

Nanocristales de silicio

para mejorar la eficiencia de las celdas solares

Modelación de la difusión en canales iónicos

**El papel de los biomateriales
en el diagnóstico de la
contaminación por plomo**

Nanotubos de carbono

como trampas de radicales libres

**Nanocerámicas por sol gel
polimerizado con acrilamida**

**Síntesis de nuevos materiales
dendríticos**

**Materiales porosos
y altamente ordenados**





100 **UNAM**
UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE MÉXICO
1910 - 2010



CERTAMEN

MEJOR TESIS DOCTORAL

PREMIO

IIM-UNAM

2010

El Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM convoca a los egresados de doctorado a participar en el certamen a la mejor tesis doctoral en el área de

CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

Son elegibles aquellas tesis cuyas defensas se hayan realizado del 1 de junio de 2008 al 31 de mayo de 2010, fecha de cierre de la convocatoria y no se hayan presentado en este certamen con anterioridad.

PREMIOS

PRIMER LUGAR

- Autor de la tesis: un diploma y un monto de 25 veces el salario mínimo mensual vigente en el D. F.
- Director de la tesis: un diploma y un monto de 10 veces el salario mínimo mensual vigente en el D. F. (Únicamente si está adscrito en una institución mexicana donde el estudiante realizó su trabajo de tesis).

El jurado calificador podrá otorgar menciones honoríficas a los trabajos más sobresalientes.

Los autores pueden ser mexicanos o extranjeros, con edad máxima de 34 años al cierre de esta convocatoria:

- Los autores mexicanos pueden haber obtenido su grado en cualquier institución del mundo.
- Los autores extranjeros deben haber obtenido el doctorado en una institución mexicana.

La fecha límite para la entrega de documentos: 31 de mayo de 2010

Mayor información y entrega de documentos:
Coordinación de Formación de Recursos Humanos,
Instituto de Investigación en Materiales, UNAM
Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510 México D. F.
Teléfono: 5622 4720, Fax 5616 0754,
Correo electrónico: cfrhim@unam.mx, <http://www.im.unam.mx>

PRESENTACIÓN

MATERIALES Avanzados es una revista de divulgación especializada cuya idea principal es dar a conocer los avances de la investigación que se realiza sobre los materiales. Materiales hay muchos y muy variados. Se pueden encontrar los que son porosos y ordenados. También están los que sirven como celdas solares o como transportadores de fármacos anticancerígenos. Los hay grandes, como los polímeros microporosos y los canales iónicos, y pequeños, como los nanotubos de carbono, los nanocristales y los nanocerámicos. Todos estos materiales se pueden sintetizar en el laboratorio, para lo cual es necesario inventar y aplicar las técnicas adecuadas. También se pueden estudiar mediante la química computacional, gracias a la cual se predicen comportamientos y se explican mecanismos de reacción. Se les pueden medir diversas propiedades para ver si realmente sirven para lo que se piensa que son útiles. Así, se ha probado que los nanotubos de carbono son capaces de funcionar como antioxidantes para combatir los radicales libres y los nanocristales de silicio se utilizan en las celdas solares con gran éxito. Además de estos materiales sintéticos existen otros naturales que podemos utilizar para distintas cosas; tal es el caso de los pastos marinos que se emplean como bioindicadores de contaminantes, sobre todo de metales pesados.

Todos estos temas se presentan en artículos amenos y divertidos, escritos por los investigadores que llevan a cabo el trabajo de investigación. Se incluye en este número la reseña de un libro de cuántica, realizada por un investigador de nuestro instituto, que vale mucho la pena leer y estudiar.

Al mismo tiempo que le damos la bienvenida a Patricia Guadarrama, Enrique Lima y Gabriel Torres, que a partir de ahora formarán parte del Comité Editorial de la revista, le damos las gracias a Larissa Alexandrova por la importante labor que realizó durante su participación en este comité.

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
Editora 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
Larissa Alexandrova
Pedro Bosch Giral
Patricia Guadarrama
Enrique Lima
Gabriel Torres

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

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 Impresos Vacha, S.A. de C.V., Juan Hernández y Dávalos 47, Col. Algarín, 06880, 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 Blanca Luz Pulido y Betra Fraval por permitir la reproducción de sus obras.

Impreso en México

- 1 Presentación
- 2 Instrucciones para los autores
- 4 Noticias
- 7 Interacciones moleculares para todos
Juan Hernández Cordero
- 8 Premio 2009 a la mejor tesis doctoral en Ciencia e Ingeniería de Materiales
Elizabeth Chavira
- 9 Nanocristales de silicio: para mejorar la eficiencia de las celdas solares
Betsabeé Marel Monroy Peláez
- 19 Modelación de la difusión en canales iónicos
Inti Pineda Calderón, Marco-Vinicio Vázquez y Leonardo Dagdug
- 28 El papel de los biomateriales en el diagnóstico de la contaminación por plomo
Blanca Bonilla Heredia
- 33 Nanotubos de carbono como trampas de radicales libres
Annia Galano
- 41 Nanocerámicas por sol gel polimerizado con acrilamida
V.H. Ortiz-Iturbe, A. Ibarra-Palos y E. Chavira
- 45 Síntesis de nuevos materiales dendríticos
Patricia Guadarrama, Delia Soto Castro, Jorge A. Cruz Morales, José Martín Landeros Gálvez
- 47 Materiales porosos y altamente ordenados
Enrique Lima



Hiperlentes acústicas

Una de las características más impresionantes de los metamateriales es su capacidad de enfocar y redireccionar la luz en formas no convencionales. Se ha especulado, por ejemplo, que estos materiales podrían permitir la generación de imágenes con ultra-alta resolución de objetos de dimensiones mucho más pequeñas que la mitad de la longitud de onda de la luz (límite práctico de los microscopios). Este concepto se ha aplicado también a ondas acústicas en un dispositivo desarrollado recientemente por científicos de la Universidad de California en Berkeley. Al igual que en las ondas ópticas, la resolución de ondas acústicas está limitada por el llamado "límite de difracción", fenómeno relacionado con la longitud de onda. Sin embargo, los reportes presentados demuestran que el metamaterial acústico fabricado por estos científicos puede magnificar y detectar características de hasta un séptimo de la longitud de onda de la señal acústica. El diseño de este tipo de dispositivos, conocidos como hiperlentes, se basa en amplificar las ondas evanescentes generadas por el esparcimiento de la onda (óptica o acústica) cuando ésta interactúa con los rasgos pequeños de un



objeto. Mientras que las lentes convencionales no pueden magnificar las ondas evanescentes, la geometría de los hiperlentes puede calcularse con tal precisión que permite amplificar este tipo de ondas y es posible distinguir características de dimensiones menores a la longitud de onda. Las hiperlentes acústicas podrían ser útiles para desarrollar imágenes de ultra-alta resolución con ultrasonido, o bien para detectar fracturas pequeñas en estructuras de puentes y edificios. *Nature*, octubre 2009.

Fricción preferencial en nanotubos de carbono

La comprensión del origen fundamental de la fricción, uno de los problemas más antiguos de la física y la ciencia de los materiales, se ha convertido en un reto más desafiante con la miniaturización de componentes móviles en muchos productos comerciales (por ejemplo, las cabezas de los discos de las computadoras o los sistemas microelectromecánicos que activan las bolsas de aire en los automóviles). Los nanotubos de carbono son candidatos excelentes para reducir aún más el tamaño de estos productos y esta es una de las razones por las que hay un gran interés en las propiedades tribológicas de estas estructuras. Recientemente se ha demostrado que las fuerzas de fricción generadas en una punta de escala nanométrica dependen de la orientación del eje del nanotubo con respecto a la dirección del desplazamiento. Estos resultados se han complementado con simulaciones de dinámica molecular que permiten identificar los mecanismos microscópicos de disipación que generan este comportamiento anisotrópico, además de establecer una conexión directa con otras propiedades fundamentales de los nanotubos como su quiralidad. Con microscopía de fuerza atómica se han determinado las propiedades de fricción de los nanotubos de paredes

múltiples y, entre otras cosas, se encontró que la relación entre la fuerza de fricción y la carga aplicada no es lineal. En ausencia de desgaste (en la punta o la muestra), la fricción generada en este tipo de experimentos proviene de la transferencia de la energía cinética de traslación a un movimiento calorífico aleatorio. Asimismo, se especula que la energía mecánica puede convertirse en vibraciones que se amortiguan debido a la transferencia de energía a fonones o por la excitación electrónica de portadores de carga. Entender este tipo de mecanismos microscópicos es uno de los grandes retos de la nanotribología. *Nature Materials*, noviembre 2009.



Aleaciones biodegradables

Las aleaciones metálicas cristalinas constituyen uno de los grupos de materiales biomédicos de mayor importancia; las aleaciones de magnesio, por ejemplo, presentan propiedades mecánicas similares a las del hueso humano, además de ser altamente biocompatibles y biodegradables. Sin embargo, este tipo de aleaciones se corroen rápidamente bajo condiciones fisiológicas; el principal problema es la generación de hidrógeno que causa reacciones adversas e inhibe



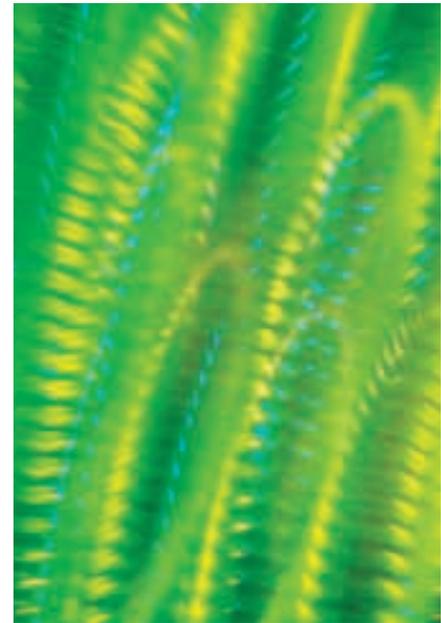
el crecimiento del hueso. Las aleaciones ternarias de Mg-Zn-Ca en forma de vidrios metálicos han demostrado ser una alternativa viable para evitar este problema. Recientemente, estas aleaciones amorfas fueron sometidas a pruebas de degradación *in vitro* e *in vivo* y demostraron tener una compatibilidad con el tejido tan buena como la de las aleaciones cristalinas, con la ventaja de no mostrar producción de hidrógeno observable de manera clínica. Además de tener un mejor desempeño contra la corrosión, los vidrios metálicos presentan resistencias mecánicas varias veces mayores a aquellas encontradas en las aleaciones cristalinas de magnesio. Esto se debe a la ausencia de una red cristalina y a los defectos de dislocación que se obtienen con estas estructuras. Además de ser resistentes al desgaste, los vidrios metálicos pueden moldearse en el régimen de líquido super-enfriado para hacer redes con geometrías complejas que no necesitan maquinado subsecuente. La fabricación de *stents* e implantes con mayor resistencia y menor degradación a largo plazo son un par de ejemplos en los cuales estas aleaciones biodegradables son de gran interés. *Nature Materials*, noviembre 2009.

