevo elemento en el problema del azul maya: la presencia de otro componente orgánico, el dehidroíndigo, que resultaría de la oxidación del índigo anclado en la paligorskita. La presencia de dehidroíndigo (véase diagrama estructural en la figura 4) venía sugerida por la electroquímica de estado sólido de las muestras de azul maya y estaría avalada por datos de espectroscopías visible-ultravioleta, infrarroja y de resonancia magnética nuclear. La presencia de índigo y dehidroíndigo en diferentes proporciones permitiría una justificación de la variabilidad cromática del azul maya y concuerda cualitativamente con las propiedades espectrales registradas. Como puede apreciarse en la figura 6, el espectro visible del azul maya puede obtenerse como resultado de la superposición de los espectros de índigo y dehidroíndigo en disolución (incorporando ligeros desplazamientos espectrales asociados a la interacción con la paligorskita).

El azul maya es un material nanoestructurado y polifuncional

Paralelamente, se ha venido debatiendo en torno a las características del tipo de enlace entre las moléculas de índigo y la matriz aluminosilíceas y sobre la localización de las moléculas de índigo. En este primer aspecto se han señalado la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos carbonilo del índigo y las unidades silanol de la paligorskita,¹² la formación de puentes de hidrógeno de dichos grupos carbonilo (y eventualmente de los grupos N-H) con las moléculas de agua estructural del mineral,¹³ así como la interacción directa entre las moléculas de índigo y los cationes Mg^{2+} y Al^{3+} sin mediación de agua estructural.²¹ En cuanto a la localización de las moléculas de índigo, sin agotar todas las posibilidades propuestas, señalemos, junto a la adsorción externa y la localización en los canales, la posibilidad de una localización en las entradas de los mismos.^{12,19} A la vista de los datos actualmente existentes, parece razonable considerar el azul maya como un material nanoestructurado polifuncional, en el que moléculas de índigo y dehidroíndigo podrían ocupar diferentes posiciones (adoptando diferentes entornos de coordinación), lo que permitiría hablar de diferentes isómeros topológicos.^{22,23}

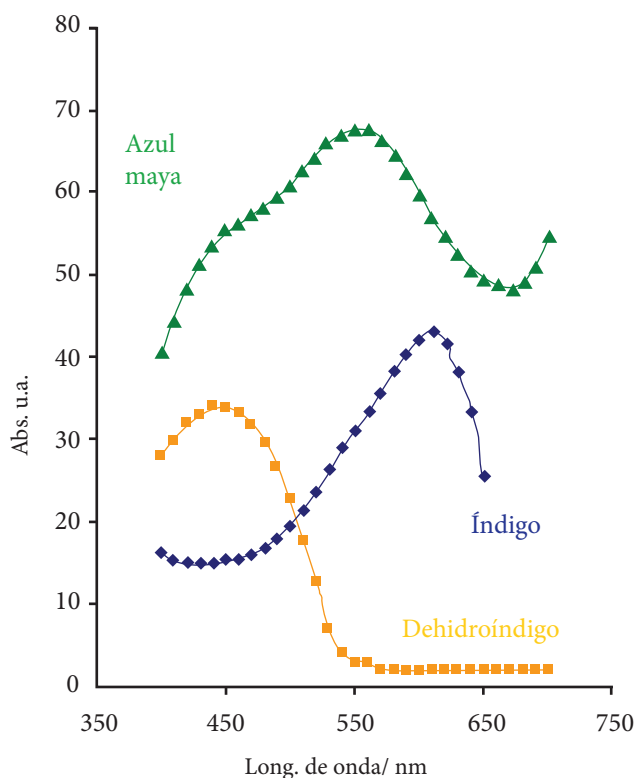


Figura 6. Espectros en la región visible de disoluciones etanólicas de índigo y dehidroíndigo comparados con el espectro de una muestra de azul maya procedente de Mayapán (Campeche, periodo Posclásico). Los espectros se muestran verticalmente desplazados por claridad.

En cualquier caso, cabe destacar el interés que ofrece el estudio del azul maya desde el punto de vista de la actual ciencia de los materiales. No debe olvidarse que el azul maya puede considerarse como un miembro de una amplia familia de compuestos híbridos orgánico-inorgánicos con una variada serie de aplicaciones.²⁴

Implicaciones etnohistóricas

Los estudios sobre la estructura del azul maya han ido acompañados de avances en la comprensión del significado etnohistórico del pigmento. Así, se ha caracterizado recientemente¹⁵ la presencia de azul maya en la fachada policromada de la Subestructura IIC en Calakmul, Campeche, datada en el periodo Preclásico tardío (300 a.C.-300 d.C.), lo que supone adelantar de forma significativa la cronología de utilización de este material, cuyas más antiguas muestras se reconocían hacia el año 700 d.C.³

Asimismo, la aplicación de técnicas de análisis multivariante a los datos espectroscópicos y electroquímicos recogidos para muestras relativamente amplias de azules mayas han permitido

proponer la hipótesis de que los antiguos mayas elaboraron el pigmento mediante diferentes procedimientos, de forma que podría proponerse un esquema de evolución arborescente que conectaría diferentes yacimientos y periodos cronológicos.^{16,25} Cabe destacar que, posiblemente, uno de los factores esenciales en esta diversificación de azules mayas fue el empleo de diferentes temperaturas (y quizás otros aditivos) en el tratamiento de las mezclas paligorskita-índigo, lo que a su vez permitiría controlar la proporción de dehidroíndigo/índigo y modular el color del pigmento final.¹⁶

El interés de este tipo de estudios es doble: por una parte, la posibilidad de establecer nuevas conexiones geográficas y cronológicas en el área maya (cronología, rutas comerciales, correlación entre estilos pictóricos y materiales pigmentantes, etc.) y, por otra, la de obtener una información más variada sobre el marco cultural en que se produce el azul maya. En este sentido debemos destacar que, muy recientemente, Arnold et al.²⁶ han informado del hallazgo de azul maya junto a restos de copal en un vaso trípode para ofrendas rescatado del cenote de Chichén Itzá. Según estos autores, el azul maya podría haberse preparado para un ritual religioso mediante la quema de incienso acompañado de paligorskita y los vegetales apropiados.

Nos encontramos así con una variada serie de interrogantes que solamente nuevas investigaciones podrán responder. De entrada, parece incuestionable que el azul maya poseía un elevado valor simbólico dentro de la cultura maya y que, por lo tanto, se encontraría asociado a ceremonias y ritos de conteni-



María José Lavín, 2005, *Mujer con columna rota*, cantera, 50 × 40 cm (detalle).

do religioso. Sin embargo, la amplia utilización del pigmento en pintura mural y en las denominadas “tapas de bóveda” parece sugerir la existencia de una tecnología del azul maya más o menos diversificada, más allá del empleo ceremonial. ¿Existió una producción artesanal especializada y diversificada de azul maya o solamente produjeron el pigmento los miembros de la clase sacerdotal a través de ceremoniales específicos? En otras palabras, ¿existió el azul maya como producto comercial susceptible de entrar en las redes de producción y transporte entre las ciudades mayas o fue solamente un elemento ritual controlado por la clase dirigente? La existencia de diferentes tipos de azul maya, resultado de diferentes recetas preparativas sugerida por los datos quimicofísicos,^{16,25} apuntan hacia la primera posibilidad, que no excluye, por otro lado, la existencia de un circuito sacro del azul maya, restringido a los rituales guiados por los estamentos dirigentes.

Desde el punto de vista de la ciencia de los materiales, pare-

maya en Mesoamérica, Siglo XXI, México, 1993.

⁴ A.O. Shepard, “Maya Blue: Alternative Hypothesis”, *Am. Antiq.*, **27** (1962), 565-566.

⁵ R.J. Gettens, “An Unsolved Problem in Ancient Pigments”, *Am. Antiq.*, **27** (1962), 557-564.

⁶ H. Van Olphen, “Maya Blue: A Clay Mineral-organic Pigment?”, *Science*, **154** (1967), 645-646.

⁷ D.E. Arnold, *Sak lu'um in Maya Culture, and its Possible Relationship to Maya Blue*, Univeristy of Illinois, Department of Anthropology Research Reports 2, Urbana, Illinois, 1967.

⁸ D.E. Arnold, “Ethnominerology of Ticul, Yucatan Potters: Etics and Emics”, *Am. Antiq.*, **36** (1971), 20-40.

⁹ Francisco Hernández, *Obras completas III. Historia natural de la Nueva España II*, UNAM, México, 1959.

¹⁰ L.M. Torres, “Maya Blue: How the Mayas Could Have Made the Pigment”, *Materials Research Society Symposium Proc.*, 123-8 (1988).

Los antiguos mayas sintetizaron un material híbrido orgánico-inorgánico posiblemente con diferentes recetas preparativas gracias a artesanos especializados

ce necesario destacar que los antiguos mayas anticiparon la síntesis de lo que hoy denominamos materiales híbridos orgánico-inorgánicos y que, posiblemente, anticiparon algunos aspectos importantes de la química de los materiales, como serían el control de la reactividad y la temperatura.¹⁶ ¿Pudieron desarrollar los antiguos mayas una “tecnología” del azul maya que evolucionara con el tiempo y que mostrara variedades locales? Profundizar en estas cuestiones es tarea conjunta de arqueólogos, historiadores y fisicoquímicos. Entre los posibles resultados, la obtención de una mejor comprensión de las civilizaciones precolombinas y quizá la respuesta a algunos de los interrogantes planteados.

Merece la pena destacar cómo, en este contexto, la moderna ciencia de los materiales permite profundizar en el conocimiento de nuestro patrimonio cultural y, a la vez, el estudio fisicoquímico de los objetos y materiales arqueológicos es capaz, con sus más de dos mil años de antigüedad, de proporcionar información valiosa para la ciencia contemporánea.

Bibliografía

¹ H.E. Merwin, *Chemical Analysis of Pigments in Temple of the Warriors at Chichén-Itzá, Yucatán*, E.H. Morris, J. Charlott, A.A. Morris (eds.), Carnegie Instit., Washington, 1931.

² R.J. Gettens, G.L. Stout (eds.), *Paint Materials: A Short Encyclopedia*, Van Nostrand, Nueva York, 1946.

³ C. Reyes-Valerio, *De Bonampak al Templo Mayor: el azul*



María José Lavín, 2004, *Mujer con pez*, marmol negro, 50 × 40 cm.



María José Lavín,
2006, *Mar de
asfalto I*, fotografía
digital intervenida/
encausto sobre
tabla, 80 × 100 cm
(detalle).

- ¹¹ M. Sánchez del Río, P. Martinetto, C. Reyes-Valerio, E. Dooryhée, M. Suárez, "Synthesis and Acid Resistance of Maya Blue Pigment", *Archaeometry*, **48** (2006), 115-130.
- ¹² B. Hubbard, W. Kuang, A. Moser, G.A. Facey, C. Detellier, "Structural Study of Maya Blue: Textural, Thermal and Solid-state Multinuclear Magnetic Resonance Characterization of the Palygorskite-indigo and Sepiolite-indigo Adducts", *Clays Clay Miner.*, **51** (2003), 318-326.
- ¹³ R. Giustetto, F.X. Llabrés i Xamena, G. Ricchiardi, S. Bordiga, A. Damin, R. Gobetto, M.R. Chierotti, "Maya Blue: A Computational and Spectroscopic Study", *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005), 19360-19368.
- ¹⁴ M. Sánchez del Río, E. Boccaleri, M. Milanese, G. Croce, W. van Beek, C. Tsiantos, G.D. Chyssikos, V. Gionis, G.H. Kacandes, M. Suárez, E. García-Romero, "A Combined Synchrotron Powder Diffraction and Vibrational Study of the Thermal Treatment of Palygorskite-indigo to Produce Maya Blue", *J. Mater. Sci.*, **44** (2009), 5524-5536.
- ¹⁵ A. Doménech, A. Doménech-Carbó, M.L. Vázquez de Agredos Pascual, "Dehydroindigo: A New Piece into the Maya Blue Puzzle from the Voltammetry of Microparticles Approach", *J. Phys. Chem. B*, **110**, (2006), 6027-6039.
- ¹⁶ A. Doménech, M.T. Doménech, M.L. Vázquez, "Chemometric Study of Maya Blue from the Voltammetry of Microparticles Approach", *Anal. Chem.*, **79** (2007), 2812-2821.
- ¹⁷ M. José-Yacamán, L. Rendón, J. Arenas, M.C. Serra Puche, "Maya Blue Paint: An Ancient Nanostructured Material", *Science*, **273** (1996), 223-224.
- ¹⁸ L.A. Polette, G. Meitzner, M. José-Yacamán, R.R. Chianelli, "Maya Blue: Application of XAS and HRTEM to Materials Science in Art and Archaeology", *Microchem. J.*, **71** (2002), 167-174.
- ¹⁹ M. Sánchez del Río, A. Sodo, S.G. Eeckhout, T. Neisius, P. Martinetto, E. Dooryhée, C. Reyes-Valerio, "Fe K-edge XANES of Maya Blue Pigment", *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B*, **238** (2005), 50-54.
- ²⁰ M. Sánchez del Río, P. Martinetto, C. Solís, C. Reyes-Valerio, "PIXE Analysis on Maya Blue in Prehispanic and Colonial Mural Paintings", *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B*, **249** (2006), 628-632.
- ²¹ E. Fois, A. Gamba, A. Tilocca, "On the Unusual Stability of Maya Blue Paint: Molecular Dynamics Simulations", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **57** (2003), 263-272.
- ²² A. Doménech, M.T. Doménech, M. Sánchez del Río, S. Goberna, E. Lima, "Evidence of Topological Indigo/Dehydroindigo Isomers in Maya Blue-Like Complexes Prepared from Palygorskite and Sepiolite", *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009), 12118-12131.
- ²³ A. Doménech, M.T. Doménech, M. Sánchez del Río, M.L. Vázquez, E. Lima, "Maya Blue as a Nanostructured Polyfunctional Hybrid Organic-Inorganic Material: The Need to Change Paradigms", *New J. Chem.*, **33** (2009), 2371-2379.
- ²⁴ P. Gómez-Romero, C. Sánchez, "Hybrid Materials. Functional Properties. From Maya Blue to 21st Century Materials", *New J. Chem.*, **29** (2005), 57-58.
- ²⁵ A. Doménech, M.T. Doménech, M.L. Vázquez, "Correlation Between Spectral, SEM/EDX and Electrochemical Properties of Maya Blue. A Chemometric Study", *Archaeometry*, **51** (2009), 1015-1034.
- ²⁶ D.E. Arnold, J.R. Branden, P.R. Williams, G.M. Feinman, J.P. Brown, "The First Direct Evidence for the Production of Maya Blue: Rediscovery of a Technology", *Antiquity*, **82** (2008), 152-164.

* antonio.domenech@uv.es

El conformado superplástico

Gabriel Torres Villaseñor,* Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Resumen

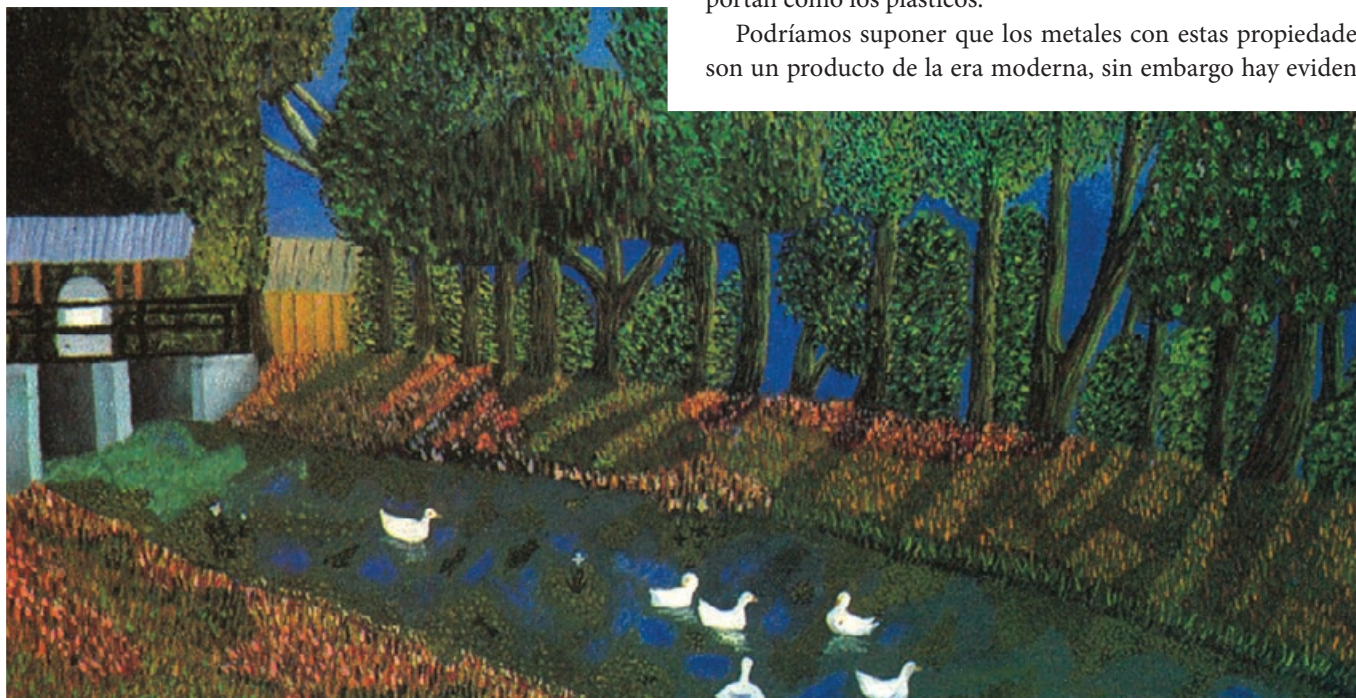
El fenómeno de la superplasticidad en metales se presenta cuando los granos que componen el metal son menores de $10\mu\text{m}$ y consiste en que, a una temperatura dada, la resistencia mecánica decrece casi a cero y permite deformaciones plásticas reportadas de hasta 10,000 % en una prueba de tensión. Las aplicaciones del fenómeno a las técnicas de manufactura se han impulsado mucho desde hace cuarenta años, sobre todo en la industria aeroespacial de los países del primer mundo.

México es un productor de metales que pueden transformarse en aleaciones superplásticas; esto nos da la oportunidad de iniciar el uso de estos metales en la industria metalmecánica nacional y aprovechar así la escasa energía y los bajos costos de producción que requiere este proceso. En este trabajo se analiza la posibilidad de que esto suceda, con base en los resultados de las investigaciones realizadas en el IIM-UNAM y los avances producidos en países desarrollados.

Introducción

Llamamos superplástico a un metal que puede ser extensamente deformado en tensión sin presentar en su región deformada la formación de constricciones o “cuellos”. Algunos alcanzan deformaciones de hasta 10,000 % sin romperse, es decir, lo estiramos hasta alcanzar cien veces su longitud original. Metales muy dúctiles como el aluminio o el oro sólo pueden estirarse 60 % antes de romperse, así que se justifica usar la palabra superplástico. La figura 1 muestra un ejemplo clásico de un metal superplástico, su deformación es semejante a estirar un vidrio caliente, es decir, la parte deformada no presenta cambios en su diámetro. El vidrio caliente y los termoplásticos se comportan como superplásticos, sin embargo no se les aplica este término ya que su estructura no es cristalina como la de los metales o cerámicos. La denominación “superplástico” se aplica a materiales cristalinos (materiales con átomos acomodados ordenadamente) que, a una temperatura dada, se comportan como los plásticos.

Podríamos suponer que los metales con estas propiedades son un producto de la era moderna, sin embargo hay eviden-



Fernando Castillo, *El puente del Sifón. o/s* (detalle).



Figura 1. Aleación Zn-Al-Ag, deformada 800 % a 280 °C. Se muestra la probeta original y la deformada.

cias de que no es así. El fenómeno pudo haberse usado en metales durante la edad de bronce en Turquía, donde se han descubierto broncees que contienen hasta 10 % de arsénico y sabemos que se comportan como superplásticos. Otro caso son las famosas espadas de Damasco, anteriores al siglo XI; el acero de éstas es muy similar, en su microestructura, al moderno acero superplástico desarrollado por Sherby y Wadsworth en Stanford alrededor de 1973, del cual hablaremos más adelante.

Las espadas de Damasco en el siglo XI se fabricaban con una aleación parecida al acero superplástico en su microestructura

Desde un punto de vista tecnológico, el primer reporte sobre el comportamiento superplástico de un metal apareció en la literatura científica a principios del siglo pasado, en 1912. El artículo, escrito por G.D. Bengough, describe cómo ciertos latones especiales (aleaciones Cu-Zn) podían estirarse en una forma semejante al vidrio caliente. Este trabajo marca el inicio de los estudios en superplasticidad como una disciplina científica. Entre 1912 y 1940 se publicaron en forma aislada reportes sobre la ductilidad anormalmente alta de algunos metales. Pearson, en 1934, mostró una impresionante fotografía, en su artículo aparecido en el *Journal of the Institute of Metals*, en la que una aleación de Bi-Sn se había deformado 1950 %. En la fotografía se mostraba la probeta inicial de 10 cm de largo, estirada hasta alcanzar casi 2 m sin haber sufrido fractura. La probeta aparece enrollada en la fotografía.

A pesar del éxito de estos experimentos iniciales, que demostraban la posibilidad de obtener grandes deformaciones en los metales, no se presentó gran interés de inmediato en los países occidentales por este fenómeno y los resultados quedaron perdidos en la literatura científica.

En 1945 Bochvar, en la ex Unión Soviética, inició una detallada investigación sobre el fenómeno que dio origen a todo un grupo importante de trabajos relacionados con la extraña alta ductilidad de algunas aleaciones metálicas, lo que originó la

creación del primer instituto en el mundo dedicado exclusivamente a la superplasticidad. Los primeros trabajos de Bochvar aparecieron en 1945 y se resumieron en inglés en 1947, en la publicación denominada *Chemical Abstract*. El primer resumen se llamó “Superplasticity in Zinc-Aluminum Alloys” y fue la primera vez que se usó el término *superplasticity* en inglés, como traducción de la palabra *sverhplastichnost*, que a la letra significa ultraplasticidad. En español se ha optado por la traducción del inglés y llamamos superplasticidad al fenómeno.



Fernando Castillo, grabado en madera para cartel (detalle).

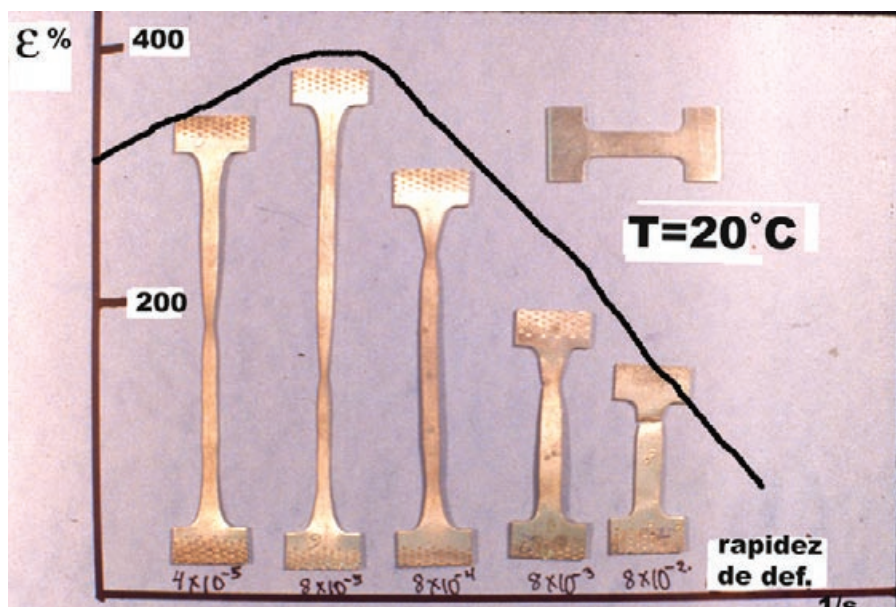


Figura 3. Probetas de aleación Cd-Zn superplástica, deformadas a temperatura ambiente a diversas rapidez de deformación (1/s). Existe una rapidez crítica, que es cuando se alcanza la máxima deformación.

Los resultados de la escuela rusa dejaron claro que para que un metal presentara el fenómeno de la superplasticidad era necesario que estuviera formado por granos de fases diferentes con dimensiones menores a $10\text{ }\mu\text{m}$, es decir unas diez veces más pequeños que los granos normales de un metal de uso común (figura 2). Otra observación fue que la deformación no se llevaba al cabo por los mecanismos convencionales de deslizamiento de planos atómicos asistido por dislocaciones, sino que se producía por el resbalamiento de un grano sobre otro, tal como sucede con los granos de arena o de sal.

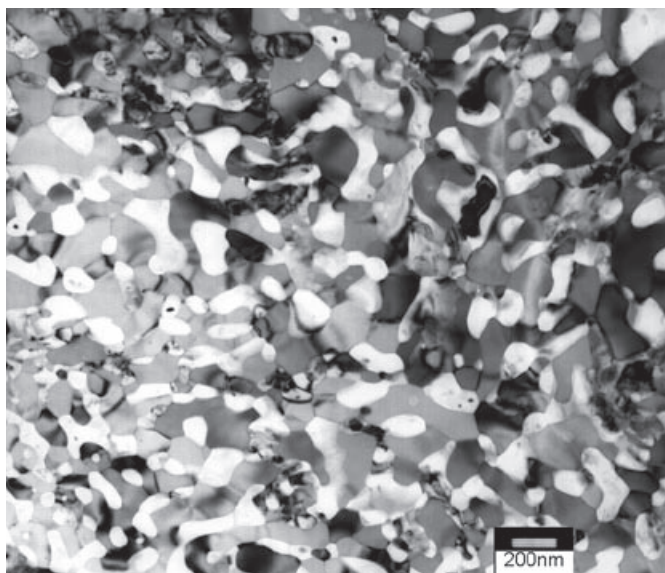


Figura 2. Estructura de granos finos ($\approx 150\text{ nm}$) en zinalco superplástico. Los granos blancos son de cinc y los oscuros, de aluminio.

El primer libro sobre superplasticidad, escrito por Presnyakov, se publicó en 1969 en ruso y fue traducido al inglés en 1976; casi la mitad del volumen presentaba las investigaciones del autor y el resto lo constituían los resultados de autores de diversas partes del mundo.

La superplasticidad permite usar para el metal métodos como el termoformado

Los primeros indicios del interés por la superplasticidad en el mundo occidental aparecieron en 1962, con un artículo de Underwood en el *Journal of Metals*, en el cual hacía una revisión del trabajo realizado en la ex Unión Soviética y en varios países occidentales. La publicación despertó el interés de Backofen y su grupo en el Massachusetts Institute of Technology (MIT) por la superplasticidad, lo que dio inicio a detalladas investigaciones en aleaciones Zn-Al y Pb-Sn, para demostrar que era posible dar forma a láminas de estas aleaciones utilizando únicamente aire a presión y obtener esferas u otras geometrías. Este espectacular ejemplo de formabilidad contribuyó al rápido desarrollo de las investigaciones sobre superplasticidad y las increíbles posibilidades de emplear para el metal métodos semejantes a los usados para los plásticos, como el termoformado.

Una de las desventajas del conformado superplástico clásico es que sólo es posible a una rapidez de deformación y a una

temperatura correspondiente a 0.5 de la temperatura de fusión expresada en grados absolutos (K). Al intentar deformar rápidamente para aumentar la velocidad de producción, se pierde el efecto superplástico.

La figura 3 muestra los resultados de deformar la aleación Cd-Zn a diversas rapidezces de deformación (para saber la velocidad hay que multiplicar por la longitud inicial de la probeta). Se puede observar que a muy bajas y muy altas rapidezces de deformación no se puede alcanzar la máxima deformación. Recientemente se ha demostrado que materiales formados por

modestos debido a las bajas propiedades mecánicas de las aleaciones conocidas en ese tiempo. A mediados de 1970 se desarrolló, también en Inglaterra, una aleación superplástica basada en aluminio, denominada Supral, y en 1973 la Rockwell International, en Estados Unidos, desarrolló las tecnologías para conformar simultáneamente por métodos superplásticos y soldaduras por difusión aleaciones de titanio. Desde esta fecha las aplicaciones del aluminio superplástico han crecido sin parar en ciertos sectores de la industria metalmecánica mundial, debido a que es un proceso nuevo, con materiales nuevos

En la década de 1980 se demostró que materiales frágiles como las cerámicas o el hielo podían presentar superplasticidad

granos menores de 1 μm , pueden deformarse tan rápido como ocurre en los procesos industriales de forja o inyección.

En la década de 1980 se demostró que materiales conocidos por su extrema fragilidad como las cerámicas, intermetálicos, materiales geológicos y aun los hielos polares podían mostrar efectos atribuibles a la superplasticidad. La primera demostración de que los materiales cerámicos presentaban el fenómeno de superplasticidad se le acredita a los japoneses Wakai, Sakaguchi y Matsuno quienes, en un artículo en la revista *Advanced Ceramic Materials* de 1986, demostraron que al estirar probetas del compuesto cerámico dióxido de circonio con 3 % de trióxido de itrio (3Y-TZP) por mol, se lograban alargamientos de 120 % a 1450 °C. El material estirado no presentaba formación de constricciones a lo largo de la región estirada que es, según vimos, una de las características del fenómeno superplástico. Más tarde se lograrían deformaciones cercanas a 1000 % en estos materiales. Imagínense ¡una probeta de cerámica estirada como el metal de la figura 1! De esta manera podríamos aseverar que en la actualidad todos los materiales pueden llevarse al estado superplástico, incluso aquellos tan frágiles como las cerámicas o los hierros de fundición.

Las primeras aplicaciones serias del conformado superplástico las realizó IBM a mediados de 1960. Produjeron aplicaciones tanto con productos en lámina como en lingotes de la aleación eutectoide Zn-Al para la manufactura de partes de computadoras. De estos trabajos surgió la primera patente occidental sobre superplasticidad en abril de 1965 y la primera “Guía para el diseño basado en superplasticidad”, publicada en mayo de 1969, y “Los alcances de la superplasticidad”, en 1971, que reportan gran variedad de aplicaciones realizadas por ese equipo de investigación. Las posibles aplicaciones de la superplasticidad en la industria automotriz las inició la industria ISC Alloys en 1971, en Inglaterra; la empresa obtuvo éxitos

que obligan a cambiar procesos clásicos. Estos cambios no se pueden hacer de la noche a la mañana, ya que implican cambios costosos en los procesos de producción a pesar de que el conformado superplástico es mucho más económico que estos procesos clásicos.

En México, en el IIM de la UNAM, se han desarrollado investigaciones sobre superplasticidad desde 1980, y aleaciones superplásticas basadas en materias primas nacionales como el zinalco, basado en cinc nacional, aleación que tiene la resisten-



Fernando Castillo, *Nopales*, dibujo a tinta.



Fernando Castillo, *Rincón de Ixtacalco*. o/s (detalle).

cia de un acero estructural, abajo de 100 °C, y que se comporta de manera superplástica a 300 °C. Estas aleaciones podrían representar un atajo por el cual la industria metalmecánica nacional podría recortar la distancia con las industrias de los países avanzados.

¿Cómo lograr un material superplástico?

Al observar con un microscopio una superficie metálica bien pulida y atacada químicamente, encontramos que los metales no son continuos sino que están formados por la unión de mosaicos denominados “granos”. En algunos casos, como en la lámina galvanizada, estos granos resaltan a simple vista. El tamaño de los granos puede modificarse por varios métodos para mejorar la resistencia mecánica. Un material superplástico, como ya se dijo, está formado por granos menores de 10µm, lo que significa granos aproximadamente diez veces menores que los de un metal de uso común. Desarrollar técnicas que permitan obtener tal finura en los granos ha sido uno de los principales retos de la superplasticidad.

El descubrimiento de la superplasticidad se logró en aleaciones que al enfriarse, ya sea desde su estado líquido o de una fase sólida de alta temperatura, automáticamente producen granos suficientemente finos como para lograr el efecto superplástico. Estas aleaciones podríamos llamarlas superplásticos de primera generación, como es el caso de las aleaciones con composición eutéctica de los sistemas Cd-Zn, Cd-Bi, Bi-Pb, Pb-Sn que, al solidificarse, producen una separación de fases en forma fina, u otros con composición eutectoide, como el muy conocido Zn-Al que, al enfriarse rápidamente desde su fase sólida de alta temperatura, forma granos finos a través de una descomposición de esa fase a temperatura ambiente.

El reto era cómo obtener granos finos en aleaciones con dos fases que no los producían naturalmente, o sea superplásticos de segunda generación. La solución se encontró al romper las fases que componen la aleación por medio de procesos como la laminación o la extrusión. En esta forma se lograron aleaciones superplásticas bifásicas, en aleaciones de titanio, circonio, aceros de fundición y latones. Otra manera se basa en la tendencia que tienen los materiales que han sido muy deformados en frío a formar, por recrystalización, granos nuevos libres de esfuerzos, al calentarlos a temperaturas cercanas a la mitad de su punto de fusión (expresado en grados absolutos o Kelvin). Se sabe que los metales deformados liberan sus esfuerzos a esta temperatura y forman granos nuevos libres de esfuerzos que al principio son muy pequeños y que con el tiempo crecen. Si el material se enfría antes de que ocurra el proceso de crecimiento, se obtiene un material con granos ultrafinos, apto para presentar efectos superplásticos.

Una aleación nacional muy prometedora es el zinalco, de zinc y aluminio

Recientemente, la preparación de polvos finos por molien-da, métodos químicos o el proceso denominado sol-gel, permiten preparar mezclas de polvos con dimensiones de décimas o centésimas de micrómetro; dichas mezclas se consolidan con presión y temperatura para obtener materiales metálicos o cerámicos con propiedades superplásticas.



Fernando Castillo, *Iglesia de Santa Crucita*. o/s (detalle).

Aplicaciones tecnológicas de la superplasticidad

A pesar de que no se conoce con exactitud el mecanismo completo que origina la superplasticidad, en la actualidad es posible encontrar en la bibliografía la existencia de más de un centenar de aleaciones con comportamiento superplástico, lo que nos indica la cantidad de investigaciones realizadas durante los últimos treinta años en el campo de la superplasticidad.

Como mencionamos al principio, no todas las aleaciones son realmente nuevas, Oleg D. Sherby, de la Universidad de Stanford, publicó en 1973 la noticia de que había logrado inventar el acero superplástico a partir del hierro de fundición. La noticia fue muy agradable, ya que abría la posibilidad de obtener piezas de hierro conformadas con muy baja energía, sin embargo al comparar las microestructuras publicadas de su aleación con algunas tomadas a los aceros de las famosas espadas de Damasco, se encontró que eran del mismo acero. El secreto de su fabricación, guardado durante tantos cientos de años había sido descubierto y, al mismo tiempo, se demostró que la técnica no era nueva. La metalurgia antes de 1900 se consideraba un arte y no una ciencia, por eso muchas técnicas desarrolladas a base de multitud de pruebas quedaban celosamente guardadas por sus descubridores. El acero de Damasco del siglo XI se basaba en hierro de fundición que preparaban los hindúes con técnicas secretas que consistían, según se supo recientemente gracias a investigaciones arqueológicas, en depositar hierro en ánforas de cerámica y taponarlas con carbón. Las ánforas se sometían al fuego durante largos periodos para que el carbono se difundiera en el hierro. La entrada de carbono en el hierro baja el punto de fusión del hierro puro (1538 °C) hasta 1148 °C, es decir el hierro con 4 % de carbono se funde a esta última temperatura, que podían alcanzar los hindúes con sólo usar carbón. Para saber que estaban en la composición correcta les bastaba con “agitar” de algún modo el ánfora para darse cuenta de que estaba líquido su material, que de hecho era un hierro de fundición.



Fernando Castillo, *Ernestina. o/s* (detalle).

co promete ser una revolución. En la actualidad se ha aplicado con éxito para la fabricación de puertas y diversas partes de aviones supersónicos de guerra. El ahorro ha llegado a ser de hasta 40 % con respecto al conformado tradicional. Por supuesto que en este caso la aleación es ligera y resistente a altas temperaturas, como la aleación basada en titanio-aluminio-vanadio. En este caso la guerra ha impulsado estas tecnologías, que ahora se encuentran listas para su uso y aplicaciones comerciales. Las aleaciones superplásticas que más futuro tienen son las basadas en los metales más abundantes en la corteza

El conformado superplástico constituirá una revolución en la industria metalmecánica debido a sus usos potenciales y bajo costo de producción

Los lingotes obtenidos de esta manera se vendían a los árabes quienes, mediante un proceso repetido de forja en caliente y continuar forjando hasta que se enfriaba el hierro, lograban separar el hierro del grafito, por lo quedaban granos finos de hierro y grafito. Este debió ser el proceso ya que algo similar, con métodos modernos de laminación, hizo Sherby en Stanford.

Para la industria metalmecánica el conformado superplástico

terrestre, como el hierro y el aluminio, sin embargo las más sencillas de fabricar y con propiedades mecánicas semejantes al acero estructural se basan en el eutectoide cinc-aluminio, como la aleación denominada zinalco^{MR} que es la composición eutectoide del sistema Zn-Al modificada con 2 % de cobre. El cinc es un metal que abunda en Perú y México, así como el cadmio, el bismuto y el plomo. Todos estos metales tienden a desaparecer del contexto industrial, pero si se aprovechan sus

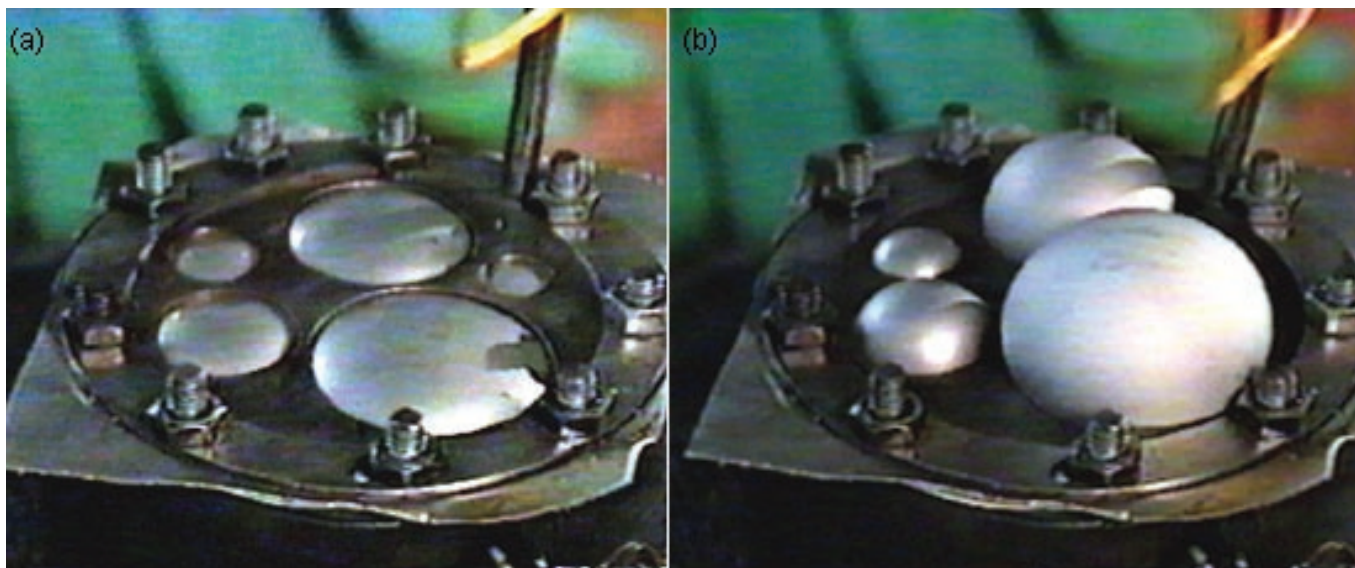


Figura 4. Conformado superplástico por medio de presión de un gas. La lámina se fija a una recámara que aumenta su presión por medio de un gas. Una plantilla con cuatro orificios circulares de diferente diámetro sirve de molde; a) se empieza a aplicar presión sobre la lámina caliente; b) se llega a la máxima deformación.

propiedades superplásticas podrían volver a ser competitivos en el terreno industrial, ya que tienen la capacidad de sustituir a los plásticos en diversas aplicaciones con la ventaja de ser 100 % reciclables. Su fama de ser contaminantes sólo es cierta si están en forma de vapor, en estado sólido son inocuos y puede uno hasta ingerirlos (en pequeñas cantidades) sin problemas.