Nanorrotos activados por luz

Científicos del Reino Unido e Italia han demostrado que las estructuras asimétricas con escalas nanométricas, como los cúmulos de nanotubos de carbón y los nanocilindros de oro, pueden rotar cuando se iluminan con luz láser. Como se ha demostrado en las trampas ópticas, la fuerza ejercida por los fotones puede aumentarse considerablemente al concentrar la luz en circuitos nanofotónicos. Gracias a esto, objetos pequeños como células, átomos o componentes semiconductores pueden sujetarse y moverse utilizando únicamente luz proveniente de un láser. Para la detección de la rotación de los objetos capturados en las trampas ópticas se utilizó una técnica interferométrica que permite medir la posición y orientación de las partículas contenidas en la trampa. De acuerdo con los investigadores, estos nanorrotos podrían emplearse para fabricar las nuevas generaciones de microscopios de torque o fuerza fotónica y también podrían ser útiles para desarrollar dispositivos mecánicos activados por luz en circuitos fotónicos a nanoescala. *optics.org, ACS Nano*, octubre 2009.

Vida extendida en los puntos cuánticos

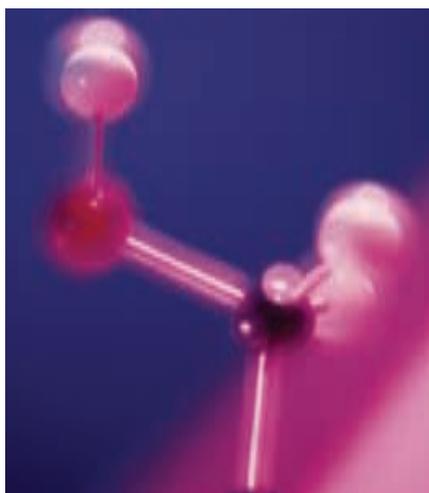
Los semiconductores con heteroestructuras de capas muy delgadas generan un confinamiento tal de electrones que su movimiento se restringe a los planos bidimensionales de las capas. Este confinamiento, llamado pozo cuántico, divide las bandas de valencia y de conducción en un número discreto de sub-bandas cuasi-parabólicas, separadas por energías de hasta unos cientos de milielectrón-Volts (meV). La relajación de electrones entre sub-bandas en los pozos cuánticos está dominada por procesos que involucran la creación de fonones longitudinales ópticos y durante algún tiempo



se especuló que si se reducían aún más las dimensiones de las capas, este tipo de efectos podía evitarse. Hace poco se ha demostrado que esto es efectivamente posible, al menos para transiciones energéticas por debajo de la frecuencia de resonancia de los fonones longitudinales. Los procesos de relajación de electrones entre sub-bandas no generan radiación y como tal afectan el desempeño de los láseres de cascadas cuánticas, que basan su operación en transiciones ópticas entre sub-bandas. Las pruebas recientes se han basado en los regímenes de transiciones por debajo de la energía de los fonones longitudinales, y las técnicas utilizadas han permitido desarrollar puntos cuánticos auto-ensamblados con separaciones de sub-bandas de únicamente 10-20 meV. Estas nuevas estructuras prometen ser la base para desarrollar láseres de cascada cuántica para la región de los teraHertz, además de demostrar que los tiempos de vida para las transiciones ópticas pueden mejorarse en dos órdenes de magnitud con respecto a las heteroestructuras bidimensionales convencionales. *Nature Materials*, octubre 2009

Biocatálisis activada por deformación

La creación de materiales con propiedades superficiales variables y ajustables en función de activadores controlados ha sido uno de los objetivos más buscados desde la introducción de los materiales con morfología controlada en el ámbito molecular. Las propuestas que se han desarrollado incluyen monocapas Langmuir controladas por luz, cepillos poliméricos con respuesta al pH, películas fotosensibles capa por capa y bloques de copolímeros con activación térmica. Recientemente, se ha demostrado un nuevo enfoque para crear materiales ensamblados capa por capa con respuesta a estímulos mecánicos. En contraste con las formas convencionales para activar las películas multicapas, este nuevo material permite catalizar una reacción enzimática a libre demanda simplemente al estirar la película. Para lograr esto, se combinan dos tipos de multicapas: un conjunto de capas gruesas con confinamiento flojo en el fondo tapado con multicapas delgadas fuertemente confinadas. La capa con confinamiento débil se utiliza como reservorio de moléculas enzimáticas, que pueden difundirse dentro de toda la estructura gracias al tipo de confinamiento en esta región. La tapa mantiene a las enzimas

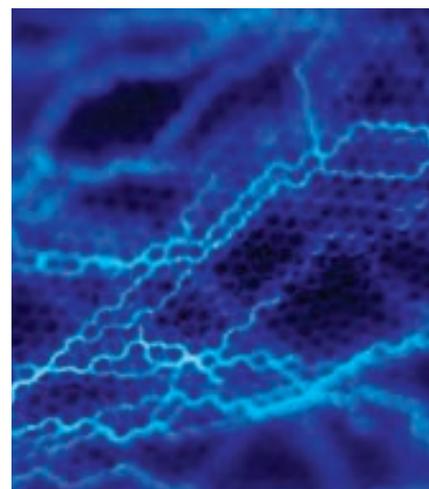


atrapadas y previene la difusión hacia la solución localizada en la parte superior, además de que esta barrera está diseñada para ser lo suficientemente elástica como para permitir el estiramiento de toda la estructura. El estiramiento mecánico más allá de un cierto punto permite la catálisis gracias al adelgazamiento de la barrera, lo que genera el desmascaramiento de las enzimas contenidas en el fondo de la estructura. El proceso de enmascaramiento y desmascaramiento de las enzimas es reversible y, por lo tanto, este tipo de bioactivación puede “ecenderse” o “apagarse” a voluntad al aplicar mayor o menor esfuerzo mecánico a la membrana. Estos resultados son de gran interés para el diseño de materiales que permitan activar o modular reacciones químicas y bioquímicas mediante estímulos mecánicos, cuyas aplicaciones van desde dispositivos microfluídicos inteligentes hasta parches biológicos controlados mecánicamente. *Nature Materials*, septiembre 2009.

Verificación del elemento 114

Desde hace diez años, cuando investigadores del Instituto de Investigación Nuclear en Rusia reportaron la producción del elemento superpesado 114, se han documentado más apariciones de éste y otros elementos como el 115, 116 y 118. Hasta ahora, sin embargo, todos los reportes relacionados con estos elementos provenían del mismo grupo, lo cual ponía en tela de juicio la obtención de estos elementos superpesados. Hace poco, un grupo del Laboratorio Nacional Lawrence Berkeley ha confirmado los resultados presentados por los científicos rusos, al lograr sobrepasar los grandes retos experimentales involucrados en la obtención de elementos superpesados. El procedimiento seguido por los científicos estadounidenses fue muy similar al utilizado en Rusia, basado en el empleo

de un haz de iones de calcio-48 acelerados y apuntados a un blanco que contiene plutonio-242. Los resultados de estos experimentos han mostrado resultados muy similares a los reportados por los rusos, en particular los tiempos de vida, modos y energías de decaimiento concuerdan muy bien. Sin embargo, las secciones transversales registradas en los últimos reportes parecen ser menores, lo cual se ha atribuido a fluctuaciones estadísticas y a otros efectos experimentales. *Physics Today*, noviembre 2009.



Células alimentadas por gotas nanométricas

Durante el desarrollo embrionario y la regeneración de miembros y órganos adultos, diferentes poblaciones de células contribuyen a la organización del tejido. En estos procesos se generan señales reguladas temporal y espacialmente en el tejido que, en conjunto con los órganos, determinan el destino de las células para dividirse, moverse, alterar su forma o expresar moléculas especialmente requeridas para el desarrollo apropiado del tejido, incluyendo el patrón necesario para su arquitectura. Como es de suponerse, ha resultado difícil reproducir de manera controlada las señales espaciales y temporales para estimular



estructuras celulares, aunque recientemente se ha desarrollado un método simple y biocompatible para generar patrones que permite transportar y depositar sus-

tancias en células vivas. La facilidad para generar patrones de escalas micrométricas con sustancias y controlar su volumen y masa serán sin duda de gran utilidad para que los biólogos puedan simular los microambientes encontrados en el cuerpo para realizar estudios *in vivo*. La generación de patrones a estas escalas en fluidos se ha logrado antes utilizando dispositivos microfluídicos, pero el rango de geometrías que se pueden obtener está limitado por la dinámica de fluidos inherente a estos sistemas. En este sentido, el empleo de la separación de fases entre dos soluciones poliméricas inmiscibles permite desarrollar patrones con mayor grado de complejidad y de manera más versátil. Los polímeros utilizados en esta nueva técnica son PEG y DEX, y el sistema acuoso de dos

fases que se forma con ellos es estable en un amplio rango de temperaturas además de formarse a bajas concentraciones de polímero; ambas características son esenciales para procesos en los que se utilicen células vivas. Este sistema trabaja de manera muy robusta en los medios típicamente utilizados para cultivar células, permitiendo por lo tanto crear patrones arbitrarios de escalas micrométricas para llevar moléculas bioactivas a las células vivientes de una manera muy simple y totalmente biocompatible. Esta técnica para generar patrones con líquidos a dos fases podría jugar un papel importante en el descubrimiento de los mecanismos que determinan los patrones que se generan para llevar a cabo la arquitectura del tejido vivo. *Nature Materials*, septiembre 2009.

Interacciones moleculares para todos

Juan Hernández Cordero

Las interacciones moleculares se presentan en todo tipo de moléculas o iones que conforman la materia en cualquiera de sus estados. Como es de imaginarse, existen varios tipos de interacciones: desde las fuertes atracciones y repulsiones eléctricas entre iones hasta las débiles fuerzas de dispersión que todavía no han sido explicadas por completo. Las interacciones moleculares tienen un carácter tan fundamental que si no existieran, los líquidos y sólidos únicamente podrían existir a temperaturas extremadamente bajas. Entender porqué los sólidos y líquidos existen en la naturaleza es una de las metas de un gran número de disciplinas, y es aquí donde radica la importancia de estudiar los distintos tipos de interacciones moleculares.

El doctor Ilya Kaplan, colega nuestro en el Instituto de Investigaciones en Materiales, publicó hace algunos años un libro en el que se combina la descripción física cualitativa de los diferentes tipos de fuerzas intermoleculares y presenta una perspectiva distinta y más completa de la que se encuentra en la mayoría de los textos dedicados al tema. En *Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials*, Kaplan presenta descripciones cualitativas muy completas de todos los tipos de interacciones físicas: electrostáticas, inductivas, dispersivas, químicas, físicas y biológicas, considerando rangos de interacción cortos, intermedios y largos. Ofrece además las bases

teóricas que permiten describir estas interacciones, complementadas por herramientas matemáticas bastante completas que forman un excelente suplemento para el lector. Asimismo, proporciona varios enfoques computacionales extremadamente útiles para realizar cálculos prácticos de interacciones moleculares.

Durante el año de su aparición, el libro de Kaplan recibió reseñas excelentes y se mencionó incluso como una de las mejores obras sobre el tema, en particular por su cobertura de interacciones moleculares no-covalentes. Incluye también la descripción de interacciones magnéticas, así como de los efectos de potenciales retardados relativistas; ambos tópicos se han señalado como contribuciones importantes a la literatura especializada en interacciones moleculares. En general, las críticas coinciden en señalar que el libro debe considerarse como una referencia fundamental para todos aquellos que trabajan en estudios experimentales y teóricos de interacciones intermoleculares. En esencia, esto implica que el texto es relevante para muchas disciplinas, pues las interacciones moleculares son de interés para la química, la física, la bioquímica y la biología molecular. El libro es adecuado tanto para estudiantes como para investigadores que desarrollan trabajo con interacciones moleculares y el carácter multidisciplinario de este tema hacen del texto una opción excelente para nuestras colecciones.

Ilya G. Kaplan, *Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials*, Nueva Jersey, Wiley, Hoboken, 2006.

Premio 2009 a la mejor tesis doctoral en Ciencia e Ingeniería de Materiales

Elizabeth Chavira

Con base en el dictamen del jurado, el Instituto de Investigaciones en Materiales hace de su conocimiento que el doctor Vladimir Rodríguez Iglesias fue ganador del certamen 2009 a la mejor tesis doctoral en el área de Ciencia e Ingeniería de Materiales. El doctor Rodríguez Iglesias presentó la tesis titulada: “Caracterización y propiedades ópticas de nanocúmulos elongados de oro y plata embebidos en sílice”, con la que obtuvo el grado de doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales el 26 de enero de 2009, en el Programa de Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales de la UNAM. La dirección de su tesis estuvo a cargo de la doctora Alicia María Oliver Gutiérrez.

El certamen se llevó a cabo por decimocuarta ocasión. Los participantes pueden ser mexicanos o extranjeros, con edad máxima de 34 años; para los primeros, el grado lo podrán obtener de cualquier universidad del mundo, mientras que para los segundos, es necesario que lo hayan obtenido en una institución educativa mexicana. La tesis puede estar escrita en español, inglés, francés o traducida a cualquiera de estos idiomas. El certamen también estimula a los directores de las tesis premiadas, siempre y cuando se encuentren adscritos a una institución educativa mexicana. En esta ocasión se hizo entrega del premio el 16 de febrero de 2010 con la presencia del doctor Ricardo Vera Graziano, director del Instituto de Investigaciones en Materiales; doctor Miguel Lara Flores, secretario académico de la Coordinación de la Investigación Científica, UNAM, y doctor Alipio Calles Martínez, coordinador de la Unidad de Apoyo a la Investigación de la Secretaría de Desarrollo Institucional, UNAM, al doctor Vladimir Rodríguez Iglesias y a la doctora Alicia María Oliver Gutiérrez, del Instituto de Física de la UNAM, por la dirección de la tesis.

El jurado estuvo integrado por la doctora Norah Barba-Behrens (FQ-UNAM) y los doctores Rubén Gerardo Barrera Pérez (IF-UNAM), Leonel Cota Araiza (CNN-UNAM), David Díaz (FQ-UNAM), José Luis Morán López (UP-SLP) y Gabriel Torres Villaseñor (IIM-UNAM). A continuación se presenta el resumen de la tesis galardonada en 2009.

Caracterización y propiedades ópticas de nanocúmulos elongados de oro y plata embebidos en sílice

Vladimir Rodríguez Iglesias

Una de las ramas de interés en la ciencia de los materiales es la investigación de nuevos materiales para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos. Son de especial interés aquellos materiales que permitan la conmutación óptica, que depende de cambios en el índice de refracción del material en función de la intensidad de luz. Esto se logra aumentando el término de tercer orden de la susceptibilidad eléctrica que es el responsable de la respuesta óptica no lineal. Los vidrios que contienen nanocúmulos de metales de transición están entre los materiales más promisorios con estas propiedades ópticas no lineales.

En este trabajo se investiga la síntesis de cúmulos nanométricos elongados de oro y plata embebidos en sílice. Éstos se producen mediante la implantación de iones con tratamientos térmicos bajo diferentes atmósferas y la posterior irradiación con iones de silicio de alta energía. Con esto último se elongan los nanocúmulos, lo que da como resultado un aumento de las propiedades ópticas no lineales. Las muestras obtenidas se caracterizaron a través de diferentes técnicas: retro dispersión de Rutherford (RBS), absorción óptica (AO), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y dispersión a ángulo pequeño de rayos X incidentes a ángulos rasantes (GISAXS).

En el trabajo se reporta también el estudio teórico de la influencia de los diferentes parámetros en la respuesta de absorción óptica de las muestras mediante simulaciones con el empleo del método de la matriz de transición (T-Matrix). Se demostró que los nanocúmulos se deforman gracias a la irradiación con iones de silicio de alta energía y que lo hacen en la dirección del haz. Se propuso el método de recocido para variar el grado de deformación de los nanocúmulos, ya que con él se pueden controlar las propiedades ópticas de la muestra. Las propiedades ópticas tanto lineales como no lineales presentaron una dependencia muy grande de la relación de radios de los nanocúmulos, el ángulo de incidencia y el ángulo de polarización de la luz incidente, lo que demuestra la naturaleza anisotrópica de las muestras.

Nanocristales de silicio: para mejorar la eficiencia de las celdas solares

Betsabé Marel Monroy Peláez,* Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Resumen

Las celdas solares presentan actualmente algunas limitaciones fundamentales en relación con su eficiencia en la conversión fotovoltaica que dependen, en su mayoría, de los mecanismos de absorción de fotones solares, la calidad de las interfaces de los dispositivos y los mecanismos de recombinación de los portadores fotogenerados. En este artículo se explora el uso de nanocristales de silicio para la elaboración de celdas solares con diferentes anchos de banda (celdas “tandem”). También se presenta el empleo de nanocristales de silicio como convertidores de frecuencia para mejorar la absorción de fotones solares ultravioleta. Por último, se presenta un nuevo material, el silicio polimorfo (una mezcla de fases entre nanocristales de silicio y silicio amorfo), que presenta ventajas considerables en materia de absorción, fotoestabilidad y fotoconductividad.

Introducción

La energía solar es la principal fuente de energía natural en nuestro planeta; la naturaleza la aprovecha eficientemente, pero el hombre no ha recurrido a ella para cubrir sus necesidades energéticas, en cambio, ha utilizando los hidrocarburos como

su proveedor principal en este sentido. Sin embargo, ante la crisis ambiental y energética actual se han tenido que considerar fuentes alternativas de energía entre las que se encuentran la eólica, la geotérmica, la marina y, por supuesto, la solar, entre otras. Por lo tanto, no es de extrañar que la industria fotovoltaica (cuyo objetivo es convertir la energía solar en energía eléctrica) haya crecido en los últimos años a un ritmo sorprendente y siga creciendo. Como ejemplo, en la figura 1 se puede observar el crecimiento en la cantidad de plantas fotovoltaicas instaladas alrededor del mundo desde 1995 hasta 2008.

Existen en la actualidad diversos materiales y tecnologías para fabricar dispositivos fotovoltaicos (celdas solares). Una celda solar se crea con la unión de uno o varios materiales semiconductores: una parte del material (tipo N) se impurifica con átomos que tienen un electrón que no se encuentra enlazado con otro átomo; estos electrones se pueden considerar como “casi libres” dentro del material. Otra parte del material (tipo P) se impurifica con átomos a los que les falta un electrón para quedar completamente enlazados con los átomos que los rodean, llamados huecos. Estos “huecos” se pueden considerar como portadores de carga positiva que se encuentran “casi li-



Blanca Luz Pulido, *Gaviotas*, fotografía, 2009.



Figura 1. Plantas fotovoltaicas de gran escala instaladas en el mundo durante el periodo 1995-2008. Tomado de http://www.pvresources.com/download/AnnualReview_FreeEdition.pdf.

bres” dentro del material. Cuando se forma la unión de estos materiales (unión P-N) los electrones en exceso del material tipo N se difunden hacia el tipo P y los huecos en exceso del material tipo P lo hacen hacia el tipo N, lo que genera un gradiente de carga a ambos lados de la unión. Esto produce un campo eléctrico intrínseco en el material (figura 2a). Cuando la luz solar incide y es absorbida por el material semiconductor se generan pares electrón-hueco que se separan por este campo eléctrico intrínseco, lo que produce una “corriente de iluminación”. Al cerrar el circuito y conectarlo a una carga externa, se puede aprovechar esta potencia eléctrica (figura 2b).

El objetivo de las celdas solares es producir energía eléctrica

Históricamente ha ocurrido una evolución en los materiales y en la tecnología de fabricación de dispositivos fotovoltaicos. Las celdas solares de “primera generación” consisten en una sola unión P-N y el material de base utilizado en su producción es el silicio cristalino. Estas celdas solares son las más comunes y cubren ~90% del mercado actual. Sin embargo, 70% del costo de estas celdas está determinado por el material de base, es decir, los sustratos de silicio cristalino. Las obleas de silicio que se requieren deben ser de gran pureza, lo cual encarece significativamente el costo de producción. Hoy se realizan importantes esfuerzos para aumentar al máximo la eficiencia de estas celdas, no obstante, existe un límite en la eficiencia de conversión fotovoltaica en una sola unión P-N de silicio cristalino, es el límite de Shockley-Queisser (~31%).² Este límite fue calculado en 1961 y consiste en un análisis de los portadores de carga generados y colectados en la celda por cada fotón solar inci-