Comercialmente ya es posible encontrar algunas aleaciones superplásticas para aplicaciones arquitectónicas, como es el caso de las aleaciones de aluminio, Al7075 y Supral, que permiten deformaciones de hasta un 1000 % a 510 °C o la aleación Zn-22Al con deformaciones de hasta 3000 % a 200 °C. En México, en el IIM-UNAM hemos desarrollado métodos para deformar el zinalco de forma superplástica hasta en 500 %, lo que lo hace susceptible de muchas aplicaciones, desde la fabricación de envases para bebidas hasta las carrocerías de automóvil, en las que se evitarían soldaduras y el uso de grandes prensas para moldear. El proceso superplástico permite unir o soldar piezas por difusión durante su conformado. Este tipo de unión, llamado soldadura por difusión, se logra gracias a la gran cantidad de fronteras de grano que hay en estas aleaciones de grano muy pequeño. El paso de materia de una parte a otra (difusión) al calentar, se incrementa porque los átomos se mueven fácilmente entre las uniones de los granos (fronteras de grano) y producen una soldadura muy fuerte y casi perfecta.

El conformado superplástico

El hecho de que los metales superplásticos tengan mecanismos de deformación más parecidos a los plásticos que a los metales, sugiere el uso de técnicas para plásticos, como el termoforma-

do, para conformarlos. El material más adecuado para esta aplicación es la lámina.

Las técnicas del termoformado permiten el uso de la presión atmosférica y vacío al usar láminas con un máximo de 1 mm de espesor o el uso de presiones de gas, que van de 1 a 20 atmósferas para láminas más gruesas. El método permite eliminar las costosas herramientas hidráulicas o mecánicas, lo que reduce también la inversión de capital en equipo. En la figura 4 se muestran ejemplos de termoformado de aleaciones Cd-Zn,



Fernando Castillo, *El gato negro. o/s* (detalle).

realizadas a 80 °C, utilizando presión de 1.5 atmósferas. Estas aleaciones superplásticas de baja temperatura podrían competir con los plásticos, con la ventaja de ser completamente reciclables.

En la figura 5 tenemos ejemplos de zinalco termoformado por vacío. Esta aleación tiene una resistencia mecánica a temperatura ambiente semejante al acero estructural y es superplástica a 280 °C. Otra ventaja de este nuevo proceso de conformado de metales es que los componentes de formas complejas pueden fabricarse con una sola operación, en contraste con los métodos que implican varias etapas sucesivas o el ensamblado de varias partes menores.

El termoformado por vacío es un nuevo proceso para producir formas complejas

El costo de los moldes es relativamente bajo, debido a que en la mayoría de los casos el uso de una matriz es suficiente para toda una producción, ya que no hay desgaste por golpes u otra clase de esfuerzos. Si el metal superplástico utilizado es de baja temperatura, como el caso del zinalco o las aleaciones de cadmio-cinc y bismuto-plomo, el material de las matrices puede ser de yeso. La simpleza del conformado superplástico puede presentar una gran oportunidad para que países en vías de desarrollo se coloquen en una buena posición en el ámbito mundial, gracias a estas nuevas tecnologías.

La desventaja del proceso es su baja productividad en piezas por unidad de tiempo, dado que los tiempos involucrados en cada pieza son del orden de minutos. El balance total de costos tiende a aplicar la superplasticidad en los casos en que la producción sea de 100 a 30 000 piezas (figura 6). Sin embargo, cuando se utiliza presión atmosférica, se pueden conformar piezas simultáneamente aumentando la eficiencia del proceso. En el caso del zinalco y los superplásticos basados en cadmio, bismuto o plomo, el calentamiento puede efectuarse con energía solar, lo que abarata considerablemente el proceso. Recientemente se ha demostrado que es posible fabricar materiales superplásticos que es posible conformar con mayor rapidez. El secreto está en modificar la microestructura del material, de tal manera que permita el deslizamiento de los granos más fácilmente.

La manera más directa de lograr este efecto es reducir el tamaño de los granos. Cuando el grano se afina, el flujo superplástico se incrementa y los otros mecanismos de deformación se eliminan. Un método que permite obtener materiales con granos ultrafinos ($<1\ \mu\text{m}$) es el uso de polvos preparados por métodos químicos o de sol-gel. Los polvos se mezclan mecánicamente y se consolidan en un molde con una prensa hidráulica. Por ejemplo, la mezcla de polvos de aluminio del tipo 2124, con 20 % de polvos de carburo de silicio se comporta superplástica a rapidez de deformación semejantes a las usadas en los procesos de forjado. Este método de polvos ha permitido fabricar materiales cerámicos que se deforman hasta 1000 %, en tensión, lejos de la idea clásica de que los cerámicos son frágiles. De hecho estos cerámicos, como los polvos de óxido de circonio tetragonal combinado con 3 % de óxido de itrio pueden deformarse hasta 800 % a 1450 °C. Este material crista-



Figura 5. Domos obtenidos por el proceso de termoformado al vacío de lámina de zinalco.

lino, que se funde a más de 2000 °C, normalmente no se reblandece como el vidrio al llegar a las cercanías de su punto de fusión, ya que su estructura cristalina se mantiene rígida, mientras que el vidrio, que es básicamente un óxido de silicio, no presenta estructura cristalina. Hace poco se desarrolló la técnica de introducir hidrógeno en las fronteras de grano del metal: se ha encontrado que aumenta la deformación superplástica y la rapidez del proceso.

Las técnicas superplásticas tienen también un enorme campo de aplicación en el conformado de cerámicas, lo que permite deformarlas como si fueran metales. Este hecho sorprenderá en poco tiempo con productos cerámicos nunca antes logrados.

Las cerámicas pueden deformarse de la misma forma que los metales

Con el descubrimiento de las cerámicas superconductoras (CSC) se presentó el problema de obtener alambres a partir de este frágil material, para la fabricación de bobinas. En el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM desarrollamos un proceso que consiste en embeber una barra de superconductor cerámico (SCC) del tipo YBaCuO en una matriz de metal superplástico (MSP) como el cadmio-cinc. El resultado fue que al deformar el conjunto SCC-MSP, la cerámica se podía deformar plásticamente al igual que el metal y llegar hasta 300 % de deformación. El proceso de extrusión del conjunto también fue un éxito, pues se logró obtener “alambres” de material superconductor forrados con el metal superplástico. Los alambres resultantes se pueden doblar y enrollar sin que la cerámica interior se rompa, tal como pudimos observar al remover el “forro” metálico, al disolverlo en ácido, y dejar el alambre cerámico al descubierto con la forma de horquilla que se le había dado antes de remover el metal. El problema que aún queda por resolver es lograr una sección uniforme en la cerámica superconductora.

Un problema crítico que se presenta durante el conformado superplástico es la cavitación, esto es, la formación de huecos dentro del material al sobrepasar 500 % de deformación. Estos huecos que se forman por causa del deslizamiento de los granos, debilitan el material y limitan sus aplicaciones. En algunos casos se ha logrado eliminar la cavitación con el empleo de presión hidrostática durante el conformado, sin embargo este proceso no es práctico.

Finalmente, en una recopilación sobre el fenómeno de la superplasticidad, M.C. Paterson (MRS Proceedings No.196,1990) encuentra evidencia de que a 400 Km por debajo de la corteza

terrestre existen deformaciones superplásticas en las capas de olivina, producidas a extremadamente bajas rapideces de deformación (10^{-14} /seg). A tan baja rapidez de deformación los mecanismos superplásticos podrían quizás operar en materiales con granos gruesos y no sólo en los de granos finos de los que hemos hablado. El mismo autor propone que el movimiento de los glaciares podría deberse a deformaciones superplásticas de las capas inferiores de hielo.

De acuerdo con lo expuesto, podemos decir que pese a que los mecanismos microscópicos que originan la deformación superplástica no están del todo comprendidos hoy en día, sí es posible diseñar procesos que permitan obtener productos industriales utilizando las propiedades superplásticas de los metales, lo que abre un nuevo capítulo en el conformado de metales que cambiará por completo el panorama actual de la industria metalmeccánica.

Lecturas complementarias

K.A. Padmanabhan y G.J. Davies, *Superplasticity*, Springer-Verlag, Berlín, 1980.

G. Torres Villaseñor, “Metales que se comportan como plásticos”, *Scientific American*, **248** (1997), 80-85.

“Zinalco, un nuevo material para la industria”, *Tecno Industria*, Conacyt, **13** (diciembre 1993-enero1994).

*gtorres@servidor.unam.mx



Fernando Castillo, *El palomar. o/s* (detalle).

Defectos puntuales: su formación, tipos de defectos y algunas propiedades en los materiales

Luis M. Palacios-Romero y Heriberto Pfeiffer Perea,* Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Todos los materiales en estado sólido tienen imperfecciones a nivel atómico. Estas imperfecciones, llamadas defectos, son muy variadas y generalmente alteran de diferente manera las propiedades físicas o químicas de los sólidos. Además, en los últimos años se ha descubierto que algunas de las propiedades de los materiales no están controladas exactamente por su estructura, sino por los defectos existentes.

Idealmente, un cristal perfecto sólo puede existir a 0 Kelvin (-273 °C). A esta temperatura todos los átomos están estáticos, por lo que no presentan vibración alguna, en otras palabras los átomos no poseen energía cinética. Sin embargo, a temperaturas mayores los átomos empiezan a vibrar constantemente debido a la absorción de energía calorífica. La amplitud y cantidad de vibraciones entre los átomos crece con el aumento de la temperatura. Estas vibraciones son, en parte, las causantes de que los cristales presenten deformaciones o defectos. Además, vale la pena mencionar que estas vibraciones también están directamente relacionadas con el fenómeno de fusión de los materiales sólidos. Por ejemplo, en el caso de los cristales de óxidos metálicos se sabe que pierden hasta 2 % en peso de oxígeno

antes de alcanzar su punto de fusión. Esto se debe a que los átomos de oxígeno que se encuentran en la superficie del cristal empiezan a vibrar de una manera muy acelerada debido al aumento en la temperatura, hasta que se desprenden de la superficie. La ausencia de átomos de oxígeno en la superficie produce un gradiente de difusión de átomos de dentro del material hacia la superficie del mismo, lo que provoca una continua pérdida de oxígeno así como el inicio de la pérdida de estructura cristalina. Finalmente, todo este movimiento de átomos produce la fusión del material.

Un cristal perfecto consiste de un arreglo periódico de átomos, lo que genera una estructura definida. El término defecto se usa en general para describir cualquier cambio o variación en la estructura o composición del cristal. Los tipos de defectos que se presentan en un cristal se pueden generalizar como defectos puntuales y estructurales. Si el cambio está localizado únicamente en una posición atómica y sus átomos vecinos, este tipo de defecto se conoce como defecto puntual; por el contrario, si las modificaciones afectan áreas más grandes del cristal, se clasifican como defectos lineales, de superficie o de volu-



Carlos Pellicer, 2005, *Ventanas*, encáustica sobre madera prensada, 84 × 122 cm (detalle).

men, dependiendo de la región y forma de cambio en la estructura cristalina. La formación de defectos, en todos los casos, implica un proceso endotérmico, el cual podría no favorecer su formación. Sin embargo, al formarse un defecto, aumenta la entropía (ΔS), por lo tanto, y de acuerdo con la ecuación 1, la entalpía de formación (ΔH , el calor absorbido), se compensa con el ΔS en el equilibrio. De tal forma que la variación de la energía libre de Gibbs (ΔG) dentro de un cristal por la formación de un defecto es cero.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

A continuación nos enfocaremos a describir únicamente los defectos más sencillos que se pueden encontrar en un cristal, los defectos puntuales.

Defectos tipo Schottky

Uno de los defectos más simples que se pueden encontrar en un cristal debe su nombre a uno de sus descubridores, W. Schottky quien, junto con C. Wagner, descubrió los defectos tipo Schottky. Los haluros de alquilo y los metales son los cristales que con más frecuencia presentan este tipo de defectos, que están definidos como la ausencia de un átomo dentro de una estructura cristalina, para generar lo que se conoce como una “vacancia” en cada una de esas posiciones atómicas. Dichas vacancias no se generan de una manera aleatoria, pues hay que tomar en cuenta que la carga y estequiometría del cristal se deben conservar; por lo tanto, si se considera un cristal con fórmula M_aX_b (M^{b+} = catión y X^{a-} = anión), el número de vacancias catiónicas tiene que ser igual, en función de la carga, al número de vacancias aniónicas, para mantener la electroneutralidad y estequiometría del cristal (figura 1). Esto no implica que una vacancia aniónica deba tener como vecina a una vacancia catiónica. Las vacancias aniónica y catiónica pueden estar tan separadas entre sí como sea posible, pero siempre dentro del mismo cristal. Por ejemplo, en el caso de un cristal de fórmula MX_2 , por cada vacancia catiónica (M^{2+}) deberán existir dos vacancias aniónicas (X^{1-}).

Otro aspecto que se debe tomar en cuenta es que los átomos vibran constantemente; por lo tanto, al existir una vacancia, los átomos vecinos tenderán a moverse en este espacio vacío; este fenómeno se conoce como “relajación”.

Para hacernos una idea del número de defectos tipo Schottky presentes en un cristal, en la tabla 1 se presenta una serie de valores calculados para un cristal de haluro de alquilo a diferentes temperaturas. Un haluro de alquilo, como el cloruro de sodio (NaCl, sal de mesa), puede presentar aproximadamente 70,000 vacancias o más por centímetro cúbico a temperatura ambiente. Además, el número de defectos se incrementa de

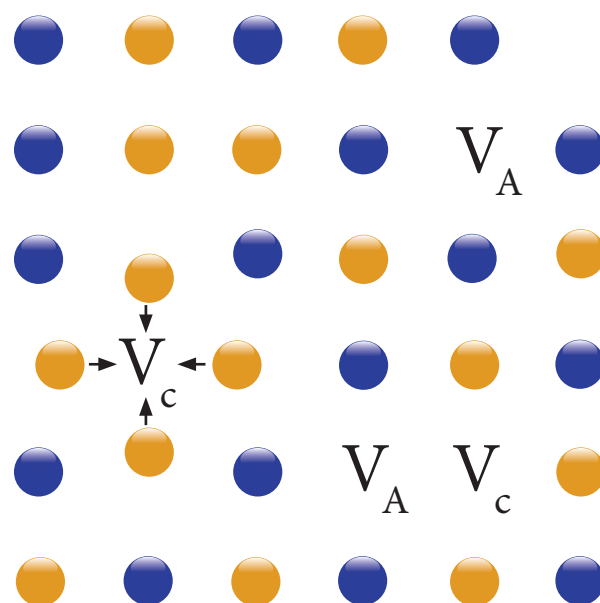


Figura 1. Defectos puntuales de tipo Schottky. Las esferas de color azul corresponden a los cationes y las de color amarillo a los aniones. Las etiquetas V_c y V_A corresponden a vacancia catiónica y aniónica, respectivamente.

una manera importante al aumentar la temperatura. Este efecto es de esperarse ya que, como se comentó antes, la energía libre de Gibbs está directamente relacionada con la temperatura (reacción 1).

Tabla 1. Promedio del número de defectos tipo Schottky en un haluro de alquilo (MX).

Temperatura (°C)	Vacancias por centímetro cúbico
27	7.26×10^4
127	6.67×10^{11}
427	6.47×10^{14}
627	2.94×10^{16}

Defectos tipo Frenkel

Los defectos tipo Frenkel, al igual que los tipo Schottky, están relacionados con la presencia de vacancias dentro de la estructura del cristal. En este caso, los átomos que se mueven de su posición original se mantienen dentro del mismo cristal y ocupan posiciones que no están ocupadas por ningún otro átomo. Cuando un átomo ocupa una de estas posiciones, se dice que se encuentra en una posición “intersticial”. Un defecto tipo Frenkel está ocasionado por el movimiento de un átomo de su posición normal, lo que genera una vacancia, para ocupar una posición intersticial; así, un defecto Frenkel consiste de una vacancia más un átomo intersticial (figura 2).

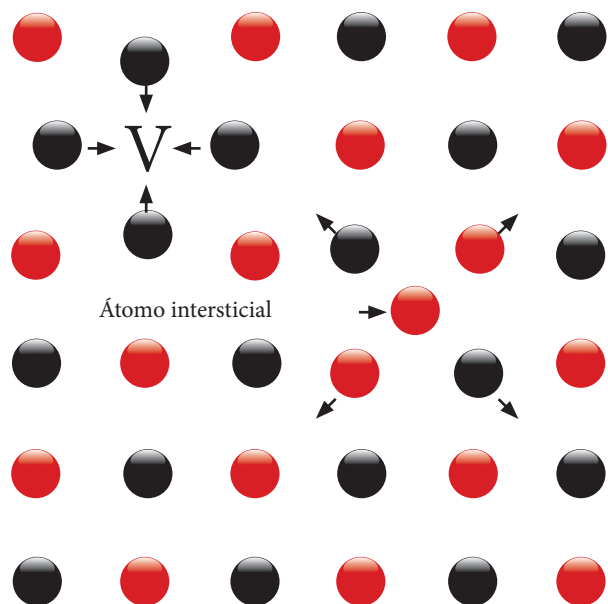


Figura 2. Esquema representativo de defectos puntuales de tipo Frenkel. Se representa el fenómeno de relajación en el caso de los átomos vecinos a una vacancia y también se puede observar cómo los átomos vecinos a la partícula intersticial, al tener mayor presión, se desplazan en dirección opuesta a dicha partícula.

En la mayoría de los casos, los átomos en posiciones intersticiales presentan una gran movilidad; por lo tanto, si el par vacancia-átomo intersticial se encuentran relativamente cerca, el átomo puede regresar a su posición original dentro del cristal. En este tipo de defectos, el movimiento de un catión no está ligado al movimiento de un anión y viceversa. Esto se debe a que el átomo causante del defecto no sale del cristal, por lo que de manera global la estequiometría o carga total del mismo no se ve afectada; sólo se presenta una pequeña redistribución de las cargas dentro del cristal.

Mientras que los haluros de alquilo tienden a formar defectos tipo Schottky, los haluros de plata (AgX , $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{Br}$) tienden a formar defectos tipo Frenkel. En general, todos los sólidos presentan ambos tipos de defectos; sin embargo, uno de estos tipos predomina en cada material, debido a que las energías de formación son diferentes en cada caso.

Impurezas: átomos intersticiales y sustitucionales

Otro tipo de defecto puntual que se encuentra en un material cristalino es la presencia de átomos diferentes a los que forman el cristal. Este tipo de átomos se conocen de manera general como impurezas y pueden estar presentes básicamente en dos tipos de posiciones dentro del cristal.

La primera opción es que las impurezas se localicen en posiciones atómicas normalmente ocupadas por un átomo perteneciente al cristal, en este caso, se denominan átomos sustitucionales. La segunda opción es que los átomos ocupen posiciones que no están ocupadas por ningún átomo perteneciente a la estructura cristalina, en este caso estamos hablando de átomos intersticiales (figura 3).

Los cambios que presenta un cristal cuando contiene impurezas dependen, entre otras cosas, de qué tan parecido o diferente, en tamaño y valencia, es el átomo sustitucional respecto al que originalmente pertenece a la red cristalina. Primero, al colocar un átomo más grande o más pequeño dentro de una estructura cristalina, se produce un cierto grado de tensión en el cristal. Un ejemplo es la sustitución de Cr^{3+} por Al^{3+} en el óxido de aluminio (Al_2O_3). El Cr^{3+} es ligeramente más grande

Los defectos están relacionados con las vacancias

que el Al^{3+} , por lo que se produce una presión en el cristal. Si el contenido de Cr^{3+} en el Al_2O_3 es muy alto, se produce la formación de fracturas en el cristal, debido al aumento en la presión interna de éste. Vale la pena mencionar que los cristales de Al_2O_3 son translúcidos y los cristales de Al_2O_3 intercambiados con Cr^{3+} cambian a un color rojo y adquieren un valor comercial muy elevado. Estos cristales de Al_2O_3 con impurezas de Cr^{3+} se conocen como “rubíes rojos”.