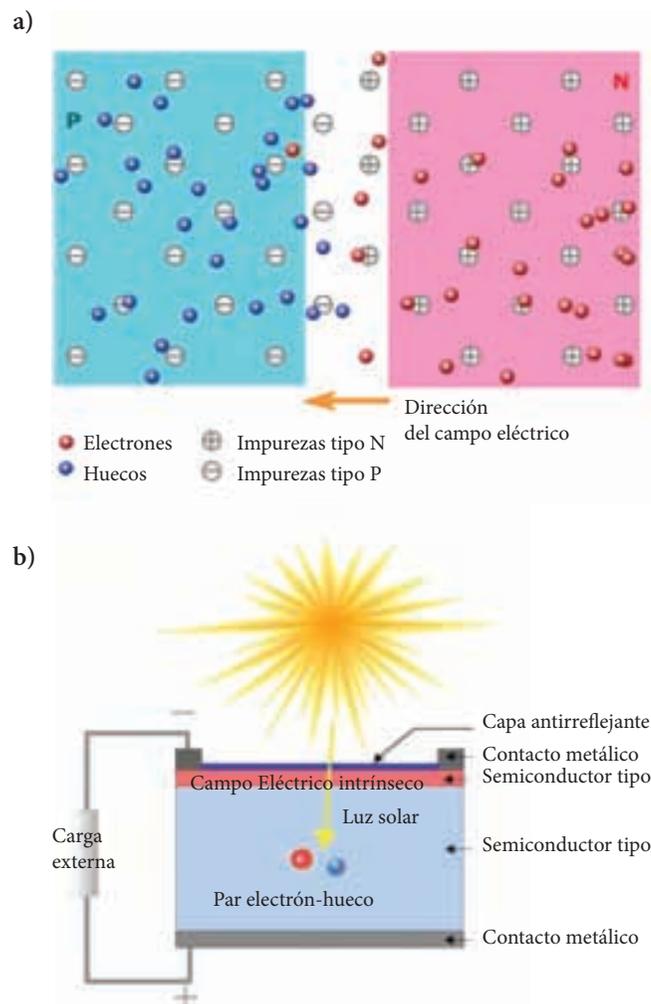


Figura 2. a) Esquema de una unión P-N. b) Esquema de una celda solar realizada con una sola unión P-N. Tomado de www.pvcdrom.pveducation.org.

dente. Esto depende sobre todo del tamaño del ancho de banda prohibida del material semiconductor, E_g , ya que el material no absorberá los fotones solares con energías menores a E_g , lo que disminuye su eficiencia. Ésta también depende de la probabilidad de generación y recombinación de los portadores de carga dentro de la celda solar. El límite Shockley–Queisser considera la probabilidad de generación de pares como uno y que la recombinación de portadores es en su mayoría radiativa, por lo que E_g es el factor que más influye en este límite para la eficiencia en celdas solares.

Las celdas solares de tercera generación combinan bajo costo de producción y elevada eficiencia en la generación de energía

Debido a que el límite Shockley–Queisser impone una eficiencia máxima a las celdas solares de silicio cristalino, se han desarrollado celdas solares de distintos materiales, que son las llamadas celdas solares de “segunda generación”, fabricadas a partir de películas delgadas de distintos materiales semiconductores: GaAs, CdTe, silicio amorfo hidrogenado, etc. Estas celdas presentan la ventaja de ser más económicas en términos de costo del material de base, con una estabilidad equivalente a la de las celdas fabricadas con silicio cristalino de gran pureza. Aunque en la actualidad su eficiencia de conversión fotovoltaica todavía es menor que la de las celdas de “primera generación” (19% vs. 24%),² las celdas de segunda generación tienen gran potencial para disminuir el costo de producción de ener-

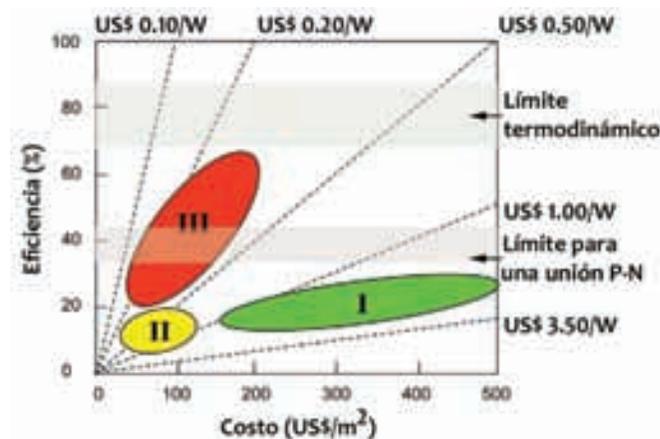


Figura 3. Relación entre eficiencia y costo de manufactura de las celdas solares de primera (I), segunda (II) y tercera (III) generación. Las líneas punteadas corresponden a los diferentes costos por watt generado. Las zonas sombreadas horizontales muestran los límites Shockley–Queisser y termodinámico.²

gía (costo por watt generado) como se muestra en la zona amarilla en la figura 3.

En las llamadas celdas solares de “tercera generación” se busca combinar las ventajas de costo de producción de las celdas solares de segunda generación, pero aumentando significativamente la eficiencia para que el costo por watt generado sea mucho menor que el actual (pasar de ~USD \$3.50/W a ~USD \$0.20/W). Para lograr este objetivo es necesario mantener las ventajas económicas de la tecnología basada en películas delgadas, al utilizar materiales abundantes y no tóxicos cuyo pro-

cesamiento se mantenga en el mismo rango de costos actuales. Estas celdas solares tendrían que incorporar películas delgadas “avanzadas” cuyos límites fundamentales a la eficiencia estén regidos por el límite termodinámico que se muestra en la figura 3 (>70%) y no por el límite Shockley–Queisser. En este artículo se discutirán las formas en que se busca aumentar la eficiencia de las celdas solares a través de la incorporación de materiales avanzados de bajo costo de producción para producir celdas de tercera generación.

Limitaciones principales para la eficiencia de las celdas solares

La figura 4 muestra los principales mecanismos de pérdida de energía en una celda solar estándar compuesta por una sola unión P-N. Las pérdidas más relevantes se deben a *a*) la no absorción de fotones solares en el material, *b*) la pérdida de energía de los portadores fotogenerados cuando se relajan a través de fonones hasta el extremo de las bandas de conducción o valencia (pérdidas por termalización); *c*) otras pérdidas se pueden producir en la interfaz de la unión o *d*) en la zona de los contactos. También se debe considerar *e*) la recombinación de los portadores como parte de las pérdidas en una celda solar. Si esta recombinación es radiativa, los fotones generados por luminiscencia pueden volver a absorberse para disminuir las pérdidas.

Existen diferentes investigaciones que buscan resolver estos problemas.²⁻⁶ Si se tiene en cuenta que la mayoría de los dispositivos fotovoltaicos en el mercado están hechos de silicio o sus compuestos asociados, una de las soluciones más atractivas es utilizar estos materiales y sus propiedades para remediar las limitaciones ya mencionadas. En este contexto, se ha observado que los nanocristales de silicio (nc-Si) embebidos en dife-

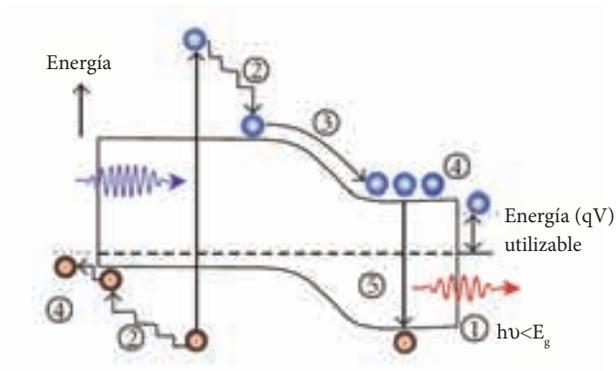


Figura 4. Mecanismos de pérdida de energía en una unión P-N.²

rentes matrices, como óxido de silicio (SiO_2), nitruro de silicio (Si_3N_4), carburo de silicio (SiC) o silicio amorfo (a-Si) con propiedades como ancho de banda prohibida, absorción, estabilidad química y fotoestabilidad, se pueden aprovechar para este fin. En este artículo se explora la utilización de nanocristales de

Los nc-Si se emplean para fabricar celdas tandem

silicio para la elaboración de celdas con diferentes anchos de banda (celdas tandem) o como convertidores de frecuencia para mejorar la absorción de fotones solares. También se presentan las ventajas que ofrece el silicio polimorfo (una mezcla de fases entre nanocristales de silicio y silicio amorfo) en materia de absorción, fotoestabilidad y fotoconductividad.

Celdas tandem: ingeniería del ancho de banda de absorción con nanocristales de silicio

Como se mencionó, los mecanismos que ocasionan una mayor pérdida de energía en una celda solar son la no absorción de fotones solares cuya energía es menor a la banda prohibida del material y la pérdida de energía por termalización de los portadores fotogenerados (figura 4). Entre estos dos mecanismos puede perderse hasta 50% de la energía solar incidente.² Las celdas tandem son una de las soluciones para hacer más eficiente la absorción de fotones solares. En una celda tandem se conectan dos o más celdas solares fabricadas con diferentes materiales de tal forma que cada material tiene un ancho de banda prohibida distinta. Los coeficientes de absorción de diferentes materiales se muestran en la figura 5.

La idea central es que cada celda absorba una parte diferen-

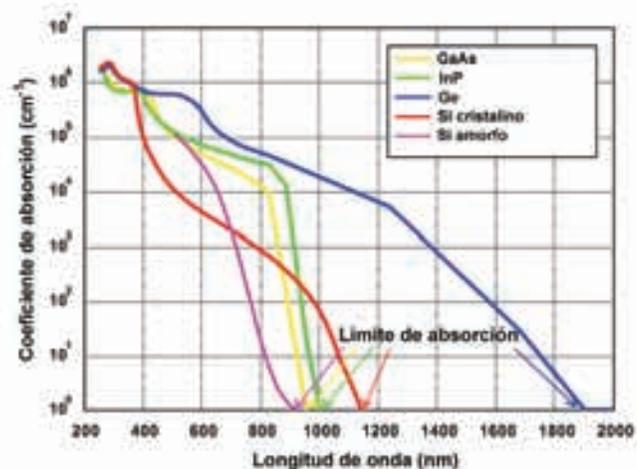


Figura 5. Coeficientes de absorción de diferentes materiales en función de la longitud de onda. Se indican los límites de absorción de cada material. Tomado de www.pvcadrom.pveducation.org.

te del espectro solar para lograr un mejor aprovechamiento de la energía incidente. De esta manera, la celda solar con mayor ancho de banda se coloca en la parte superior de la celda tandem para permitir el paso de los fotones con menor energía hacia las celdas inferiores, donde su absorción es mayor, como se muestra en la figura 6. Al tener más de una celda solar de unión, se incrementa la eficiencia total del dispositivo fotovoltaico, cuyo tope es el límite termodinámico que está en el intervalo de 67% – 87%.²

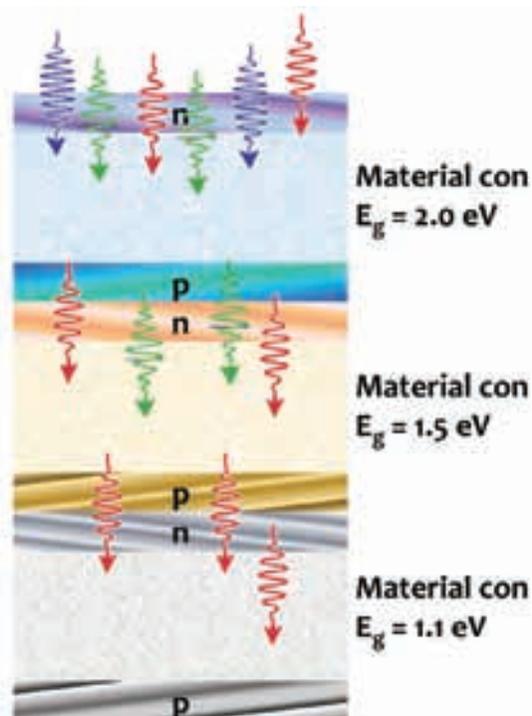


Figura 6. Esquema de una celda tandem.

Se han desarrollado celdas tandem con materiales diferentes, sobre todo con aleaciones de semiconductores de los grupos III-V; sin embargo, los costos de producción de estos materiales siguen siendo elevados. En materiales derivados del silicio, una forma de controlar el ancho de banda prohibida es explotar los efectos de confinamiento cuántico que se presentan en los cristales de silicio cuando sus dimensiones son menores que el radio de Bohr del silicio en bulto (~ 5 nm). El ancho de banda de los nanocristales de silicio (nc-Si) depende inversamente de su tamaño, por esta razón, el control del tamaño de los nc-Si es crucial para esta aplicación. Depositar una película de espesor nanométrico es una de las formas más prácticas de limitar el tamaño de los nc-Si, con el empleo de tecnologías de crecimiento de películas delgadas.⁴⁻⁵

Se pueden obtener nc-Si del tamaño deseado

Cho y sus colaboradores de la Universidad de Nueva Gales del Sur, en Australia, han desarrollado una manera de obtener nc-Si con el tamaño deseado (por ejemplo 2 nm), al lograr una “superestructura” de óxido de silicio. Primero se deposita una capa de óxido de silicio enriquecido en silicio de 2 nm; después se deposita una capa de óxido de silicio estequiométrico de 2 nm y este ciclo se repite varias veces para obtener una multicapa. Para formar los cristales, la multicapa se somete a un tratamiento térmico a alta temperatura.⁴ El esquema de este proceso se observa en la figura 7a, así como una imagen de microscopía electrónica de las capas obtenidas (figura 7b). De manera análoga, este grupo ha obtenido “superestructuras” de nitruro de silicio y carburo de silicio.⁴ Cabe mencionar que una de las grandes ventajas de tener una matriz amorfa de estos materiales circundando a los nc-Si es que proporciona una excelente pasivación superficial, lo que elimina los defectos que pueden afectar la eficiencia del dispositivo.

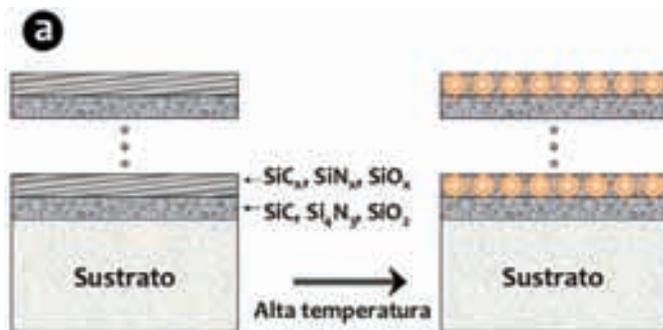


Figura 7. a) Esquema de depósito de una superestructura de nanocristales de silicio embebidos en matrices amorfas de compuestos derivados de silicio.

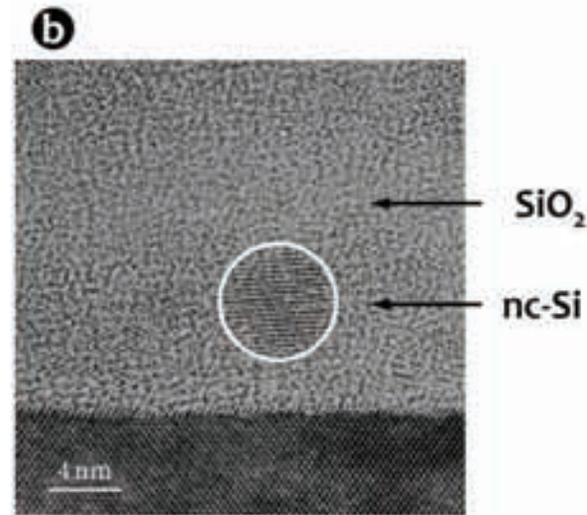


Figura 7. b) Micrografía de microscopía electrónica de alta resolución en la que se muestran los nc-Si embebidos en una superestructura de dióxido de silicio.⁵

Una vez que se controla el tamaño de los nc-Si, se debe considerar que los portadores de carga fotogenerados tienen que ser capaces de atravesar las barreras dieléctricas. Para que la superestructura tenga una conductividad eficiente, los nc-Si han de estar muy próximos unos de otros, o la energía de la barrera de potencial (determinada por el tipo de matriz circundante) ha de ser baja. La barrera de potencial para nc-Si embebidos en óxido, nitruro o carburo de silicio es de 3.2 eV, 1.9 eV y 0.5 eV, respectivamente.⁴ A partir de estos datos se aprecia que los nc-Si en una matriz de óxido de silicio deben estar mucho más cercanos unos de otros (no más de 1 o 2 nm de separación) que los nc-Si embebidos en nitruro o carburo de silicio. Estudios del grupo australiano han demostrado que la distancia entre los nc-Si tiene una gran influencia en la movilidad de los portadores de carga, por lo que un control estricto de la densidad de los nc-Si en la superestructura es también importante.

La distancia entre los nc-Si influye en la movilidad de los portadores de cargas

En el Instituto de Investigaciones en Materiales se ha logrado obtener una superestructura de nanocristales de silicio en nitruro de silicio sin necesidad de realizar tratamiento térmico a altas temperaturas.⁵ La cristalización del silicio se obtiene durante el crecimiento a bajas temperaturas, lo cual es un gran logro, ya que reduce los costos de procesamiento del material. En la figura 8a se puede observar que hay una gran densidad de

nc-Si depositados sobre nitruro de silicio, así como la evidencia del confinamiento transversal de los nc-Si en la superestructura. La figura 8b muestra cómo cambia el ancho de banda prohibida y la fotoluminiscencia del material para diferentes espesores (2 y 3 nm) y pone en evidencia los efectos del confinamiento cuántico, lo que demuestra que este material tiene gran potencial para usarse en celdas tandem de nc-Si en nitruro de silicio.

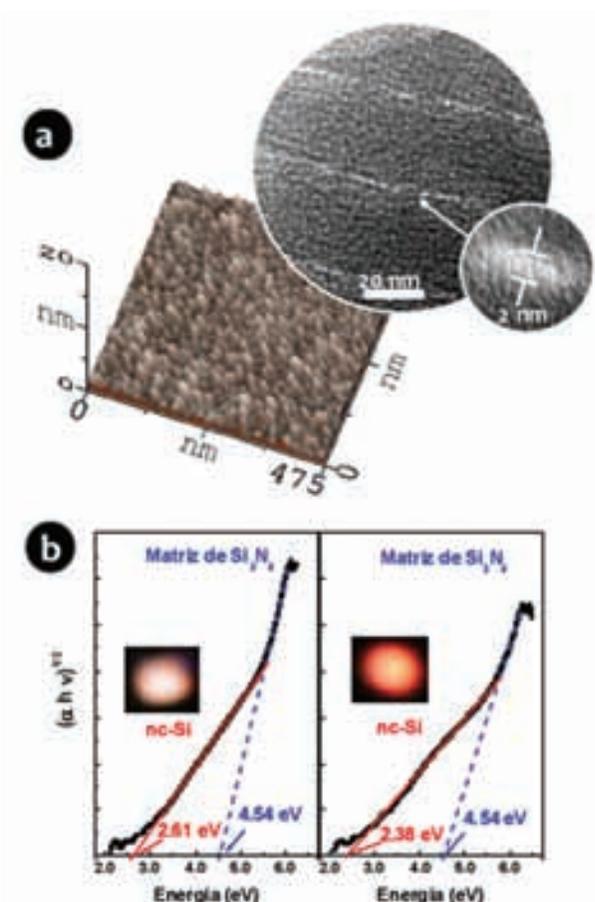


Figura 8. a) Imagen de morfología superficial que muestra la densidad de los nc-Si sobre nitruro de silicio y la sección transversal que pone en evidencia la superestructura y el confinamiento en una dimensión de los nc-Si. b) Evidencia de los efectos de confinamiento cuántico para diferentes espesores de nc-Si.

Para obtener la máxima eficiencia de una celda tandem se debe optimizar cada una de las celdas individuales. Esto se logra al elegir el ancho de banda, los espesores de cada una de las capas, la profundidad de la unión y las características de impurificación de las capas tipo N y tipo P. Además debe asegurarse una pasivación completa de los defectos en las interfaces y una conexión adecuada con la celda que le sigue. Cada uno de estos parámetros es tema de estudio en la actualidad.

Nanocristales de silicio como “modificadores del espectro solar”: incremento en la absorción de las celdas solares

Las celdas tandem son una solución eficiente a las pérdidas por transparencia (en las que el material no absorbe los fotones). Sin embargo, existe una parte significativa del espectro solar que no se aprovecha. En la figura 9 se observa cómo la mayoría de las celdas solares bajan su eficiencia en la zona del azul ultravioleta. Esto constituye una pérdida de entre 15 y 25% de la energía que aporta el espectro solar. Una forma de abordar este problema consiste en producir un material que absorba la luz ultravioleta y la transforme en otra con una longitud de onda cuya absorción sea mayor. Gracias a esta propiedad, estos materiales se conocen como “modificadores del espectro solar”.

La mayoría de las celdas solares son menos eficientes en la zona UV

Convertir al espectro visible la parte ultravioleta del espectro solar ayuda a disminuir las pérdidas por termalización y por colección ineficiente de carga. En particular, la longitud de absorción de la luz UV en silicio cristalino es del orden de 10 nm; esto significa que la mayoría de la luz UV se absorbe muy cerca de la interfaz entre la capa dopada y el silicio intrínseco, por lo tanto, los portadores fotogenerados se recombinan antes de llegar a la zona de campo eléctrico donde serán separados. Así, una celda solar de silicio comercial aumentaría su eficiencia hasta en 10% si se pudieran convertir las longitudes de onda de entre 350 y 450 nm en longitudes de onda de entre 500 y 1000 nm.