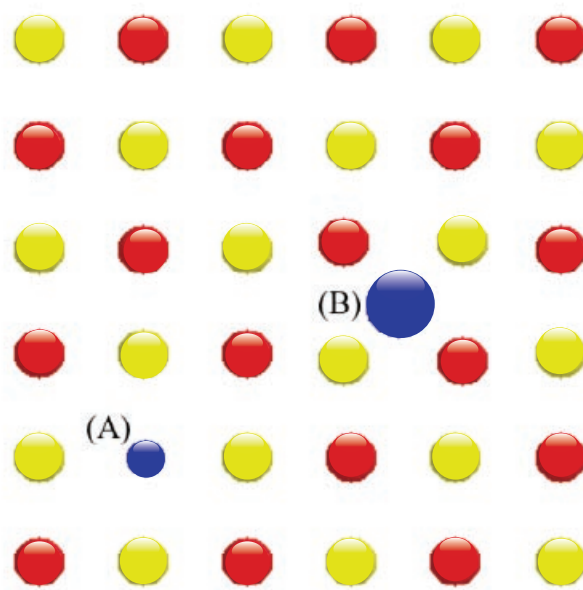


Figura 3. Representación de los diferentes tipos de impurezas presentes en un cristal. A) Impureza sustitucional y B) impureza intersticial.

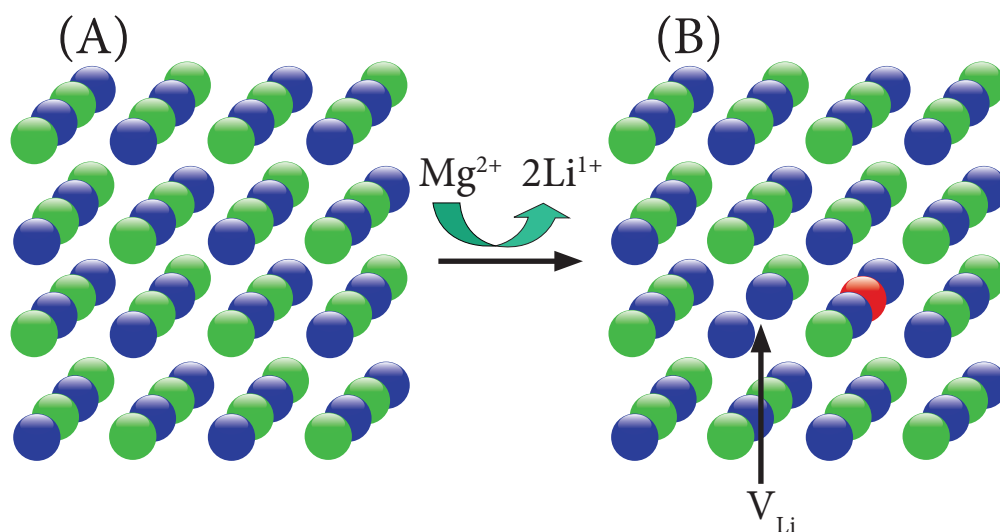


Figura 4. Cristal de fluoruro de litio (LiF) con la presencia de un átomo sustitucional de magnesio (Mg^{2+}). A) cristal puro de LiF, y B) cristal de LiF sustituido con un átomo de Mg^{2+} .

Por otro lado, cuando el átomo sustitucional tiene una valencia diferente de la del átomo original, se presentan diferentes fenómenos. En el primer caso, pensemos en la sustitución de un átomo Li^{1+} por un átomo Mg^{2+} en un cristal de fluoruro de litio (LiF); para que el cristal mantenga su electroneutralidad se produce la pérdida de un segundo átomo de Li^{1+} , en una posición vecina a la que ocupa el átomo de Mg^{2+} (figura 4), por lo tanto, la sustitución de un átomo de Li^{1+} por un átomo de Mg^{2+} genera dos defectos, uno sustitucional y una vacancia.

minuir; esto es, la estructura se compacta debido a la tensión causada por el intercambio de átomos en la estructura cristalina. Sin embargo, cuando el contenido de Li es mayor a 0.015, la estructura del $Li_xNi_{1-x}O$ cambia de una estructura cúbica a una rombohedral ($a \neq b \neq c$), lo que muestra una total deformación del cristal debido al intercambio atómico.

Procesos como el anterior se utilizan para aumentar la conductividad eléctrica de los materiales. Otro ejemplo es el empleo de galio (Ga^{3+}) dentro del óxido de zinc (ZnO). Los áto-

Gran parte de la industria electrónica se basa en el intercambio de impurezas en cristales, porque pueden cambiar las propiedades eléctricas de los materiales

Ahora veamos el caso opuesto: imaginemos un cristal de óxido de níquel (NiO) al que le intercambiamos un átomo de Ni^{2+} por uno de Li^{1+} . Esto se realiza experimentalmente cuando se calientan pequeñas cantidades de óxido de litio (Li_2O) con NiO . El compuesto resultante es $Li_xNi_{1-x}O$, donde x puede tomar valores desde cero hasta 0.1. Lo que estamos produciendo es una deficiencia de carga positiva en la estructura del cristal y lo que sucede en este caso es que por cada átomo de Li^{1+} que sustituye un átomo de Ni^{2+} , hay otro átomo de Ni^{2+} que cambia su valencia a Ni^{3+} , mediante la liberación de un electrón. La creación de este tipo de defectos se denomina “valencia inducida”.

El NiO tiene una estructura cúbica con un parámetro de red $a = 4.176$. Cuando se inicia el intercambio de átomos de Ni^{2+} por átomos de Li^{1+} y el subsecuente cambio de valencia de otros átomos de níquel, la estructura cristalina empieza a presentar cambios. Primero, para valores de Li menores o iguales a 0.015, el valor del parámetro a de la estructura cúbica empieza a dis-



Carlos Pellicer, 2006, *Pradera roja*, encáustica sobre madera prensada, 71 × 122 cm (detalle).

mos de galio tienen una carga 3+, mientras que la carga de los átomos de zinc es de 2+. Así, por cada átomo de Ga^{3+} que sustituye a un átomo de Zn^{2+} en la estructura del ZnO , se necesita compensar el exceso de carga positiva. Esto se puede realizar mediante la adición de un electrón al cristal o mediante la pérdida de un átomo de oxígeno (O^{2-}) por cada dos átomos de Ga^{3+} que entran en la red cristalina.

En fin, existe gran cantidad de ejemplos de defectos intersticiales o sustitucionales como los que acabamos de mencionar. De hecho, gran parte de la industria electrónica está basada en el intercambio de impurezas en cristales, las cuales pueden cambiar de una u otra forma las propiedades eléctricas de los materiales.

Centros de color

El fenómeno de centros de color está directamente relacionado con la presencia de defectos puntuales en algunos cristales. Se ha definido una gran variedad de tipos de centros de color, pero de manera general se puede decir que un centro de color es producido por una vacancia aniónica, en la cual se depositan uno o más electrones excedentes, nuevamente con el fin de mantener la electroneutralidad del cristal. En este caso, la función de onda del electrón o electrones atrapados en la vacancia aniónica se comparte entre los iones positivos vecinos a la vacancia. Un centro de color donde sólo se atrapa un electrón se conoce como centro F y es el centro de color más sencillo. Su nombre viene de la palabra *Farbzentrum*, que en alemán significa centro de color. En la figura 5 se esquematiza el proceso de formación de un centro de color de tipo F, para un cristal cualquiera, como por ejemplo un cristal de fluoruro de calcio (CaF_2).

La presencia de estos electrones produce cambios electromagnéticos en el cristal y algunos de estos cambios ocurren en la zona visible de espectro electromagnético, para ocasionar cambios en el color de los cristales.



Carlos Pellicer, 2004, *Terreno de juego*, encáustica sobre madera prensada, 122 × 122 cm (detalle).

La formación de centros de color se presenta en diferentes tipos de cristales, como los haluros de alquilo y algunos óxidos como el de zirconio (ZrO_2), el óxido de magnesio (MgO) y el óxido de aluminio (Al_2O_3). Se sabe que al exponer estos materiales a diferentes procesos químicos o distintas fuentes de radiación, como los rayos X, la luz ultravioleta y los rayos γ , se pueden formar los centros de color. La cantidad y localización de los centros de color depende del método para generarlos; por ejemplo, los rayos X sólo producen centros de color en la superficie del cristal, mientras que los rayos γ lo hacen en todo el material. Esto se debe a los diferentes poderes de penetración de cada una de las fuentes de radiación; sin embargo, el color producido en un material siempre es el mismo, independientemente de la fuente de radiación, por lo tanto, la formación de centros de color en el cloruro de potasio (KCl) siempre producirá un color violeta, mientras que un color ocre siempre se origina en el ZrO_2 debido a la formación de los centros de color.

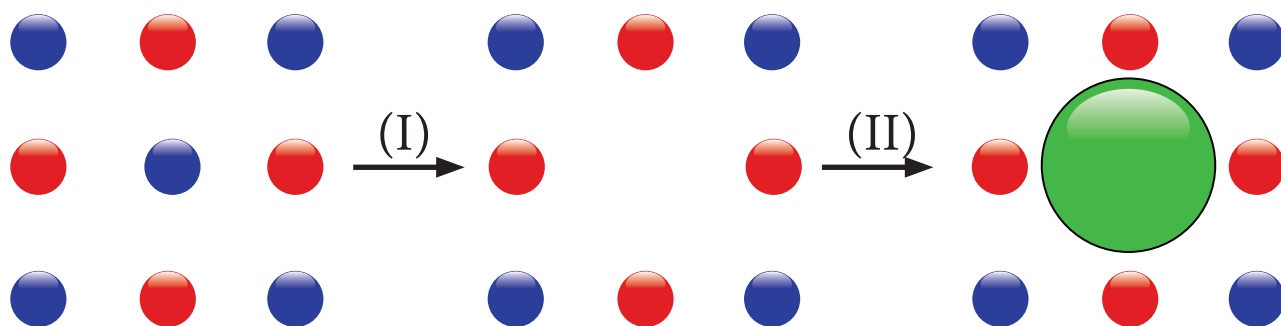


Figura 5. Representación de un centro de color de tipo F en un cristal de CaF_2 . Las esferas de color azul corresponden a los aniones (F^{1-}) y las de color rojo a los cationes (Ca^{2+}). El paso (I) representa la formación de la vacancia aniónica, y el paso (II) la inserción del electrón en la vacancia aniónica. Vale la pena mencionar que la densidad electrónica está totalmente distribuida en toda la vacancia.

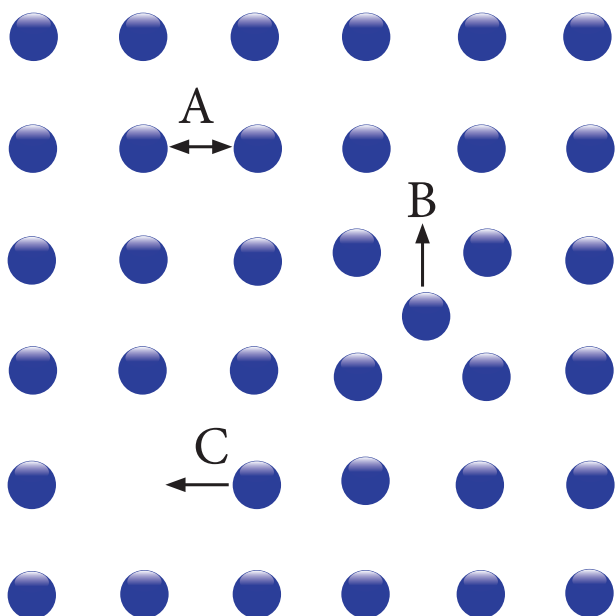


Figura 6. Diferentes mecanismos de difusión presentes en un sólido cristalino: A) Intercambio atómico de posiciones, B) difusión intersticial y C) difusión por desplazamiento de vacancias.

Implicación de la presencia de defectos puntuales en procesos de difusión

Tal como se ha descrito de manera general, la formación de defectos puede modificar diferentes características de los materiales, pero otro aspecto importante de los defectos puntuales es que pueden modificar la difusión o la conductividad iónica de un material. Un claro ejemplo de este tipo de fenómeno es la difusión iónica que se presenta en los electrolitos sólidos usados en las pilas, las celdas combustibles o los sensores electroquímicos. La figura 6 presenta tres diferentes métodos de difusión. El mecanismo A) es mediante el intercambio atómico de posiciones: en este caso, simplemente dos átomos adyacentes intercambian posiciones. El segundo mecanismo B) está regido por una difusión intersticial en la cual un átomo se desplaza por entre las posiciones cristalinas. Finalmente, el tercer mecanismo C) se denomina difusión por desplazamiento de vacancias; como su nombre indica, la difusión atómica se lleva a cabo al desplazarse un átomo hacia una vacancia adyacente.

El cuprato de litio (Li_2CuO_2), un caso de estudio

Hasta aquí hemos hablado de manera general de los diferentes tipos de defectos puntuales que se pueden presentar en un material. A continuación se describe de manera particular un caso de estudio: el cuprato de litio no estequiométrico, $\text{Li}_{2+x}\text{CuO}_{2+x/2}$.

Durante los años setenta surgió un gran interés por el estudio del cuprato de litio (Li_2CuO_2), entre otros cerámicos, debido a la conjugación de la configuración electrónica 3d del cobre

y la presencia de litio, lo cual le concede propiedades superconductoras, magnéticas y electroquímicas, según Owens, Kawamata y Prakash, respectivamente. Además, mucho más recientemente Palacios y Pfeiffer redescubrieron este mismo cerámico, pero ahora como un posible captor de dióxido de carbono (CO_2) a altas temperaturas.

Tanto en la parte electroquímica como en la correspondiente a la captura de CO_2 , el Li_2CuO_2 se ha estudiado debido a la gran movilidad que poseen los átomos de litio dentro de esta estructura cristalina. La estructura del Li_2CuO_2 , reportada en la literatura por Hoppe, está construida por cadenas unidimensionales de unidades cuadradas planas de $[\text{CuO}_4]$ unidas por los bordes, donde los átomos de litio están localizados en espacios interlaminares (figura 7), lo que permite una gran movilidad a estos últimos.

Sin embargo, además de la movilidad que poseen los átomos de litio dentro de la estructura del Li_2CuO_2 , hay otro factor estructural que se ha convertido en un interesante tema de estudio: las cavidades estructurales. La estructura cristalina del Li_2CuO_2 posee cavidades de 2.643 Å por 1.242 Å, donde se pueden alojar átomos intersticiales, que son uno de los tipos de defectos descrito en la primera parte de este trabajo.

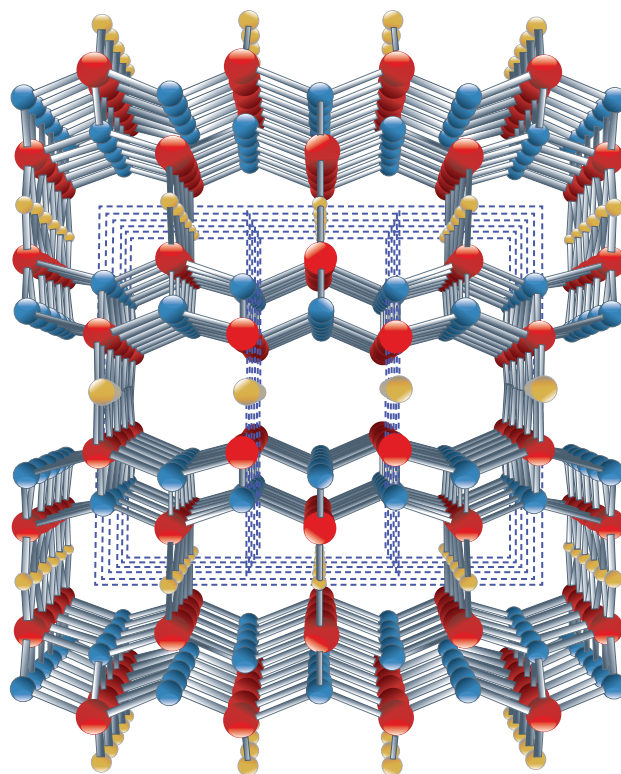


Figura 7. Estructura cristalina del cuprato de litio estequiométrico (Li_2CuO_2).

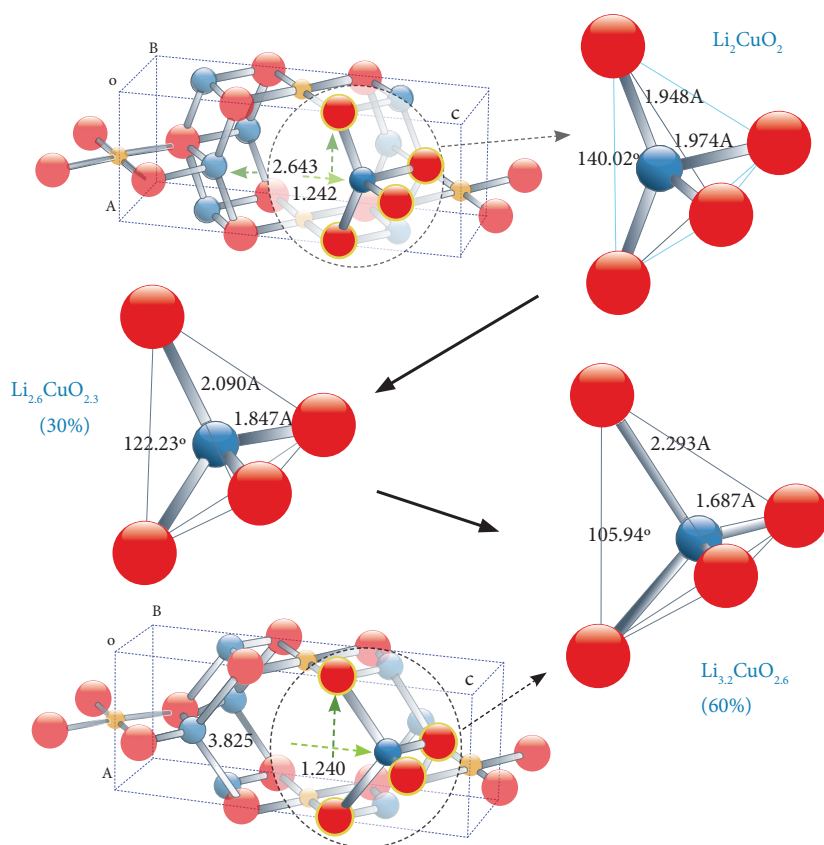


Figura 8. Esquema representativo de la estructura cristalina del Li_2CuO_2 y de los tetraedros formados por la coordinación de átomos de litio-oxígeno en función de la concentración de litio.

Con base en las características estructurales del Li_2CuO_2 , Palacios y sus colaboradores realizaron estudios en los cuales se ha podido incrementar el contenido de litio, para producir cerámicos no estequiométricos con la siguiente composición química: $\text{Li}_{2+x}\text{CuO}_{2+x/2}$. Obviamente, la determinación correcta de las posiciones estructurales del litio en exceso presente en la estructura cristalina del $\text{Li}_{2+x}\text{CuO}_{2+x/2}$ no ha sido sencilla. Inicialmente, se consideraron dos posibles opciones: una, que el litio en exceso estuviera ocupando, sustitucionalmente, posiciones estructurales del cobre, y dos, que estos átomos de litio ocuparan, intersticialmente, nuevas posiciones dentro del cristal de Li_2CuO_2 . Para determinar cuál de estas opciones era la correcta, se realizaron diferentes estudios de caracterización estructural, entre los que se pueden mencionar la difracción de rayos X, la resonancia magnética nuclear de sólidos y la microscopía electrónica de transmisión. Los resultados de estos análisis indicaron que el litio en exceso se localiza primordialmente en posiciones intersticiales dentro de la estructura cristalina del Li_2CuO_2 , más específicamente, el litio en exceso se aloja en las cavidades centrales de la estructura cristalina. Como era de esperarse, estos átomos de litio generan deformaciones dentro de la celda cristalina, lo cual se muestra en la figura 8.