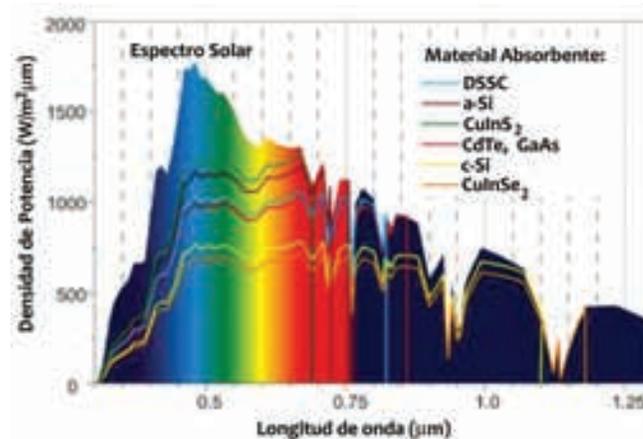


Figura 9. Espectro solar y respuesta espectral de celdas solares de diferentes materiales. Tomado de www.pvresources.com/en/technologies.php



Blanca Luz Pulido, *Gaviotas*, fotografía, 2009.

La modificación del espectro incidente se logra con la incorporación de una capa superior en el dispositivo fotovoltaico que absorba la luz UV y emita luz corrida hacia el rojo. Puesto que esta es una capa pasiva, se optimiza sin necesidad de modificar el material activo de la celda solar. Esto presenta grandes ventajas pues se puede aplicar directamente en celdas solares comerciales en las que los procesos de fabricación de la celda ya están muy bien establecidos.

La mayoría de los materiales “modificadores del espectro solar” consisten en una matriz dopada con un material fotoluminiscente que absorbe la luz de alta energía y emite luz en un intervalo menor de energía. Los requisitos que debe cumplir la

Los “modificadores del espectro solar” consisten en una matriz dopada con un material fotoluminiscente que absorbe la luz de alta energía y emite luz de menor energía

matriz son:² *a)* alta transmitancia, en particular en la zona del espectro donde la eficiencia de la celda es mayor; *b)* producir baja dispersión de la luz incidente; *c)* proporcionar un medio óptimo para la estabilidad química y mecánica de la especie luminiscente; *d)* ser resistente a las características de los procesos de fabricación de las celdas solares, en especial las temperaturas, y *e)* tener una gran fotoestabilidad que garantice su vida útil durante 20 o 25 años.

Por otro lado, la especie fotoluminiscente debe cumplir:^{2,6} *a)* absorción amplia en la zona del azul-UV (350-450 nm),

b) emisión entre 500 y 1000 nm, *c)* buena separación entre las bandas de absorción y emisión para minimizar las pérdidas por reabsorción, *d)* eficiencia cuántica interna cercana a uno para garantizar que por cada fotón incidente habrá un fotón emitido, *e)* emisión a bajas potencias de excitación (del orden de mW/cm^2) y *f)* bajo costo.

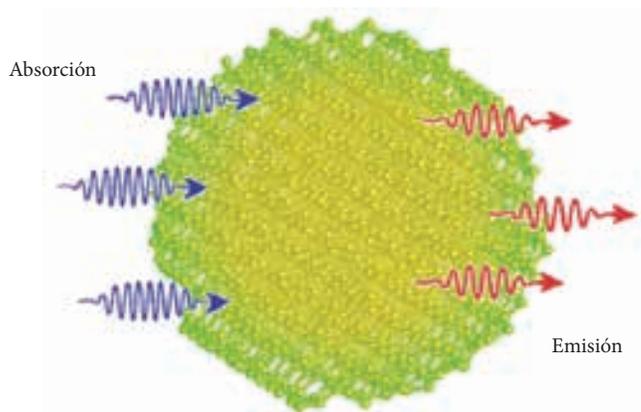


Figura 10. Esquema de un nanocristal de silicio como convertidor de luz UV en roja mediante fotoluminiscencia.

Si se toman en cuenta estos requisitos, una excelente alternativa son los nanocristales de silicio embebidos en matrices amorfas como dióxido o nitruro de silicio. De hecho, el nitruro de silicio ya se usa en las celdas solares como capa antirreflejante, lo cual hace mucho más sencilla su aplicación como matriz de una capa “modificadora del espectro solar”. El nitruro de silicio es transparente en todo el intervalo UV visible, es compatible con los procesos de producción de las celdas solares y posee una gran fotoestabilidad.

Por otro lado, los nc-Si absorben la luz UV puesto que su

ancho de banda prohibida depende de su tamaño. Por ejemplo, un nc-Si de 3 nm de diámetro tiene un ancho de banda prohibida de ~ 2.68 eV, con lo cual sería capaz de absorber los fotones de luz UV hasta 460 nm aproximadamente. La emisión por fotoluminiscencia de los nc-Si siempre se observa en el intervalo de 400 a 800 nm, lo cual es adecuado para su aplicación como “modificadores del espectro solar”. En la figura 10 se muestra un esquema de absorción y emisión en un nc-Si.

El pico de máxima emisión fotoluminiscente depende del tamaño promedio de los nc-Si, el ancho del espectro de fotolu-

miniscencia depende de la distribución de tamaños y la intensidad de emisión depende de la densidad de los nc-Si presentes en la película; por lo tanto, se puede controlar la longitud de onda de emisión y hacer que sea lo más corrida hacia el rojo posible al controlar el tamaño de los nc-Si. El tamaño y la densidad de los nc-Si embebidos en la matriz se controlan a través de los parámetros de depósito de las capas, lo que facilita su aplicación.

La eficiencia de emisión de los nc-Si depende de la relación entre el tiempo de recombinación radiativa y el tiempo de recombinación no-radiativa. Para nc-Si con una pasivación superficial apropiada, esta relación se acerca a uno ya que se pasa de un material con brecha prohibida indirecta a un material con brecha “cuasi-directa”. Esto significa que la probabilidad de emisión por fotoluminiscencia aumenta. Además, recientemente se ha observado que se presentan fenómenos de ganancia óptica (más de un fotón emitido por cada fotón incidente) en estos materiales, por lo que incluso existe la posibilidad de que la eficiencia de emisión sea superior a uno.

En la figura 11 se presenta un diagrama de los procesos que ocurren en una capa “modificadora del espectro solar”. La luz que incide en la capa es absorbida por la especie luminiscente para después ser emitida directamente o por reflexión total interna hacia el material activo de la celda solar. También puede ser reabsorbida y reemitida por otra especie luminiscente. Una fracción de la luz puede emitirse en un ángulo tal que escape por la superficie o por el borde. La luz incidente que no es absorbida por la capa, se transmite directamente al material activo de la celda solar. Por lo tanto, además de controlar la emisión de los nc-Si para que la luz esté lo más corrida al rojo posible, se debe optimizar la capa modificadora del espectro

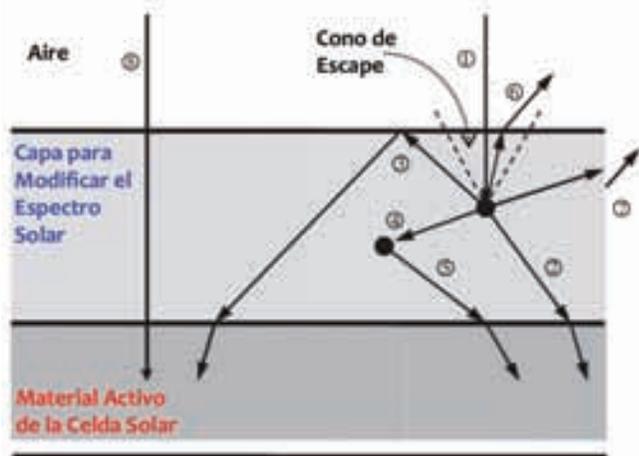


Figura 11. Diagrama de una celda solar con capa modificadora del espectro.²

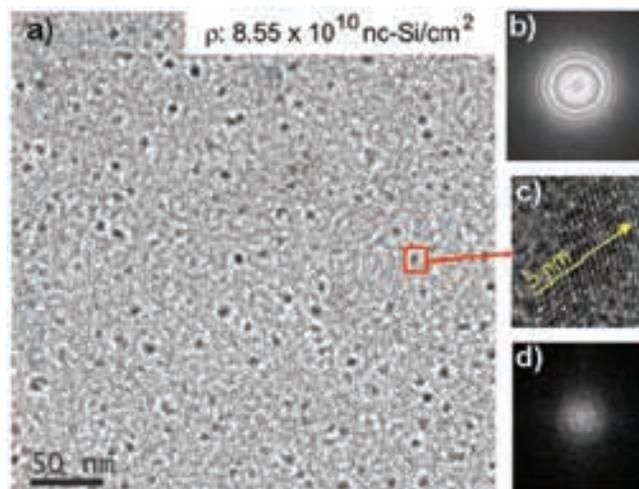


Figura 12. a) Micrografía de microscopia electrónica de alta resolución de silicio polimorfo donde se observa b) la estructura amorfa de la matriz, c) un acercamiento a una de las inclusiones y d) la evidencia de la cristalinidad de éstas.⁸

solar para garantizar que el cono de escape de la luz incidente sea lo más reducido posible (figura 11). Para esto se debe controlar el índice de refracción efectivo de la capa y su espesor, de tal manera que se favorezca la reflexión total interna y se asegure que la mayoría de la luz incidente llegue al material activo y se aproveche.

En la actualidad se realizan numerosas investigaciones para generar y optimizar capas “modificadoras del espectro solar”. El grupo de Richards analiza el efecto de estas capas al incluirlas en celdas solares de diversos materiales.¹ Se observa que estas capas contribuyen a aumentar la eficiencia de las celdas solares de silicio cristalino de manera moderada. En donde se aprecia un gran incremento en la eficiencia, que puede llegar hasta 50%, es en celdas de película delgada de silicio amorfo hidrogenado. Por otro lado, Strümpel y sus colaboradores han realizado un estudio de los diferentes materiales empleados para producir capas “modificadoras del espectro solar”.⁶ Han confirmado que las capas delgadas de nc-Si embebidos en matrices amorfas tienen gran potencial de aplicación en todo tipo de celdas solares, debido a la eficiencia de fotoluminiscencia de los nc-Si, las características de su emisión y a que la capa de la matriz puede incluirse como capa antirreflejante.

Silicio polimorfo: un material con gran potencial para su uso en celdas solares

Otro material basado en nc-Si que tiene gran potencial para fabricar celdas solares de tercera generación es el silicio polimorfo (pm-Si). El pm-Si consiste de una matriz de silicio amorfo, generalmente hidrogenado (a-Si:H), con inclusiones nanocristalinas de silicio. Este material fue descubierto por el grupo de Roca i Cabarcos en el Laboratorio de Física de In-

terfaces y Capas Delgadas, en Francia.⁷ A diferencia de los nc-Si embebidos en SiO_2 y Si_3N_4 que generalmente tienen forma “esférica”, la forma de las inclusiones nanocristalinas en el silicio polimorfo puede ser muy diversa, como se muestra en la figura 12. Sin embargo, los efectos de confinamiento cuántico se siguen presentando cuando las dimensiones de los dominios ordenados de silicio son menores de ~ 8 nm.