Carlos Pellicer, 2006, *Vitamina con popote*, encáustica sobre madera prensada, 100 × 81 cm (detalle).

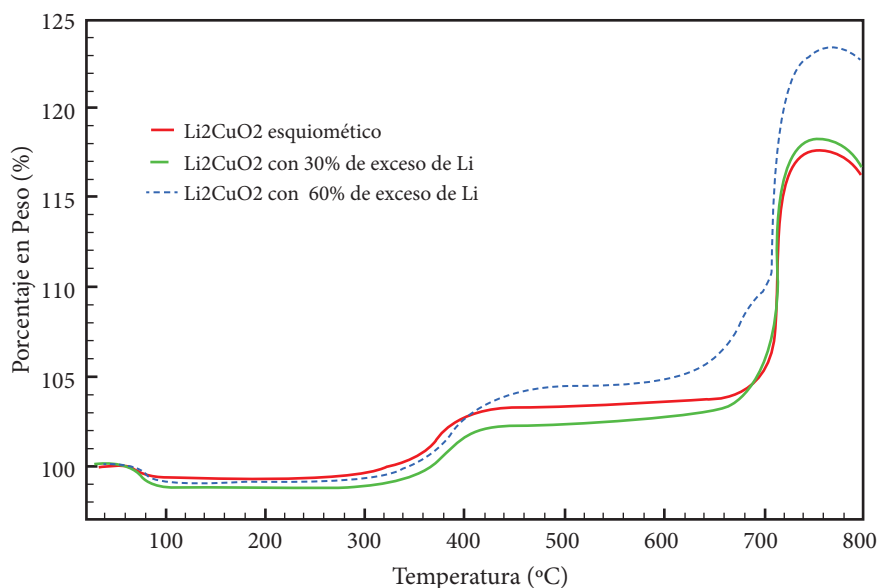


Figura 9. Análisis termogravimétrico dinámico de la captura de CO_2 en los diferentes cupratos de litio.

Inicialmente, dentro de la estructura del Li_2CuO_2 , los cuatro enlaces Li-O de los tetraedros formados por estos átomos poseen dos diferentes distancias Li-O; dos enlaces con una distancia de enlace de 1.948 Å y otros dos enlaces con una distancia igual a 1.974 Å. Además, el ángulo interno O-Li-O, correspondiente a la cavidad principal de la estructura cristalina, es de 140.02°, pero la adición de litio en exceso genera distorsiones dentro de la estructura cristalina. Por ejemplo, en la misma figura 8 se presentan dos casos, donde el exceso de litio fue igual a 30 y 60 %, respectivamente, lo que genera compuestos con la siguiente composición química nominal: $\text{Li}_{2.6}\text{CuO}_{2.3}$ y $\text{Li}_{3.2}\text{CuO}_{2.6}$. En el primer caso ($\text{Li}_{2.6}\text{CuO}_{2.3}$), mientras que una de las distancias Li-O disminuye (1.847 Å), la otra aumenta (2.090 Å); además, el ángulo interno O-Li-O también disminuye hasta 122.23°. En el segundo caso ($\text{Li}_{3.2}\text{CuO}_{2.6}$), como podría esperarse al poseer una mayor cantidad de átomos de litio intersticiales, la estructura cristalina presenta una mayor deformación. Una de las distancias Li-O continúa creciendo hasta 2.293 Å, mientras que la otra distancia continúa disminuyendo, en este caso hasta 1.687 Å. Finalmente, el ángulo interno O-Li-O se cerró aún más, hasta 105.94°. Todos estos cambios, causados por la presencia de átomos intersticiales de litio, también modifican de manera global las distancias dentro de la cavidad principal de la estructura cristalina, que pasan de 2.643×1.242 Å para el caso de la estructura estequiométrica (Li_2CuO_2) a 3.825×1.240 Å para el caso de la estructura con 60 % en exceso de litio ($\text{Li}_{3.2}\text{CuO}_{2.6}$). Como se puede ver, la distancia sobre el eje C presenta un incremento considerable de 1.182 Å, causado por la presencia de los átomos intersticiales de litio dentro de esas cavidades.

Ahora, si bien todo este trabajo experimental demuestra la

posibilidad de insertar átomos intersticiales de litio en las cavidades centrales del Li_2CuO_2 , con su consecuente deformación, ¿cuál es la potencial aplicación o utilidad de estos nuevos materiales? En otras palabras, para fines prácticos, ¿sirve de algo



Carlos Pellicer, 2005, *Verde Hungría*, encáustica sobre madera prensada, 85 × 110 cm (detalle).

Carlos Pellicer,
2005, *Llano
quemado*,
encáustica sobre
madera prensada,
81 × 100 cm
(detalle).



poner estos átomos de litio en esas posiciones intersticiales? La respuesta a esta pregunta se puede contestar mediante el análisis de la figura 9, que muestra el cambio de la capacidad de captura de CO_2 , a diferentes temperaturas, en función de la cantidad de litio presente en la muestra.

En el caso de la muestra estequiométrica (Li_2CuO_2) se observa que a temperaturas inferiores a 100°C ocurre un fenómeno de deshidratación, causado por la evaporación de moléculas de agua adsorbida sobre la superficie del material. Posteriormente, se pueden observar dos incrementos en el peso del cerámico, entre $120\text{-}400^\circ\text{C}$ y $500\text{-}690^\circ\text{C}$, las cuales corresponden a dos procesos de quimisorción; en la superficie ($120\text{-}400^\circ\text{C}$) y en el volumen ($500\text{-}690^\circ\text{C}$) de las partículas de Li_2CuO_2 . Vale la pena mencionar que la primera etapa (quimisorción en superficie) es de baja capacidad de captura de CO_2 , en comparación con la segunda etapa (quimisorción en el volumen), en la que comienza a existir una difusión mucho más intensa de los átomos de litio. Finalmente, a temperaturas superiores a 700°C , se inicia el proceso de desorción de CO_2 .

Si bien las dos muestras no estequiométricas presentaron, cualitativamente, el mismo comportamiento durante la captura de CO_2 , la cantidad total de CO_2 absorbido en cada caso se incrementó de una forma directamente proporcional al contenido de litio. Este resultado muestra que la presencia de átomos de litio intersticiales dentro de la estructura del Li_2CuO_2 no limita los procesos de difusión y por lo tanto de reacción; al contrario, las propiedades de captura se vieron significativamente mejoradas.

Bibliografía

- L.V. Azaroff, *Introduction to Solids*, McGraw Hill, Nueva York, 1975.
- A. Holden, *The Nature of Solids*, Dover Publications, Nueva York, 1992.
- R. Hoppe y H. Riek, *Zeits. Anorgan. Allgem. Chem.*, **379** (1970) 157.
- D. Hull y D.J. Bacon, *Introduction to Dislocations*, Butterworth Heinemann, Oxford, 2001.
- S. Kawamata, K. Okuda y K. Kindo, *J. Magn. Magn. Mater.*, **939** (2004) 272–276.
- C. Kittel, *Introducción a la física del estado sólido*, Reverté, Barcelona, 1995.
- K. Kosuge, *Chemistry of Non-Stoichiometric Compounds*, Oxford University Press, Oxford, 1994.
- F.J. Owens, *Physica C*, **313** (1999) 65.
- L.M. Palacios y H. Pfeiffer, *Chem. Lett.*, **37** (2008) 862.
- L.M. Palacios, E. Lima y H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. A*, **113** (2009) 193.
- A.S. Prakash, D. Larcher, M. Morcrette y C. Masquelier, *Chem. Mater.*, **17** (2005) 4406.
- D.F. Shriver y P.W. Atkins, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1999.
- L. Smart y E. Moore, *Química del estado sólido*, Addison-Wesley Iberoamericana, Delaware, 1995.

* pfeiffer@iim.unam.mx

Polimerización electroquímica

Juan Manuel Reyna González* y Ernesto Rivera,** Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

La síntesis electroquímica se está convirtiendo rápidamente en el método preferido para preparar polímeros conductores de electricidad. La simplicidad, la reproducibilidad de esta técnica y la ventaja de obtener un polímero conductor al mismo tiempo que es dopado, explican su creciente popularidad. La preparación de polímeros conductores por métodos electroquímicos se hace desde hace por lo menos 145 años, cuando Letheby produjo una forma de polianilina.¹ En una tentativa por encontrar una prueba sensible para la anilina que se formaba en los estómagos de pacientes envenenados con nitrobenceno, disolvió dos onzas de anilina en ácido sulfúrico diluido e insertó dos placas de platino como electrodos conectados a una celda Grove. Letheby observó inmediatamente el crecimiento de una capa gruesa de un material quebradizo azul-verde en el electrodo positivo; este material fue conocido más tarde como polianilina. En 1968, Dall'Olio produjo el pirrol negro conductor ($\sigma = 8 \text{ Scm}^{-1}$) por medio de la oxidación electroquímica del pirrol en ácido sulfúrico acuoso.¹ Años después, en 1979, Díaz² logró sintetizar películas de polipirrol con una alta conductividad ($\sigma = 100 \text{ S cm}^{-1}$). Los polímeros que tienen una alta con-

ductividad eléctrica, similar a la de un metal, son el poliacetileno, el polipirrol, el politiofeno y la polianilina; pero también hay polímeros semiconductores, como el poli(N-vinilcarbazol), que tienen aplicaciones muy interesantes.

Polimerización electroquímica

El proceso de polimerización electroquímica normalmente se lleva a cabo en un sistema electroquímico típico (figura 1), que consiste de una celda de electrólisis con tres electrodos, electrodo soporte, monómero y disolvente. El mecanismo de la electropolimerización puede ser catiónico, aniónico o por radicales libres, todo depende del electrodo de trabajo seleccionado y del sistema de reacción. La polimerización puede iniciarse en el propio monómero, si es activo electroquímicamente o mediante iniciadores adicionados. Durante la reacción, las especies activas electroquímicamente sufren una reacción heterogénea en la superficie del electrodo y pueden donar uno o más electrones (bajo condiciones anódicas), u obtener electrones del electrodo (condiciones catódicas). Los centros activos reaccionan con las moléculas del monómero cerca de la superficie y se propagan



Fanny Rabel, (detalle).

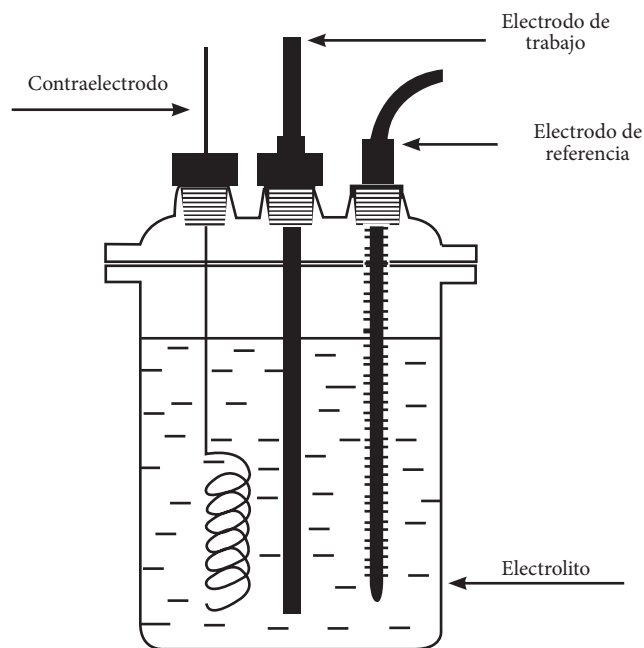


Figura 1. Dispositivo electroquímico típico.

como en un proceso normal de polimerización. El polímero obtenido puede depositarse en la superficie del electrodo, precipitar si no es soluble en la solución o disolverse si es soluble en ella.³ El proceso de transferencia de cadena y la terminación pueden ser semejantes a los pasos correspondientes en las polimerizaciones químicas, pero pueden aparecer nuevos procesos que involucren reacciones en los electrodos. Un mecanismo específico de terminación de la polimerización electroquímica ocurre cuando la cadena activa del polímero transfiere electrones a o desde el electrodo.⁴

Un mecanismo de la polimerización electroquímica ocurre cuando el polímero transfiere electrones

La característica más sobresaliente de la polimerización electroquímica es que tanto la polimerización como el dopaje con el electrolito soporte y el procesamiento se realizan simultáneamente, mientras que, en los métodos convencionales, primero se lleva a cabo la síntesis del polímero, seguida por el dopaje y el procesamiento.⁵ Otras ventajas de este tipo de polimerización es que las reacciones se realizan a temperatura ambiente, es posible producir películas homogéneas sobre la superficie del electrodo y el espesor de la película se puede controlar al variar la corriente o el potencial con el tiempo.¹ También el sistema de electrólisis puede combinarse con técnicas espectroscópicas o electroanalíticas para explicar la rapidez y el mecanismo de reacción.

Tanto las condiciones de la electropolimerización como el régimen de electrodeposición,⁶ el potencial de deposición,⁷ la naturaleza del electrolito soporte^{8,9} y el contenido de humedad del disolvente^{10,11} afectan las propiedades de los polímeros conductores. La presencia de aniones y cationes en el electrolito puede influir en la terminación de la cadena del polímero, para determinar de esta manera las características fisicoquímicas del producto.¹² El crecimiento de la película depende de la naturaleza del anión del electrolito soporte, cuanto más pequeño sea el anión ($\text{ClO}_4^- < \text{BF}_4^- < \text{PF}_6^- < \text{AsF}_6^- < \text{SbF}_6^-$)¹³ que se asocia con la forma oxidada del polímero, más rápido es el crecimiento.

Selección de disolvente, electrolito soporte y electrodos

El medio electrolítico, que se compone de la pareja disolvente-electrolito, también influye en la naturaleza de los procesos electroquímicos. Las propiedades químicas de este medio electrolítico afectan el mecanismo de reacción electroquímico de la misma manera en que los disolventes afectan una reacción química. En general, la pareja disolvente-electrolito debe ser electro-inerte dentro del intervalo de potencial seleccionado, disolver el monómero en cuestión, tener un alto grado de conductividad y ser de baja viscosidad. Las principales consideraciones que deben tomarse en cuenta con respecto al electrolito soporte son: solubilidad, grado de disociación, movilidad, potencial de descarga, actividad prótica y formación de pares iónicos.⁴

Debido a que en la polimerización electroquímica se producen radicales intermediarios que normalmente son especies muy reactivas, los disolventes apróticos, como el acetonitrilo y el benzonitrilo, que son nucleófilos pobres, se emplean con fre-

cuencia. Los disolventes apróticos nucleofílicos, como la dimetilformamida o los alcoholes, sólo se pueden usar si se adicionan ácidos próticos para disminuir la nucleofilidad del electrolito resultante. Las sales que pueden usarse para efectuar la polimerización electroquímica y que se encargan de proveer la conductividad a la solución electrolítica y permiten la incorporación del anión en la matriz son las sales de amonio cuaternarias del tipo $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ (donde R= alquilo o arilo y X = Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , BF_4^- o PF_6^-), o las sales metálicas del tipo M^+X^- (M= Li^+ , Na^+ y X= BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$).⁵

Los electrodos se deben seleccionar cuidadosamente para que no se oxiden durante el proceso de oxidación electroquí-

mica. Algunos metales como el hierro, el aluminio, el indio y la plata son materiales que no deben emplearse como ánodos en la polimerización del polipirrol y el politiofeno, ya que pueden oxidarse antes de que se produzca la polimerización. Los metales que se han utilizado con mucho éxito como ánodos son cromo, oro, níquel, paladio, platino y titanio.² El platino y el oro casi siempre se prefieren para las oxidaciones anódicas; también se emplean como ánodos el carbón y el grafito. En general, el electrodo que se selecciona para una electrólisis en particular debe por lo menos reunir los siguientes requisitos: ser un buen conductor, electroinerte y, si es posible, su superficie debe ser un catalizador efectivo para la reacción.⁴ Para que un electrodo de referencia, como el electrodo estándar de calomel saturado, ECS, funcione adecuadamente, debe mantenerse estable con respecto al tiempo y la temperatura y su potencial no debe experimentar ningún cambio durante una medición. El electrodo de calomel saturado se emplea en sistemas acuosos, mientras que las sales de Ag/Ag^+ se utilizan como electrodos de referencia en disolventes apróticos.¹⁴



Fanny Rabel, 1971, *El torbellino social*, mixta sobre papel sobre lámina, 154 × 122 cm (detalle).

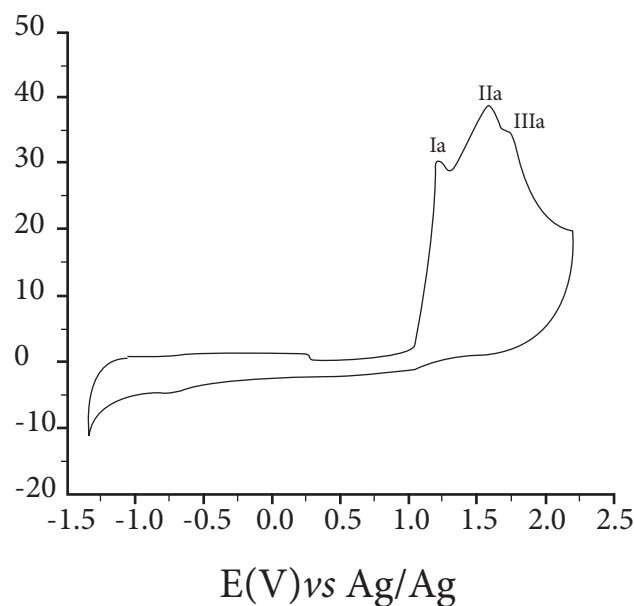


Figura 2. Voltamperograma cíclico de la electropolimerización de NVC 1mM en un medio de NaClO_4 0.1 M en CH_3CN . $\nu = 50 \text{ mV/s}$.

Voltamperometría cíclica

La síntesis electroquímica de pirrol,¹⁵ tiofeno,¹⁶ anilina,¹⁷ N-vinilcarbazol¹⁸ y sus derivados¹⁹ se ha reportado extensamente en la literatura. Uno de los factores más importantes en una electrosíntesis es el comportamiento redox del monómero, por lo tanto, es necesario estudiarlo en el sistema seleccionado antes de hacer la electropolimerización. Aunque hay muchas técnicas electroanalíticas que pueden emplearse para este propósito, la voltamperometría es más conveniente por su selectividad. La voltamperometría cíclica (VC) es quizás la técnica electroanalítica más efectiva y versátil disponible para estos estudios. Un sistema VC típico está compuesto de un potenciostato con un generador de función, un procesador X-Y y una celda VC. Una celda VC está compuesta de tres electrodos: el electrodo de trabajo, el contraelectrodo y un electrodo de referencia.

La electrólisis directa de una solución de N-vinilcarbazol (NVC) en CH_3CN , utilizando NaClO_4 como electrolito soporte y electrodos de trabajo y contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia Ag/Ag^+ , resulta en un recubrimiento en la superficie del electrodo de trabajo con un polímero electroconductor de color verde oscuro. En la figura 2 se muestra el voltamperograma cíclico del NVC. El ciclo se inicia en el potencial de corriente nula ($E=0.25 \text{ V}$) y continúa el barrido con una rapidez de 50 mV/s hacia potenciales más positivos hasta llegar a un valor de potencial de inversión $E_{\lambda 1}=2.2 \text{ V}$. En el barrido directo se aprecian tres picos de oxidación; el primero, Ia, se encuentra en un potencial de 1.225 V y se debe a la oxida-

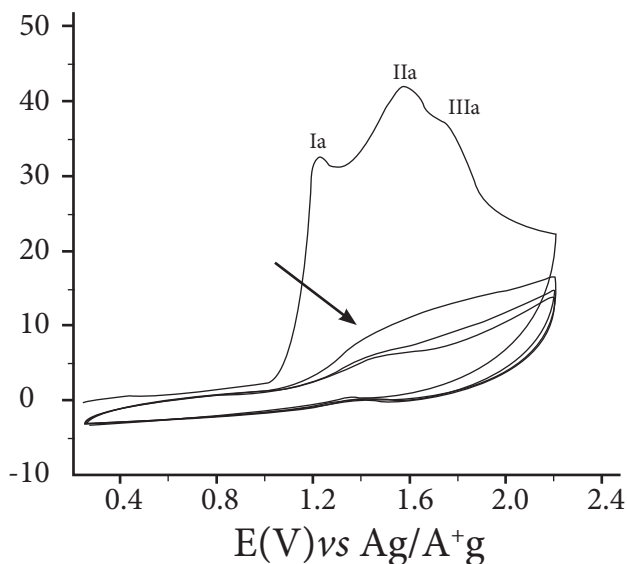


Figura 3. Voltamperogramas cíclicos de la electropolimerización de NVC 1mM en un medio de NaClO_4 0.1 M en CH_3CN . 4 ciclos. $v=50$ mV/s. $E_{\lambda}=2.2$ V.

ción del grupo carbazol al dicatión 3-3'-dicarbazil, y los dos últimos IIa (1.58 V) y IIIa (1.74 V) se asocian con la activación del grupo vinilo. Cuando se invierte la dirección de barrido en 2.2 V y se continúa hacia potenciales más negativos hasta llegar a -1.35 V, no se aprecia ningún pico de reducción. La ausencia de estos picos indica que la reacción es irreversible.



Fanny Rabel, *Autoretrato*, óleo sobre masonite, 123 × 79 cm (detalle).

Influencia del potencial de depósito

En la figura 3 se muestran los voltamperogramas cíclicos de la electropolimerización del N-vinilcarbazol. Como se puede apreciar, cuando se realizan los barridos hacia potenciales positivos desde 0.25 V hasta 2.2 V, la corriente tiende a disminuir a partir del segundo ciclo, este hecho y la ausencia de picos de reducción y oxidación de oligómeros indican que se inhibe la formación de películas conductoras. La formación de un depósito no conductor, favorecido por la activación electroquímica del grupo vinilo, trae consigo la pasivación del electrodo.

Cuando se invierte la dirección del barrido de potencial antes del tercer pico ($E_{\lambda}=1.69$ V), tampoco se deposita el polímero electroconductor, como lo muestra la figura 4; sin embargo, en el segundo ciclo puede apreciarse una corriente de oxidación a partir de 0.8 V, esta señal puede deberse a la oxidación del oligómero formado en el primer barrido, pues es más fácil oxidar una macromolécula con electrones deslocalizados que una molécula de monómero. En los siguientes ciclos la corriente disminuye y el electrodo se pasiva, pero se puede ver que hay un notable incremento en la corriente de los ciclos sucesivos (2-4) con respecto de los ciclos mostrados en la figura 3.

A medida que el potencial de inversión se acerca al potencial del primer pico, Ia, se obtienen mejores resultados en términos del crecimiento del polímero al aumentar la corriente con cada ciclo. Cuando el potencial de polimerización está más cercano al primer valle que al pico de activación del carbazol, las películas que se depositan son de color amarillo y el electrodo se pasiva después de algunos ciclos. Por el contrario, cuando el potencial de deposición se encuentra muy cerca del pico de

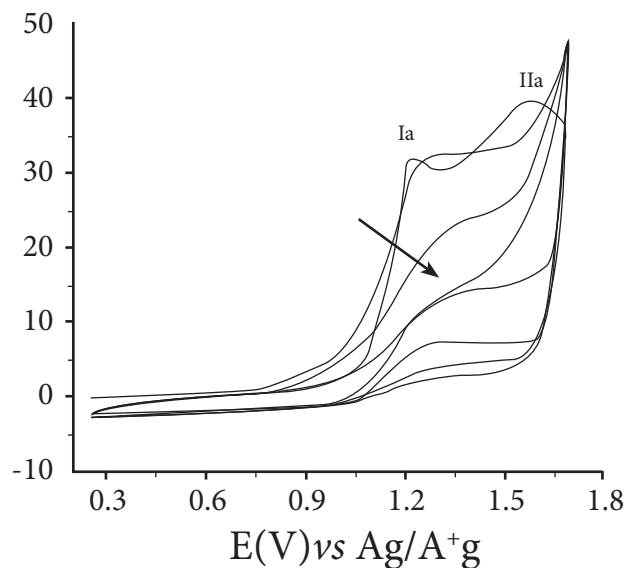


Figura 4. Voltamperogramas cíclicos de la electropolimerización de NVC 1mM en un medio de NaClO_4 0.1 M en CH_3CN . 4 ciclos. $v=50$ mV/s. $E_{\lambda}=1.69$ V.

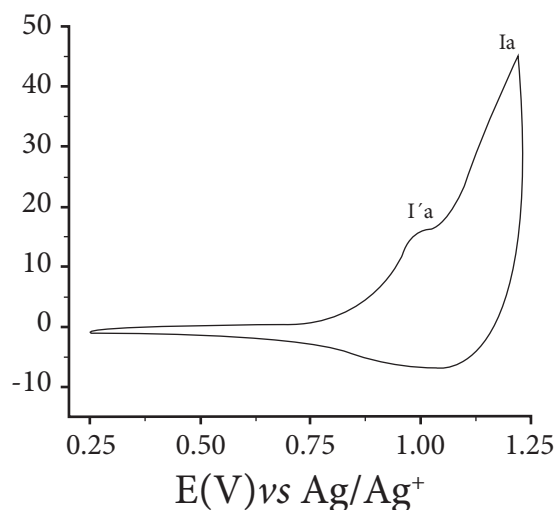


Figura 5. Voltamperogramas cíclicos de la electropimerización de NVC 1mM en un medio de NaClO_4 0.1 M en CH_3CN . 50 ciclos. $v=50$ mV/s. $E_\lambda=1.22$ V.

activación del carbazol, el polímero que se forma es de color verde oscuro. La figura 5 muestra los primeros 50 ciclos de la polimerización electroquímica del NVC cuando el potencial de inversión se fija en 1.22 V. En esta figura se observan claramente dos picos, uno de reducción, I_c , y otro de oxidación, I_a . El pico I_c corresponde a la reducción del dímero 9,9'-divinil-3-3'-dicarbazil cuando se lleva a cabo el barrido inverso en el primer ciclo, y el pico I_a corresponde a su subsiguiente oxidación

en el segundo ciclo. En los ciclos posteriores, estos picos corresponden a la reducción y oxidación de la película conductora que se está depositando sobre el electrodo de trabajo, con la incorporación del anión dopante. El incremento continuo de la corriente que presenta este polímero puede asociarse con un alto grado de conjugación en la cadena principal, ya que esto permite una mayor incorporación de iones dopantes. Estos cambios en la estructura del polímero probablemente originan el color verde oscuro que presenta.

Influencia de la rapidez de barrido

En las figuras 6 y 7 se muestra cómo se modifican los voltamperogramas de la electropimerización del N-vinilcarbazol cuando se incrementa la rapidez de barrido. Las películas de polímero que se depositan sobre el electrodo de trabajo cambian de un color verde oscuro, cuando se lleva a cabo el depósito a rapideces menores a 100 mV/s (figura 6), a un color amarillo cuando se emplean rapideces cercanas a 1000 mV/s (figura 7). Altas rapideces de barrido generan una capa de difusión muy pequeña porque ésta no tiene el tiempo suficiente para relajarse a sus estado de equilibrio, lo que provoca que las cadenas del polímero en crecimiento sean muy cortas. Estos resultados en el cambio de color de las películas conductoras son muy similares a los obtenidos en el estudio de la influencia del potencial de deposición de la polimerización. Los polímeros que tienen un bajo grado de conjugación presentan un color amarillo, mientras que los que tienen un alto grado de conjugación son de color verde oscuro.



Fanny Rabel, *Sin título*, óleo sobre masonite, 80 × 120 cm (detalle).

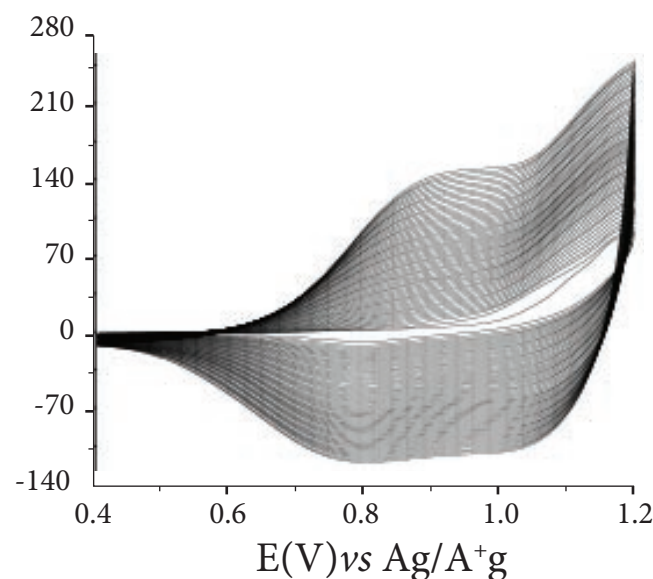


Figura 6. Voltamperogramas cíclicos de la electropimerización de NVC 5 mM en un medio de NaClO_4 0.1 M en CH_3CN . 50 ciclos. $v=50$ mV/s. $E_\lambda=1.196$ V.

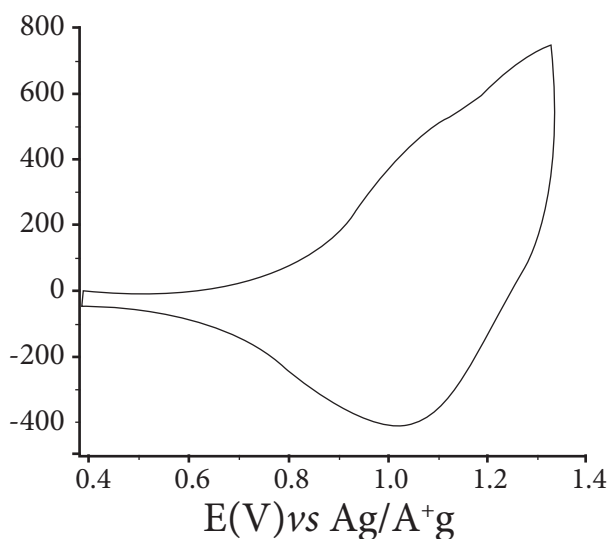


Figura 7. Voltamperogramas cíclicos de la electropolimerización de NVC 5 mM en un medio de NaClO_4 0.1 M en CH_3CN . 50 ciclos. $v=1200$ mV/s. $E_\lambda=1.334$ V.

La forma de los voltamperogramas de los polímeros obtenidos también cambia con la rapidez de barrido. En el voltamperograma a 50 mV/s (figura 6) se aprecian dos picos de reducción en 1.05 y 0.78 V y un pico de oxidación en 0.9 V. Por el contrario, en el voltamperograma a alta rapidez de barrido (figura 7) sólo se aprecia un pico de reducción en 1.05 V y el pico de oxidación no está bien definido. En estas figuras se aprecia que en el barrido hacia potenciales más positivos es más fácil oxidar el polímero que el monómero, y en el barrido hacia potenciales más negativos es más fácil llevar a cabo la reducción



Fanny Rabel, *Sin título*, acrílico sobre fibrasel, 60 × 80 cm (detalle).

recto aparece el pico de oxidación del monómero, Ia, en un potencial de 1.11 V. Los picos en 0.795 V, Ic (barrido hacia potenciales negativos) y 0.86 V, IIa, corresponden a la reducción y oxidación, respectivamente, del dicatión 9,9'-dietil-3,3'-dicarbazil. En esta figura también se aprecia que los siguientes ciclos pasan por el mismo lugar, es decir, la corriente eléctrica no aumenta pero tampoco disminuye. El hecho de que no haya

La forma de los voltamperogramas de los polímeros cambia con la rapidez de barrido. A altas rapideces se obtiene un material en cadenas más cortas

del monómero que la del polímero, por lo que a medida que es más larga la cadena del polímero es más difícil de reducir. Este hecho sugiere que a altas rapideces de barrido se obtiene un material con cadenas más cortas y, por lo tanto, menos conjugadas.

Influencia del material del electrodo

En la figura 8 se muestran los voltamperogramas cíclicos de la electropolimerización del 9-etilcarbazol. El primer ciclo se inicia en 0.4 V y se hace un barrido hacia potenciales más positivos, hasta el potencial de inversión de 1.5 V. En el barrido di-

un incremento en la corriente indica que los oligómeros que se forman no se depositan sobre el electrodo. Al no haber un depósito de un material conductor se esperaría una disminución en la corriente porque la zona de agotamiento crece y el monómero se va consumiendo, pero este comportamiento no se ve reflejado en el voltamperograma. Una posible explicación sería que los oligómeros sean solubles en el medio y se difundan hacia el seno de la solución, lo que implicaría la llegada de nuevas moléculas de monómero para oxidarse y formar más oligómeros. Cuando se polimeriza una mayor concentración de etilcarbazol, el electrodo de trabajo se cubre de un material de color

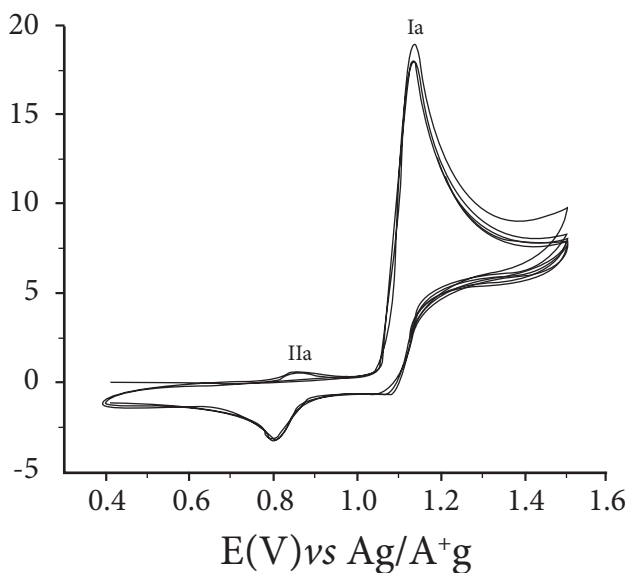


Figura 8. Voltamperogramas cíclicos de la electropolimerización de 9-etilcarbazol 1 mM en un medio de NaClO_4 0.1 M en CH_3CN . 4 ciclos. $v=100$ mV/s. $E_{\lambda 1}=1.5$ V. $E_{\lambda 2}=0.4$ V

verde oscuro, pero cuando se retira el electrodo de la celda, éste sale limpio y el polímero se queda en solución; esto significa que el polímero crece en la región cercana al electrodo, pero no se deposita sobre él. El poli(9-etilcarbazol) sólo se deposita sobre un electrodo de oro.

Conclusiones

La síntesis electroquímica permite obtener un polímero conductor al mismo tiempo que es dopado. Además, como no se añaden iniciadores y catalizadores al sistema de reacción, el material obtenido no necesita pasar por un proceso de purificación. Una de las desventajas que puede presentar este tipo de polimerización es el potencial de oxidación o reducción del disolvente, ya que una ventana estrecha de potencial limita la cantidad de monómeros que se polimerizan, sin embargo, este problema se ha solucionado con el uso de los líquidos iónicos. Para que las condiciones de polimerización sean las óptimas para un monómero en particular se debe hacer un buen estudio voltamperométrico.

Bibliografía

- ¹ R.G. Linford, *Electrochemical Science and Technology of Polymers*, vol. 2, Elsevier Applied Science, Nueva York, 1990.
- ² A.F. Diaz, K.K. Kanazawa, G.P. Gardini, *Chem. Soc., Chem. Commun.*, **635** (1979).
- ³ X. Zhang, J. Bell, M. Narkis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62** (1996), 1303.

- ⁴ A. Önal, *Polymeric Materials Encyclopedia*, J. Salamone (ed.), Vol. 2, CRC Press, Nueva York, 1996, pp. 1982-1991.
- ⁵ K. Guranathan, A.V. Murugan, R. Marimuthu, U.P. Mulik, D.P. Amalnerkar, *Materials Chemistry and Physics*, **61** (1999), 173.
- ⁶ M. Skompska, L. Peter, *J. Electroanal. Chem.*, **383** (1995), 43.
- ⁷ M. Skompska, A. Hillman, *J. Electroanal. Chem.*, **433** (1997), 127.
- ⁸ S. Bhadani, *J. Applied Polym. Sciene*, **42** (1991), 1271.
- ⁹ S. Balaei, J.J. Aarón, A. Desbene-Monvernay, P. Lacaze, *Synthetic Metals*, **53** (1), (1992), 95.
- ¹⁰ M. Skompska, L. Peter, *J. Electroanal. Chem.*, **398** (1995), 57.
- ¹¹ M. Skompska, A. Kudelski, *J. Electroanal. Chem.*, **403** (1996), 125.
- ¹² S. Vico, V. Carlier, C. Buess-Herman, *J. Electroanal. Chem.*, **475** (1999), 1.
- ¹³ A. Desbene-Monvernay, J. Dubois, P. Lacaze, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **370** (1985).
- ¹⁴ H. Vassos, *Electroquímica Analítica*, Limusa, México, 1987.
- ¹⁵ S. Geetha, D.C. Trivedi, *Materials Chemistry and Physics*, **88** (2004), 388.
- ¹⁶ S. Geetha, D.C. Trivedi, *Synthetic Metals*, **155** (2005), 232.
- ¹⁷ S. Tirkeş, A. Cihaner, A. Önal, *Polym. Int.*, **56** (2007), 1040.
- ¹⁸ J.M. Reyna-González, M. Aguilar-Martínez, J.A. Bautista-Martínez, E. Rivera, I. González, P. Roquero, *Polymer*, **47** (2006), 6664.
- ¹⁹ S. Hossein, A. Entezami, *Polym. Adv. Technol.*, **12** (2001), 524.

*jmrg76@hotmail.com, **riverage@iim.unam.mx



Fanny Rabel, 1985, *Las medusas*, mixta sobre papel, 89 × 58 cm (detalle).

Tecnología MEMS: un pequeño mundo con grandes posibilidades

Laura A. Oropeza Ramos, IIMAS, UNAM y Mathieu Hautefeuille, Centro UNAMems, UNAM.

La tendencia tecnológica actual se ha inclinado hacia el desarrollo de herramientas que nos permitan explorar el mundo microscópico. Así surge el tema que aquí se aborda. El desarrollo de este tipo de maquinaria infinitesimal* comenzó alrededor de la década de 1970. En Estados Unidos se llamaron MEMS, que significa *micro electromechanical systems* (micro-sistemas electromecánicos), en Europa, MST (*micro systems technology*, tecnología de microsistemas) y en Japón simplemente se refirieron a esta tecnología emergente como *micro machines* (micromáquinas). En México, el término MEMS se adoptó de manera generalizada desde hace poco más de un lustro. Sin embargo, lo trascendente es la utilidad que se le ha dado así como la importancia que esta tecnología ha adquirido con el paso del tiempo.