En el Instituto hemos obtenido silicio polimorfo muy estable

Roca i Cabarrocas y sus colaboradores realizaron estudios importantes que demuestran que el pm-Si puede utilizarse como material base en celdas solares fabricadas con películas delgadas. Actualmente, uno de los materiales más utilizados es el silicio amorfo (a-Si); sin embargo, este material muchas veces presenta un elevado contenido de hidrógeno que degrada su fotoestabilidad en condiciones de iluminación prolongada. Esto ocurre debido a que los enlaces Si-H se rompen al absorber fotones suficientemente energéticos y dejan enlaces sueltos que funcionan como trampas para los portadores fotogenerados. En el caso del silicio polimorfo, está comprobado que la mayoría del hidrógeno se encuentra enlazado en la superficie de los nc-Si.⁸ Esto da como resultado enlaces Si-H mucho más estables, ya que contribuyen a minimizar la energía del nanocristal en su conjunto. Además, la matriz amorfa que circunda a los nc-Si es mucho más “ordenada” y estable en el pm-Si que en el a-Si. Estas propiedades estructurales del pm-Si aumentan considerablemente la fotoestabilidad del material con respecto al a-Si:H y lo hacen comparable con el silicio microcristalino.⁷ Otro aspecto importante a considerar es que el silicio polimor-

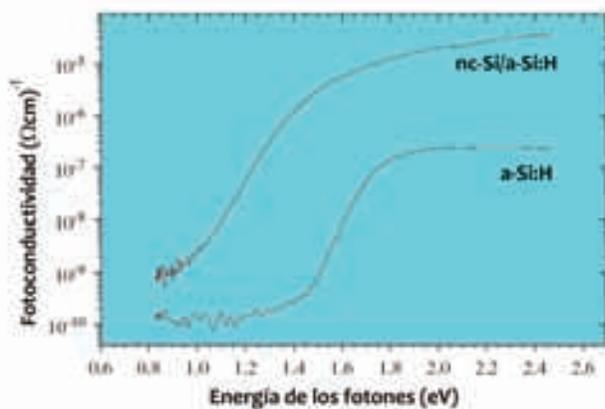
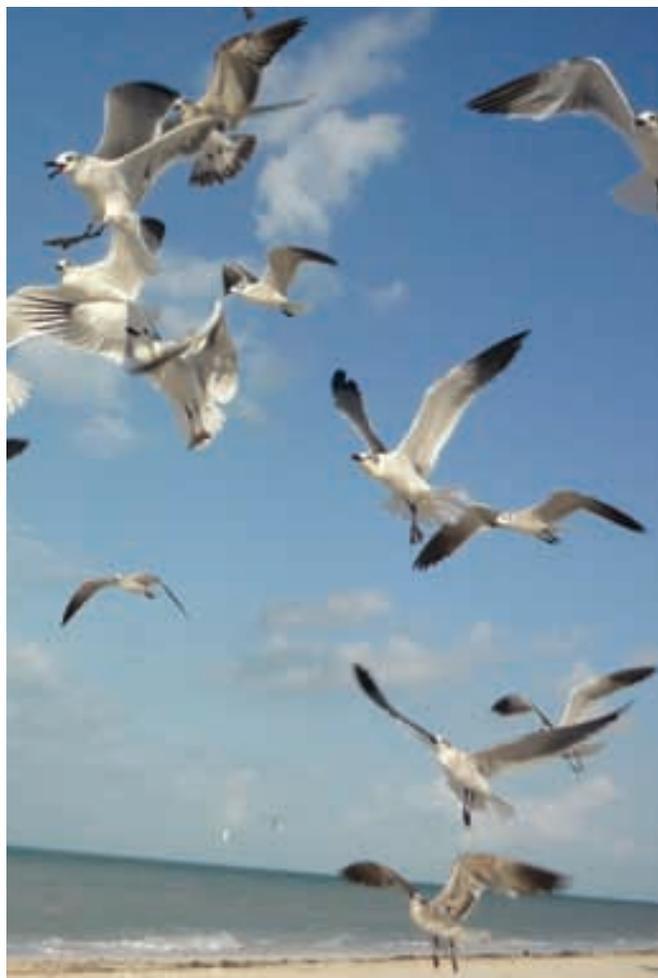


Figura 13. Comparación entre la fotoconductividad del silicio polimorfo y el silicio amorfo hidrogenado.⁷



Blanca Luz Pulido, *Gaviotas*, fotografía, 2009.

fo presenta mejores propiedades de transporte que el a-Si:H. De hecho, el producto de movilidad por tiempo de vida de los electrones aumenta doscientas veces.⁷ No es de sorprender entonces que la fotoconductividad de este material aumente en un orden de magnitud con respecto al silicio amorfo hidrogenado, como se muestra en la figura 13. Este es otro de los motivos por los que el pm-Si puede considerarse como un material adecuado para sustituir al a-Si:H en celdas solares de películas delgadas.

En el Instituto de Investigaciones en Materiales se obtuvo silicio polimorfo con elevada estabilidad y diferentes fracciones cristalinas. Al optimizar los parámetros de crecimiento se obtienen inclusiones del orden de algunos nanómetros. De esta manera, se ha observado que el silicio polimorfo presenta fotoluminiscencia en el espectro visible. Asimismo, se ha controlado el ancho de banda prohibida del material a partir de las condiciones en que se deposita.⁸ Debido a estas características, este material tiene potencial para ser empleado en celdas tandem o como material ventana, que sirva a su vez como modificador del espectro solar.



Blanca Luz Pulido, *Gaviotas*, fotografía, 2009.

Conclusiones

Los nanocristales de silicio son materiales con un gran potencial de aplicación en dispositivos fotovoltaicos. Estos materiales presentan la ventaja de que su procesamiento es completamente compatible con los procesos actualmente utilizados en la industria fotovoltaica, por lo que su inclusión no aumentaría significativamente los costos de producción. Por otro lado, podrían tener un efecto importante en el incremento de la eficiencia de las celdas solares.

En este artículo se discutieron varias posibilidades de aplicación de nc-Si para mejorar la eficiencia de las celdas solares como la fabricación de celdas tandem a partir de capas delgadas de nc-Si embebidos en superestructuras de SiO_2 , Si_3N_4 o SiC, capas delgadas de nc-Si embebidos en nitruro de silicio para modificación del espectro solar por fotoluminiscencia y el uso del silicio polimorfo como material de base para celdas solares de películas delgadas. En todos los casos se ha observado que la inclusión de estos materiales en el dispositivo ayuda a resolver los problemas fundamentales que hoy limitan la eficiencia de las celdas solares.

Bibliografía

- ¹ E. Klampaftis, D. Ross, K.R. McIntosh y B.S. Richards, "Enhancing the performance of solar cells via luminescent downshifting of the incident spectrum: A review", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **93** (2009), 1182-1194.
- ² M.A. Green, "Third generation photovoltaics", *Springer Series in Photonics*, **12** (2003), 1-160.
- ³ A. Goetzberger, C. Hebling y H.-W. Schock, "Photovoltaic materials, history, status and outlook", *Materials Science and Engineering R*, **40** (2003), 1-46.
- ⁴ E.-C. Cho, M.A. Green, G. Conibeer, D. Song, Y.-H. Cho, G. Scardera, S. Huang, S. Park, X.J. Hao, Y. Huang y L. Van Dao,

"Silicon Quantum Dots in a Dielectric Matrix for All-Silicon Tandem Solar Cells", *Advances in OptoElectronics*, (2007) Article ID 69578 (11 pp).

⁵ B.M. Monroy, G. Santana, J. Aguilar-Hernández, A. Benami, J. Fandiño, A. Ponce, G. Contreras-Puente, A. Ortiz y J.C. Alonso, "Photoluminescence properties of SiN_x/Si amorphous multilayer structures grown by plasma-enhanced chemical vapour deposition", *Journal of Luminescence*, **121** (2006), 349-352.

⁶ C. Strümpel, M. McCann, G. Beaucarne, V. Arkhipov, A. Slaoui, V. Švrček, C. del Cañizo e I. Tobias, "Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency – An overview of available materials", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **91** (2007), 238-249.

⁷ P. Roca i Cabarrocas, A. Fontcuberta i Morral y Y. Poissant, "Growth and optoelectronic properties of polymorphous silicon thin films", *in Solid Films*, **403-404** (2002), 39-46.

⁸ A. Remolina, B.M. Monroy, M.F. García-Sánchez, A. Ponce, M. Bizarro, J.C. Alonso, A. Ortiz y G. Santana, "Polymorphous silicon thin films obtained by plasma-enhanced chemical vapour deposition using dichlorosilane as silicon precursor", *Nanotechnology*, **20** (2009), 245604 (6 pp).

*marel@iim.unam.mx



Blanca Luz Pulido, *Gaviotas*, fotografía, 2009.

Modelación de la difusión en canales iónicos

Inti Pineda Calderón, Marco-Vinicio Vázquez y Leonardo Dagdug, * Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

La difusión es la migración aleatoria de una partícula sometida a las colisiones, debidas a las fluctuaciones térmicas, con las moléculas del disolvente

Parafraseando a Howard C. Berg,¹ en los sistemas vivos, todos sus constituyentes se hallan sumergidos en un entorno acuoso, sujetos a fluctuaciones térmicas que resultan en colisiones aleatorias y dan origen a un movimiento caótico que llamamos movimiento browniano. En un instante dado, una partícula browniana puede recibir un número inimaginable de colisiones (del orden de 10^{20}) de parte de las moléculas del disolvente que la rodea. Los efectos de estas colisiones no se cancelan entre sí, pues las velocidades de las partículas tienen una distribución (calculada por Maxwell) y ocurren de manera aleatoria en el tiempo. Como resultado, la partícula browniana ejecuta una caminata errática de corto alcance que tiende a visitar todos los sitios disponibles. Curiosamente, los tiempos característicos de esta caminata son extremadamente cortos en distancias muy pequeñas y muy largos para distancias mayores. Por ejemplo, tomemos una partícula esférica en un fluido, con una constante de difusión de $D=10^{-5}$ cm²/s, ésta recorrerá una longitud de

10^{-4} cm, en $t=l^2/2D=5\times 10^{-4}$ s; mientras que una distancia de 1 cm le tomará 5×10^4 s, ¡unas 13.9 horas! La difusión resulta del movimiento browniano.