Los MEMS surgieron como dispositivos integrados por elementos mecánicos (partes móviles) y electrónicos (o eléctricos) que funcionaban como sensores y actuadores de tamaños micrométricos, fabricados por medio de técnicas y materiales usados en semiconductores, por ejemplo en obleas de silicio (Si). Estas técnicas de microfabricación se basan en fotolitografía,

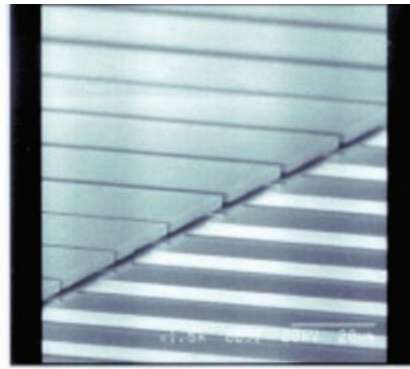
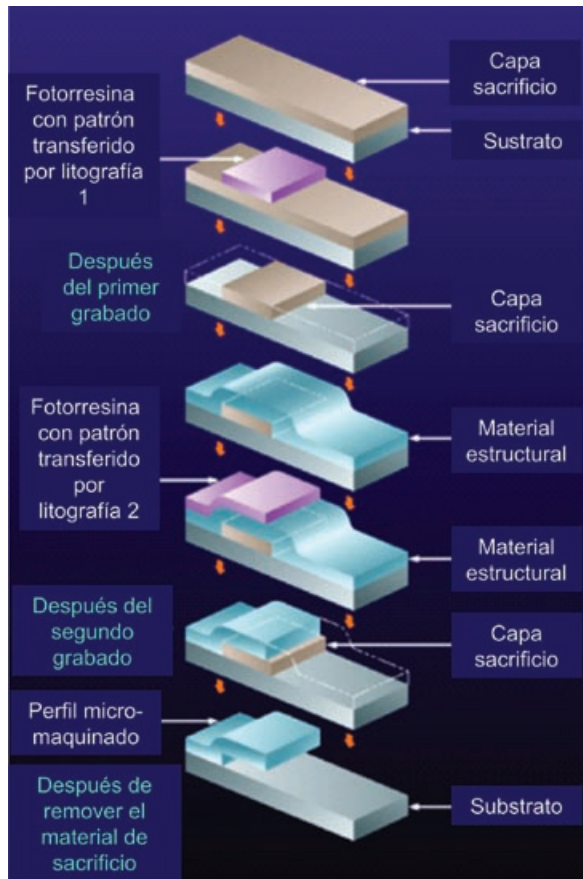
lo que permite sistemas de producción en serie de tal manera que los costos de producción pueden reducirse significativamente.¹ Sin embargo, el concepto de MEMS se ha extendido a otro tipo de miniaturas, incluyendo dispositivos y sistemas magnéticos, térmicos, fluidicos y ópticos, con o sin partes móviles, y a la utilización de otros materiales estructurales como titanio, nitruros, cerámicos, metales y diferentes polímeros.² De esta manera, las aplicaciones potenciales de la tecnología MEMS se han esparcido hacia diversas áreas tanto científicas como tecnológicas, como la ciencia básica, la instrumentación médica, la industria automotriz, la de telecomunicaciones y la petrolera, entre otras.³

Elección de materiales para transductores MEMS

Antes de 1996 casi todos los procesos de fabricación de MEMS podían clasificarse en dos categorías principales: micromaquinado superficial (*surface*) y micromaquinado en bloques (*bulk*).³ El primero genera microestructuras por medio de ciclos de depósito y remoción de capas delgadas sobre un sustrato. El maquinado en bloques se refiere a procesos en los que se



Kiyoto Ota, 2002, *Fu*, hierro colado, 70 × 60 × 20 cm (detalle).



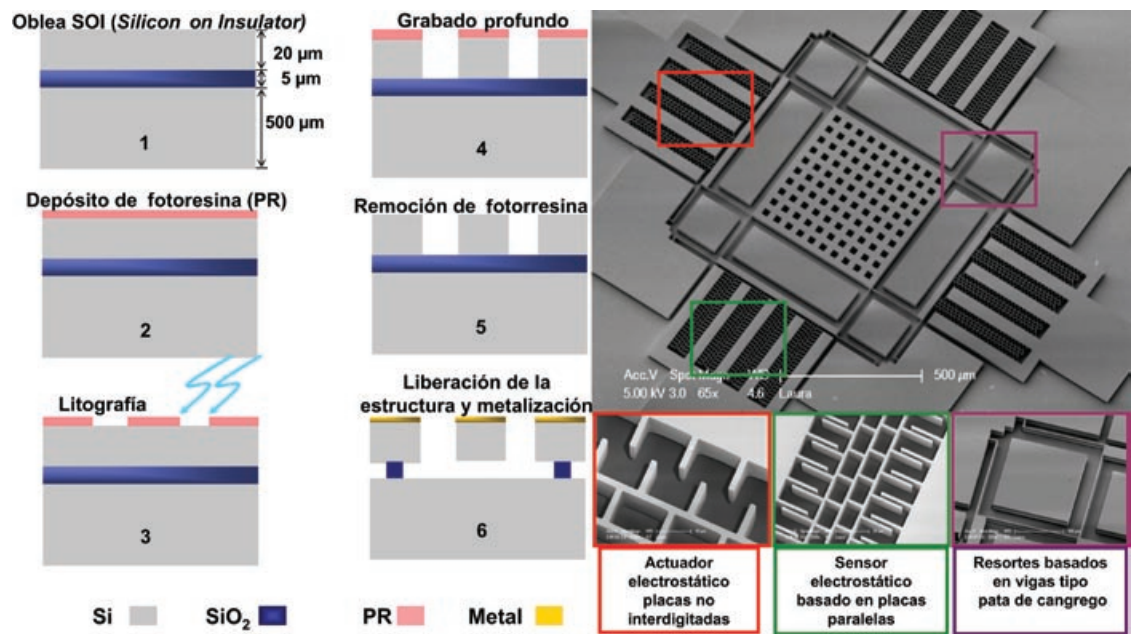
a)



b)

Figura 1. Pasos del proceso de microfabricación superficial. Los depósitos de capas delgadas se utilizan para crear componentes MEMS y obtener espacios de aire entre las capas, permitiendo así el movimiento. Se muestran fotografías de MEMS fabricados con este procedimiento, tomadas con un microscopio electrónico de barrido: a) arreglo de microcantilevers cortesía de María Napoli,⁴ Universidad de California, b) microengranes cortesía de los Laboratorios Sandia.⁵

Figura 2. Esquema de un proceso de microfabricación en bloques, que comienza con una oblea tipo SOI-Silicon on Insulator (silicio sobre aislante). En este caso se trata de una capa estructural de silicio de 20 μm sobre 5 μm de SiO_2 (óxido de silicio), de la cual se remueve o graba material permitiendo estructuras en 3D. Fotografía tomada con un microscopio electrónico de barrido de un microgiroscopio.⁶



graban, esculpen o excavan los sustratos de Si, vidrio u otros materiales, en forma selectiva, para formar microestructuras de mayor profundidad. Ejemplos de dispositivos provenientes de estos dos tipos de flujos de fabricación se muestran en las figuras 1 y 2.

La selección del tipo de proceso de micromaquinado depende de varios criterios, pero la decisión se basa principalmente en las especificaciones del dispositivo y en las tolerancias de fabricación. Estructuras mayores de 10 μm de espesor indican el uso de micromaquinado en bloques, mientras que

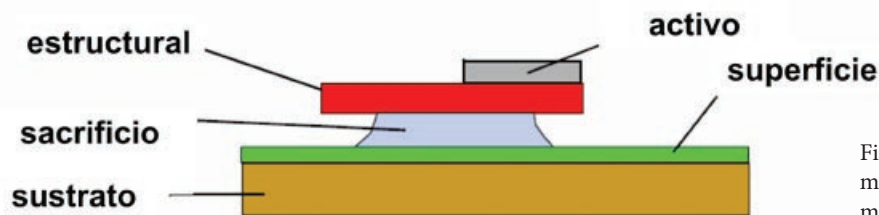


Figura 3. Categorías de materiales micromecánicos en un ejemplo de maquinado superficial.⁷

estructuras de espesores menores de 10µm normalmente requieren procesos superficiales o bien un procesamiento híbrido bloques/superficial.

Dentro de estos procesos, es posible clasificar los materiales involucrados en cinco categorías principales, como se muestra en la figura 3.⁷ El material estructural es aquel cuyas propiedades de interés son el módulo de Young, el esfuerzo de cedencia, la densidad, esfuerzos y gradientes residuales, así como propiedades eléctricas, conductividad térmica y estabilidad a largo plazo. Los materiales de espaciado se remueven completa o parcialmente para liberar las estructuras, de tal forma que pueden adquirir movimiento; por esta razón se les llama materiales de sacrificio. Los materiales de superficie son aquellos que se utilizan para proteger el sustrato o el material estructural de ciertos pasos de abrasión, y son imprescindibles cuando se requiere aislamiento térmico. Los materiales activos se incorporan en las microestructuras para explotar sus características especiales de transducción, como la piezorresistencia del Si para medir esfuerzos, el efecto piezoeléctrico del ZnO, PZT y AlN, para sensado y actuación de esfuerzos, el coeficiente de temperatura de las propiedades termoeléctricas del Si, aluminio (Al) y otros conductores para medir temperatura, así como varios materiales magnéticos que permitan acoplar mecánicamente campos magnéticos.

Actualmente, la expansión en el rango de aplicaciones de la tecnología MEMS ha generado la necesidad de nuevos materiales y nuevas técnicas de fabricación para las estructuras deseadas. Además, tanto el establecimiento como el mantenimiento de líneas de microfabricación clásicas pueden ser de alto costo, lo que restringe la tecnología MEMS a entidades que poseen un cuarto limpio. Todas estas limitantes han forzado el desarrollo de microestructuras con otros materiales y nuevos procesos de uso más conveniente y de menor costo.

Durante los últimos años, la investigación en MEMS se ha ampliado para incluir varios materiales como semiconductores compuestos, diamante, cerámicos y polímeros.⁸ Cada vez más, los sistemas MEMS se desarrollan con un proceso propio y una combinación de materiales adecuados. En el ejemplo de la figura 4 se presenta un proceso de fabricación de un módulo de sensores múltiples sobre el mismo sustrato de silicio. Se utilizan cuatro materiales diferentes, elegidos por sus características⁹ y tras considerar las diferentes propiedades físicas que detecta cada sensor. Aunque esa tendencia puede aumentar los tiempos de fabricación, también permite producir sistemas a la medida que resuelven problemas específicos. A continuación se mencionan algunos ejemplos de sistemas MEMS en los que los materiales involucrados juegan un papel determinante en el funcionamiento y aplicación de los microdispositivos.

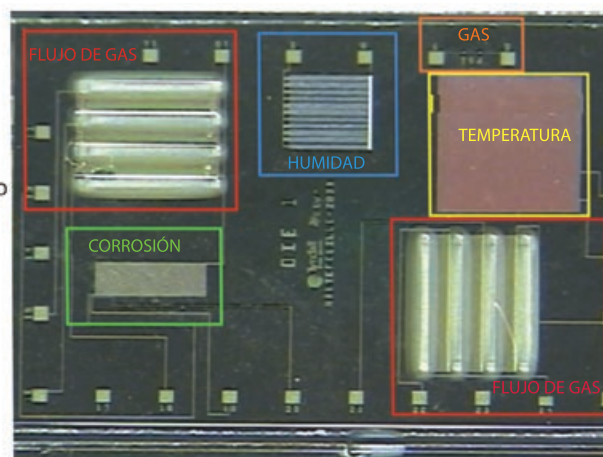
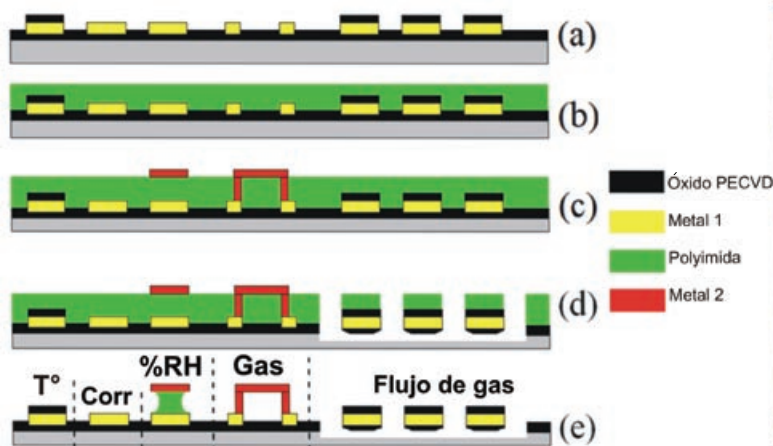
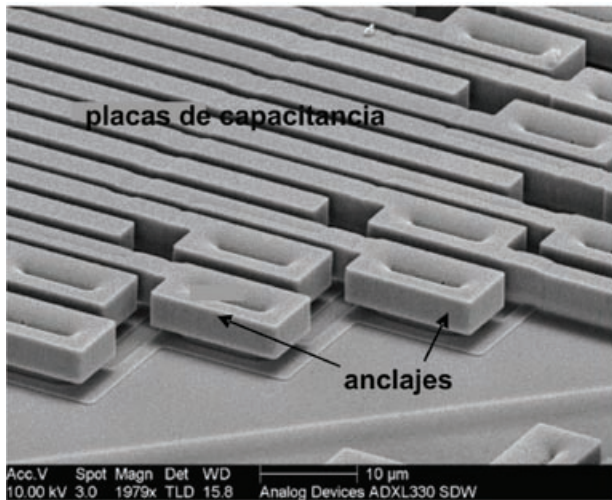
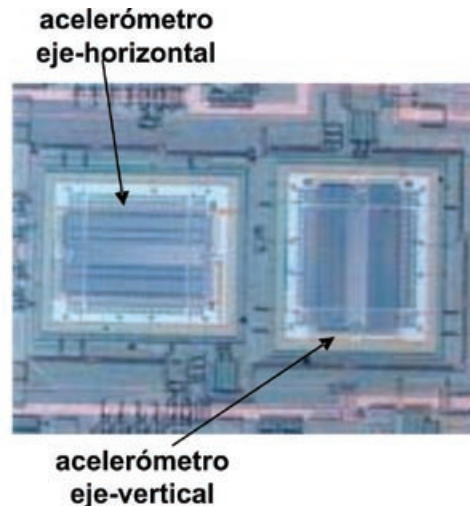


Figura 4. Proceso de fabricación de un módulo de sensores múltiples sobre silicio. Se utilizan cuatro materiales diferentes, elegidos por sus características.⁹



a)



b)

Figura 5. Vista desde arriba del ADXL250 de Analog Devices, Inc: Microacelerómetro de doble eje integrado monolíticamente.¹²

Los ejemplos clásicos con silicio

El silicio es sin lugar a dudas uno de los materiales más importantes de nuestra era. La invención del transistor, que revolucionó la electrónica en los años cuarenta y que finalmente desembocó en el desarrollo de los circuitos integrados, fue posible gracias a la capacidad de este material de funcionar como semiconductor. De ahí surgió la idea de utilizar una base tecnológica similar a la de estos circuitos integrados en sustratos de Si, pero ahora con partes móviles. De esta manera se podía hacer uso de sistemas de transducción electromecánica en el mismo sustrato e integrar estos sensores o actuadores con componentes microelectrónicos para el procesamiento de las señales.

La naturaleza cristalina del Si ofrece grandes ventajas no sólo eléctricas sino también mecánicas. Así, por medio de la utilización de impurezas en el material (agentes dopantes) se puede controlar de manera precisa su conductividad eléctrica. De igual forma, el Si tiene altos valores de elasticidad (módulo de Young ~160 GPa) lo que lo hace mecánicamente robusto.¹⁰ Resulta entonces un material muy atractivo para microactuadores, osciladores y arreglos de alta frecuencia, entre otros.

El viejo microacelerómetro

Uno de los primeros éxitos comerciales basados en tecnología MEMS fue el activador para bolsas de aire de automóviles, que se basa en un acelerómetro MEMS. La primera demostración de uno en su tipo se realizó en la Universidad de Stanford, California, en 1979.¹¹ Sin embargo, no fue sino quince años después y tras haber pasado por procesos de diseño, rediseño, caracterización y calificación en el laboratorio, cuando este dispositivo se aceptó para sistemas de seguridad de bolsas de aire en la industria automotriz.

A la fecha la empresa Analog Devices produce la serie ADXL de microacelerómetros comerciales.¹² Cada eje de movimiento se detecta por medio de una masa de prueba, un sensor capacitivo para medir desplazamiento y circuitos CMOS para el procesamiento de las señales, todos integrados en un chip (figura 5). Un acelerómetro unidireccional se puede modelar como un sistema de masa-resorte como se muestra en la figura 6. La masa de prueba es una placa de Si soportada por vigas con dobleces y ancladas a un soporte, las cuales aportan una rigidez efectiva y hacen así la función de resortes. Cuando una acelera-

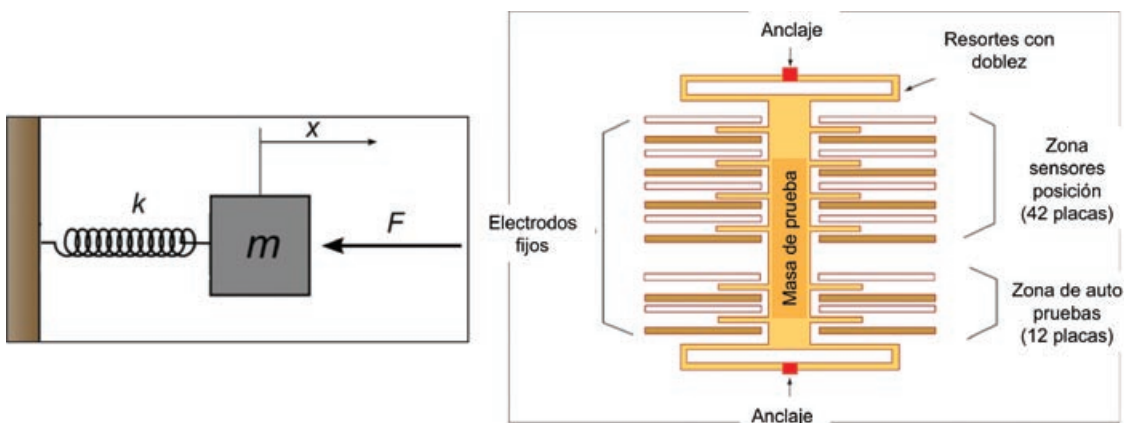


Figura 6. Esquema del modelo de un acelerómetro como sistema de masa resorte.¹²

ción externa ocurre, la masa se mueve con respecto a los anclajes de los resortes. El movimiento se detecta por medio del arreglo de placas paralelas, cuya capacitancia cambia con respecto al desplazamiento de la placa móvil.

La piezorresistividad para medir presión

La piezorresistividad es un conocido fenómeno físico que se utiliza con frecuencia en sistemas de transducción a cualquier escala. Su nombre se deriva de la palabra griega *piezein* que significa “presión aplicada”. El fenómeno consiste en el cambio de la resistencia eléctrica como respuesta a un esfuerzo mecánico. Fue descubierto por Lord Kelvin en 1856¹⁰ y es una de las tantas propiedades del protagonista de esta sección, es decir, el silicio. Sus coeficientes piezorresistivos dependen de la orientación cristalina y cambian significativamente de una dirección a otra. También dependen del tipo de dopante (tipo-n o tipo-p) y de su concentración.

La esencia del funcionamiento de la mayoría de los sensores de presión micromaquinados consiste en un diafragma soportado en las orillas, que se flexiona en respuesta a una presión transversal (figura 7). Esta deformación se detecta por medio de la medición de los esfuerzos en el diafragma o al medir directamente el desplazamiento del mismo.

Los piezorresistores pueden implementarse dopando selectivamente ciertas porciones del diafragma, lo que forma resistores aislados en las juntas donde se deforma el material. En el proceso de diseño se pueden explorar las configuraciones de los piezorresistores, de tal forma que se maximice la señal al colocar los resistores en el punto de esfuerzo máximo del diafragma.¹³

BioMEMS: en busca de un viaje al interior del cuerpo humano

Dentro del mundo de la miniaturización, han llamado la atención aquellos sistemas que repercuten directamente en aplicaciones médicas y biológicas. En general, los BioMEMS pueden definirse como dispositivos o sistemas construidos mediante técnicas inspiradas en fabricación a escalas micro y nanométricas, los cuales se utilizan para procesamiento, suministro, manipulación, análisis o construcción de entidades biológicas y químicas.¹⁴ Este tipo de dispositivos pueden ocupar un lugar preponderante en una gran variedad de interfaces entre las disciplinas biológicas y biomédicas y los micro y nanosistemas.

Dentro del amplio rango de aplicaciones de BioMEMS se deben mencionar los sistemas para realizar diagnósticos de ADN y microarreglos de proteínas, microválvulas y microbombas, así como nuevos materiales que se emplean para el análisis de microfluidos, la ingeniería de tejidos, las modificaciones de superficie, microimplantes y los sistemas de suministro de medicamentos, entre muchos otros. Al resultado de in-

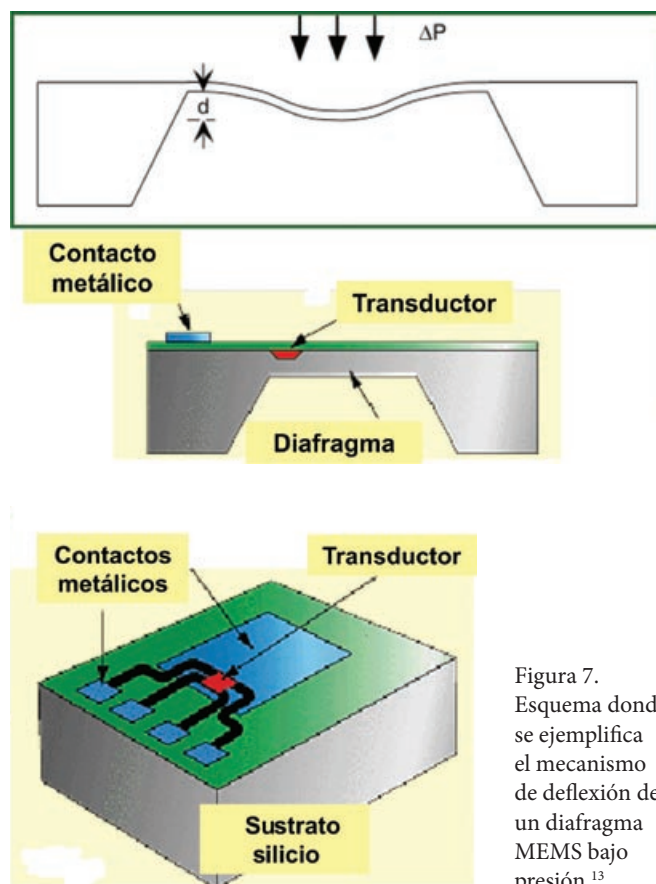


Figura 7. Esquema donde se ejemplifica el mecanismo de deflexión de un diafragma MEMS bajo presión.¹³

tegrar estos sistemas en un mismo dispositivo se le conoce como *lab-on-a-chip* o μ TAS (*micro-total analysis systems*).

Los polímeros como actores fundamentales en la travesía

En años recientes, el uso de polímeros en BioMEMS se ha incrementado considerablemente, ya que pueden utilizarse para diferentes propósitos y ofrecen posibilidades únicas sobre el silicio u otros materiales estructurales. Algunas de las bondades de su implementación en tecnologías médicas o biológicas son su relativo bajo costo, que requieren técnicas de fabricación más sencillas y que pueden depositarse en varios tipos de sustratos para hacerlos compatibles con la electrónica y las tecnologías de microfabricación convencional. Además, muchos polímeros son biocompatibles, característica que les permite integrarse en sistemas biológicos o médicos con mínimo efecto, ya sea en el cuerpo receptor o en el biofluido.

Exprimidor celular

Un ejemplo de un microdispositivo polimérico es el arreglo que se muestra en la figura 8.¹⁵ Se trata de implementar una técnica que permita caracterizar las propiedades mecánicas de células vivas. El sistema incluye un arreglo de actuadores elec-

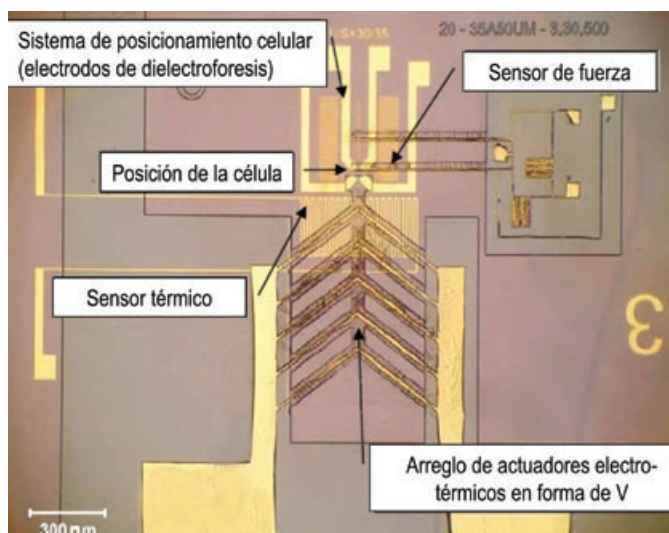


Figura 8. Dispositivo BioMEMS para medir parámetros mecánicos de una célula biológica.¹⁵

trotérmicos, un posicionador óptico de la célula, un sensor de fuerza y un sensor térmico, todo integrado en un solo chip. La parte principal de este sistema es el actuador polimérico, que logra traslados de varias micras tanto en aire como en líquido. Este comportamiento se debe al alto valor del coeficiente de expansión térmica y a la baja conductividad térmica del polímero estructural, que en este caso se trata de una resina epóxica, el SU-8. Cabe mencionar que además de considerar las propiedades térmicas de esta resina, era necesario crear un mecanismo polimérico que fuera capaz de operar en una solución electrolítica que mantuviera el tejido vivo durante las pruebas.

Laboratorios en chip

Lab on a chip o μ TAS (*micro-total analysis systems*) son los nombres con los que se describen los sensores o dispositivos que integran diferentes funciones, como preparación y manejo de muestras, mezclas, separación celular y detección. Muchos de estos dispositivos incluyen más de uno de estos pasos de análisis y han sido desarrollados para la detección y procesamiento de células, proteínas y ADN. Un esquema de la integración de estos sistemas se muestra en la figura 9.¹⁴ El desarrollo de estos microdispositivos integrados podría, en un futuro, simplificar el proceso de ir al laboratorio, esperar durante días los resultados y transportarlos hasta el consultorio de nuestro médico de cabecera. Si tuviéramos un pequeño sistema de análisis portátil, no sólo nos ahorraríamos este trámite, sino que contaríamos con laboratorios miniatura para utilizarlos en poblaciones remotas y aisladas de la tecnología médica.

De todas las funciones que integran los *lab on a chip*, una de las más importantes es el sistema de suministro de medicamento. Utilizando la imaginación, podríamos pensar que en lugar de tomar una píldora o de recibir una inyección intravenosa, podríamos ingerir un microchip (biocompatible) que suministrara dosificadamente el medicamento en una zona muy localizada, exactamente donde el organismo lo requiera. En este sentido, el desarrollo de microagujas y de sistemas de almacenamiento de fluido reciben hoy una atención importante. Un ejemplo es el sistema de suministro medicinal completamente plástico, basado en un microalmacén que no requiere suministro eléctrico de potencia.¹⁶ El dispositivo se muestra en la figura 10 y consiste en un actuador osmótico sobre un sustrato adherido a un patrón definido en PDMS (polydimethylsiloxane), para formar así el sistema de almacenamiento, un

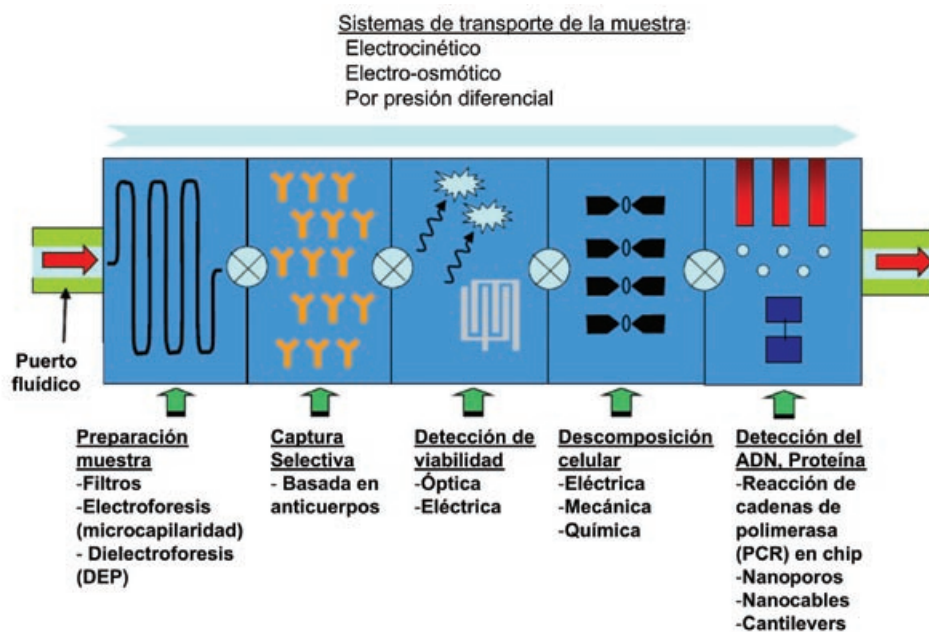


Figura 9. Posible plataforma de integración de un *lab on a chip* para detección de células y microorganismos.¹⁴

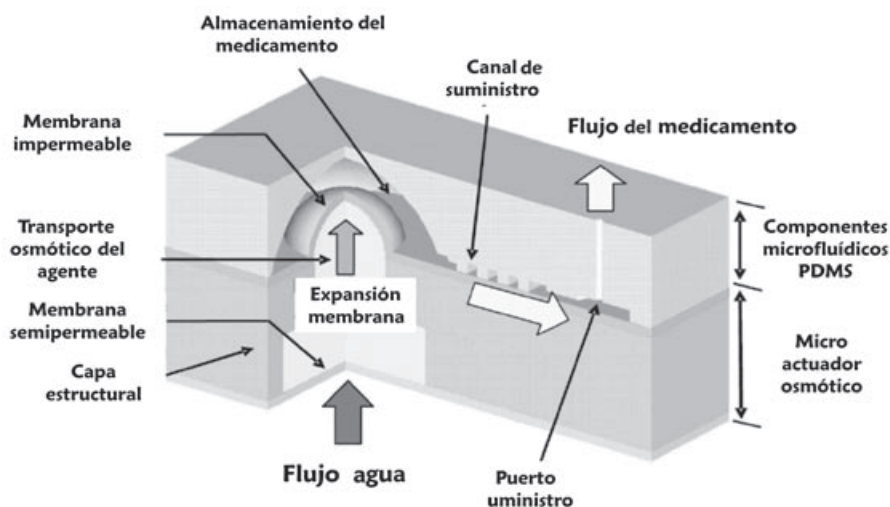


Figura 10. Esquema del microsistema para dosificación de medicamento.¹⁶

canal microfluídico y un puerto de recepción. Debido a que este dispositivo utiliza un flujo de agua inducido por un mecanismo de actuación por ósmosis, no requiere una fuente de poder eléctrica.

Integración de estructuras MEMS con circuitos eléctricos

Al final de la década de 1990, existían ya procesos de fabricación bien establecidos de estructuras MEMS con aplicaciones en radiofrecuencia, sensores inerciales y dispositivos de óptica; sin embargo, los progresos tecnológicos en miniaturización de estructuras necesitaban la creación en paralelo de interfaces entre los microsistemas y circuitos electrónicos externos. Efectivamente, los dispositivos MEMS casi siempre necesitan circuitos para excitar actuadores u obtener la señal de salida de sensores. Por otro lado, la forma de economizar en los costos de producción, de espacio y de energía abrieron las puertas a sistemas inteligentes distribuidos como redes de sensores inalámbricos, donde cooperan sensores MEMS y circuitos CMOS (*complementary metal oxide semiconductor*) de bajo consumo.¹⁷

Según la aplicación, existen dos estrategias de integración (figura 11): 1) La integración híbrida, en la cual los dispositivos MEMS y los circuitos se diseñan y se fabrican por separado con procesos diferentes y no necesariamente conciliables. La interconexión se realiza en la etapa final para formar plataformas con microchips integrados (esta es la estrategia más común y práctica porque permite la reducción de costos de prototipos y de aplicaciones de bajo volumen). Asimismo, este tipo de integración presenta ventajas para diseñadores sin experiencia en microelectrónica que buscan utilizar la tecnología MEMS, debido a que no se encuentra limitada a circuitos CMOS y a que permite desarrollar al mismo tiempo circuitos específicos compatibles con microestructuras existentes o en desarrollo.

2) La integración monolítica, que consiste en desarrollar MEMS y CMOS sobre un mismo sustrato, por medio de un diseño único y de procesos de fabricación sincrónicos. De esta manera, las microestructuras pueden colocarse encima de los circuitos en las últimas etapas de producción o simultáneamente, integrando todo en paralelo. Este tipo de conexión ofrece varias ventajas, como reducción de los costos de fabricación para aplicaciones de gran volumen, miniaturización de módulos.

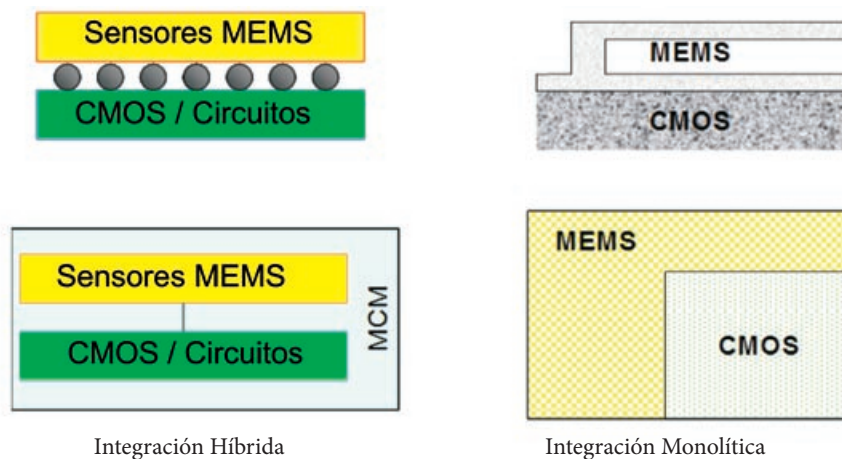


Figura 11. Estrategias de integración MEMS / circuitos electrónicos.

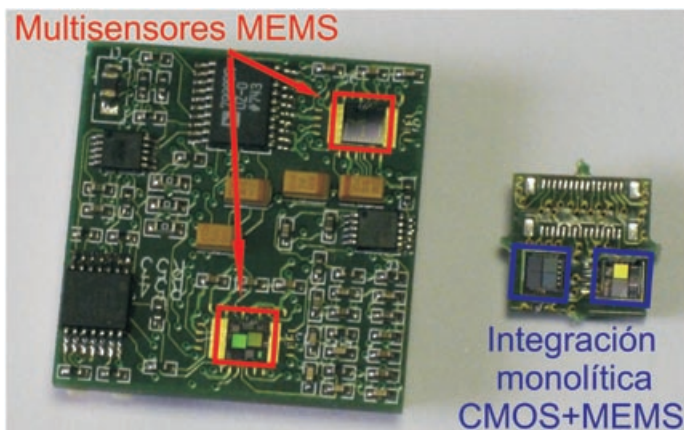


Figura 12. Integración de sensores MEMS sobre plataformas inalámbricas; izquierda: integración híbrida (25mm x 25mm), derecha: integración monolítica (10mm x 10mm).

los multifuncionales (figura 12) y la facilidad de realizar auto-pruebas y autocalibración de los dispositivos integrados.^{9,17} También ayuda a resolver cuestiones de interconexión, compatibilidad y acoplamiento entre dispositivos; sin embargo, el proceso involucra una mayor complejidad, ya que requiere procesos de fabricación diseñados alrededor de la tecnología CMOS, los cuales no son siempre compatibles con los de las microestructuras. En este sentido, las especificaciones de fabricación CMOS, como la temperatura crítica y la resolución límite condicionan la elección de materiales y procesos disponibles.¹⁸ A pesar de los desafíos que representa implementar esta forma de integración, sigue siendo considerada como la mejor opción del futuro.

Conclusiones

Hablar de MEMS significa hablar de una tecnología emergente que no sólo se remite a una aplicación o a un solo dispositivo. Implementar en un mismo chip transductores MEMS con componentes electrónicos aumenta las capacidades computacionales de la microelectrónica y así se promueve la generación de productos inteligentes. Esperamos que en el breve muestrario de microdispositivos presentado en este artículo se refleje que para el desarrollo de la tecnología MEMS es necesario involucrar diversas disciplinas científicas y tecnológicas. En todas ellas, los MEMS que mayor éxito y posicionamiento han tenido son los que representan nuevos paradigmas en relación con las formas existentes en el mundo macroscópico, ya que permiten explorar otras áreas de investigación y desarrollo con las ventajas de la miniaturización.

La evolución de los MEMS ha promovido una innovación permanente de los procesos de microfabricación, en la cual la selección, análisis y procesamiento de materiales son fundamentales. El que este pequeño mundo esté virando del uso del Si como material principal al uso de polímeros biocompatibles,

abre grandes posibilidades para el desarrollo emergente y necesario de microdispositivos biológicos y médicos. Quizás en un futuro no muy lejano sea posible viajar por el interior del cuerpo humano gracias al uso de esta tecnología.

Bibliografía

- ¹ S.D. Senturia, *Microsystem Design*, Springer, 2004.
 - ² G. Kotzar *et al.*, "Evaluation of MEMS Materials of Construction for Implantable Medical Devices", *Biomaterials*, **23**(13), (2002), 2737-2750.
 - ³ M. Madou, "Fundamentals of Microfabrication: The Science of Miniaturization", Florida, 2002.
 - ⁴ M. Napoli, "Modelling and Control of Electrostatically Actuated Microcantilever Arrays", tesis de doctorado, Universidad de California, Santa Barbara, 2004.
 - ⁵ www.sandia.gov
 - ⁶ L.A. Oropeza-Ramos, Ch.B. Burgner y K.L. Turner, "Robust micro-rate sensor actuated by parametric resonance", *Sensors and Actuators A: Physical*, **152**(1), (2009), 80-87.
 - ⁷ G.K. Fedder, "MEMS Fabrication", IEEE ITC International Test Conference, 2003.
 - ⁸ C. Liu, "Recent Developments in Polymer MEMS", *Advanced Materials*, **19**(22), (2007), 3783-3790.
 - ⁹ M. Hautefeuille *et al.*, "Miniaturised Multi-MEMS Sensor Development", *Microelectronics reliability*, **49**(6), (2009), 621-626.
 - ¹⁰ M. Maluf, K. Williams, *An Introduction to Microelectromechanical Systems Engineering*, Artech House.
 - ¹¹ L.M. Roylance y J.B. Angell, "A Batch Fabricated Silicon Accelerometer", *IEEE Trans. Electron Devices*, **26**(12), (1979), 1911-1917.
 - ¹² www.analog.com
 - ¹³ M. Gad-el-Hak, *MEMS: Applications, The MEMS Handbook*, CRC Press, 2006.
 - ¹⁴ R. Bashir, "BioMEMS: State-of-the-Art in Detection, Opportunities and Prospects", *Advanced Drug Delivery Reviews*, **56**(11), (2004), 1565-1586.
 - ¹⁵ W. Zhang *et al.*, "A Polymer V-Shaped Electrothermal Actuator Array for Biological Applications", *J. Micromech. Microeng.*, **18** 075020 (8pp).
 - ¹⁶ Y. Suyd L. Lin, "A Water-Powered Micro Drug Delivery System", *J. Microelectromechanical Systems*, **13** (2004), 75-82.
 - ¹⁷ H. Baltes *et al.*, "CMOS MEMS—Present and Future", *Micro Electro Mechanical Systems*, (2002), 459-466.
 - ¹⁸ M. Beunder, *Choosing a CMOS Compatible MEMS Manufacturing Approach*, Cavendish Kinetics, Países Bajos, 2004.
- * Es el título de la famosa plática impartida por Richard Feynman en 1983, como continuación de sus predicciones publicadas en 1960, acerca de la construcción de micromotores de Si y otros desarrollos infinitesimales.



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

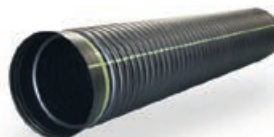
Información detallada en:
<http://cienciasquímicas.posgrado.unam.mx>

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