La ecuación de difusión, también llamada segunda ley de Fick, describe la variación temporal y espacial de una distribución de partículas, donde $c(\vec{r},t)$ es la concentración de partículas en la posición \vec{r} , al tiempo t .

$$\frac{\partial c(\vec{r},t)}{\partial t} = D\nabla^2 c(\vec{r},t) \quad (1)$$

La solución a esta ecuación requiere la especificación de las condiciones iniciales y de frontera apropiadas, de acuerdo con la naturaleza del sistema en estudio. La ecuación de difusión tiene validez universal y se aplica a problemas de muy diverso origen: la migración de fotones desde el centro hasta la superficie de una estrella, la liberación en el estómago o el intestino de un medicamento suministrado en una tableta, la penetración de un fármaco anticancerígeno en un tejido tumoral, la migración de fotones de luz láser a través de la piel, la absorción de iones en la membrana celular a través de proteínas es-



Nunik Sauret, 2007, *Ruta II*, xilografía, 78 × 100 cm (detalle).



Nunik Sauret, 2007, *Ruta XII*, Xilografía, 25 × 107 cm (detalle).

pecíficas (canales iónicos), la búsqueda de sitios de unión sobre el ADN que ejecuta un ligante durante un proceso de reconocimiento molecular son algunos ejemplos relevantes. Sin embargo, la ecuación de difusión no puede resolverse de manera analítica para todos los conjuntos de condiciones de frontera pertinentes a los problemas de mayor interés, que con frecuencia involucran geometrías más complejas que esferas y cilindros; por tal motivo, es común recurrir a esquemas de resolución numérica.²

No obstante, la utilidad de un modelo teórico sólidamente justificado que permita simplificar el esquema de resolución y obtener soluciones analíticas ha alentado numerosos esfuerzos consignados en la literatura. En cuanto al transporte en canales de sección transversal variable, el resultado más notable es la ecuación deducida por Jacobs en 1967, a partir de la ley de

ras conectadas por un canal cilíndrico fue reportada en 2003.³ El sistema se resolvió teniendo en mente la representación del exterior y el interior de una célula conectados por un canal situado en la membrana, como dos volúmenes conectados por un canal cilíndrico. En ese estudio se demuestra que el problema se reduce únicamente al estudio de los flujos de entrada y salida del canal. En este trabajo se generaliza el resultado al describir el transporte en una geometría que consiste de dos cámaras conectadas por un canal de sección transversal variable (cónico). La generalización tiene la intención de modelar con mayor precisión los detalles de la geometría de los canales transmembranales. Debido a que el estudio del problema de las cámaras conectadas por un canal se reduce al conocimiento de los flujos en dicho canal, en este artículo nos limitaremos a encontrar esos flujos.

El transporte transmembranal de sustancias es un paso clave en los mecanismos de actuación de varios eventos vitales

El movimiento que describen las partículas que se encuentran tanto en el interior de una célula como en su exterior (iones, moléculas de cualquier peso molecular, etc.) obedece a la ecuación de difusión. Además, todos los procesos celulares están relacionados con el intercambio de materia entre la célula y su entorno inmediato, para algunos de estos procesos el transporte de materia es un paso clave en su desarrollo. Este fenómeno ocurre a través de las membranas celulares y posee aspectos peculiares, muchos de ellos muy complejos y aún sin entenderse cabalmente.⁴ Algunas veces la complejidad del fenómeno del transporte biológico tiene una relación estrecha con el tamaño de las partículas que se transportan. Estos tamaños van desde los átomos (por ejemplo ciertos iones como Na^+ , K^+ y Cl^-) y moléculas de bajo peso molecular hasta grandes estructuras como bacterias completas.

La ecuación de difusión describe la variación temporal y espacial de una distribución de partículas

Fick. Con ella, el problema de la difusión en un canal en tres dimensiones puede reducirse al transporte efectivo en una dimensión.

El modelado del transporte de sustancias a través de canales es muy importante y ha llamado la atención de numerosos investigadores desde hace varios años. Particularmente, los trabajos sobre el modelado de difusión en geometrías complejas son relativamente recientes. Por ejemplo, la metodología que emplea un propagador y resuelve el transporte entre dos cáma-

En general, el transporte celular de partículas de especies químicas de bajo peso molecular se divide en transporte activo y pasivo. En el primero, la célula debe gastar energía, mientras que el segundo ocurre libremente. Por otro lado, las sustancias que entran o salen de la célula lo hacen a través de regiones muy específicas de la membrana celular llamadas canales; éstos tienen estructuras y propiedades muy diversas que dependen estrechamente de la propia naturaleza de las partículas que están destinados a transportar. Las estructuras y la composición

de los canales puede ser muy compleja y sus propiedades físicas y químicas muy difíciles de determinar.

Numerosos procesos fisiológicos subcelulares involucran el intercambio de sustancias en algunas de sus etapas principales, y estos procesos van desde el mantenimiento de la homeostasis hasta la elaboración y recepción de señales, por lo que el estudio de los fenómenos de transporte en las condiciones celulares es de suma importancia.

La ecuación de Fick–Jacobs puede obtenerse a partir de un argumento heurístico

En esta sección se seguirá el razonamiento heurístico de Jacobs para encontrar una ecuación de difusión para canales con simetría radial.

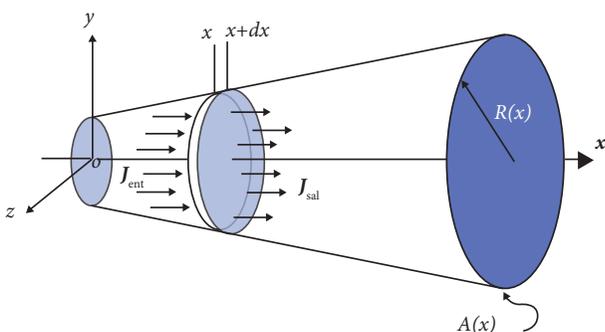


Figura 1. Elemento diferencial de volumen en un canal de sección transversal, $A(x)$, variable de longitud L . El radio $R(x)$ está dado por la expresión $R(x)=1+\lambda x$. El parámetro λ es igual a la tasa de cambio del radio respecto de la longitud del canal, $\lambda=R'(x)$.

Consideremos una rebanada infinitesimal de tubo perpendicular a su eje de simetría; es decir, un elemento de volumen de tamaño $A(x)dx$ (figura 1). Entonces, $C(x,t)dx$ es la cantidad total de partículas dentro de esta rebanada en la posición x al instante t , que también es igual a la integral de la concentración sobre el volumen $A(x)dx$. Hay que recordar que la corriente es el flujo de partículas por unidad de tiempo, por lo que la corriente que entra y sale de este volumen sigue el comportamiento establecido por la primera ecuación de Fick,

$$I = A(x)J = DA(x) \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \frac{1}{A(x)} \quad (2)$$

donde D es el coeficiente de difusión y $C(x,t) / A(x)$ es la concentración volumétrica local. Ahora, vamos a establecer la razón de entrada y salida de partículas que se difunden en el canal en (x,t) , que podemos suponer como la entrada de una rebanada infinitesimal, y para $(x+dx, t+dt)$, que corresponde a la salida de esta rebanada de grosor dx en el tiempo $t+dt$. Sin

duda estas razones serán diferentes no sólo porque el gradiente de concentración depende de x , sino también porque la sección transversal varía a lo largo del canal. En la ecuación (2) vemos que las corrientes de entrada y salida en relación con este volumen infinitesimal están dadas por:

$$I_{ent} = -DA(x) \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \frac{1}{A(x)} \Big|_x \quad (3)$$

$$I_{sal} = -DA(x) \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \frac{1}{A(x)} \Big|_{x+dx}$$

Por otro lado, al realizar un desarrollo en serie de Taylor de los flujos alrededor del punto de salida y al considerar en (3) sólo términos de primer orden en dx , al hacer el balance $I_{sal} - I_{ent}$ y al igualar este resultado con el cambio de partículas por unidad de tiempo en dx , $\frac{dC(x,t)}{dt} dx$, se llega a la ecuación de Fick–Jacobs,

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial x} \left\{ A(x) \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{C(x,t)}{A(x)} \right] \right\} \quad (4)$$

En esta deducción se consideró un coeficiente de difusión constante D con el propósito de simplificar los cálculos. En general la difusión en la dirección transversal no tiene por qué ser la misma que la difusión en la dirección longitudinal. Es importante enfatizar que en la ecuación (4) se parte de la hipótesis de que la distribución de partículas que se difunden es uniforme en todas y cada una de las secciones transversales del canal.

La ventaja del uso de la ecuación de Fick–Jacobs sobre la ecuación de Fick es inmediata: un problema en tres dimensiones se mapea a uno en una dimensión. De esta manera las condiciones de frontera se reducen a especificar el comportamiento en los extremos del canal.

En nuestro caso particular, hay flujos de entrada y salida por los dos extremos, por lo tanto tenemos condiciones de frontera radiativas. Sin embargo, se deben especificar las situaciones para las cuales puede usarse sin inconvenientes la ecuación de Fick–Jacobs con un coeficiente de difusión constante. Esta aproximación es válida sólo cuando los cambios de la sección transversal del canal tienen variaciones pequeñas, de lo contrario es necesario introducir la dependencia en la posición del coeficiente de difusión $D(x)$.

El primer intento al respecto lo hizo Zwanzig en 1992,⁵ quien partió de la aproximación al equilibrio local en las secciones transversales del canal y estudió el efecto de ligeras desviaciones.⁵ De su análisis concluyó que la aproximación a la ecuación de Fick–Jacobs es adecuada si la inclinación del canal

en todo momento es <1 . También demostró que el intervalo de validez de esta ecuación podía extenderse si se introducía un coeficiente de difusión $D(x)$ de la forma,

$$D_{Zw}(x) = D \left[1 - \frac{1}{2} R'(x) \right] \approx \frac{D}{1 + (1/2)R'(x)^2} \quad (5)$$

donde $R'(x)$ es la derivada espacial del radio del tubo $R(x)$ (se ha asignado D_{Zw} para identificar este coeficiente de difusión como el determinado por Zwanzig). Ese mismo año, Reguera y Rubí generalizaron este resultado con argumentos heurísticos y establecieron que,

$$D_{R-R}(x) = \frac{D}{\sqrt{1 + R'(x)^2}} \quad (6)$$

de nuevo, $D_{R-R}(x)$ es el coeficiente de difusión determinado por Reguera y Rubí.⁶

En la siguiente sección vamos a resolver la ecuación de Fick–Jacobs para un canal cónico utilizando un coeficiente de difusión constante. Posteriormente, en la última parte, se encontrará el rango de validez en la utilización de las diferentes aproximaciones al coeficiente de difusión al compararlos con los resultados obtenidos por simulaciones de Monte Carlo.

Resolución de la ecuación de Fick–Jacobs para un canal cónico

Ahora resolveremos la ecuación de Fick–Jacobs en un canal cónico (figura 2).

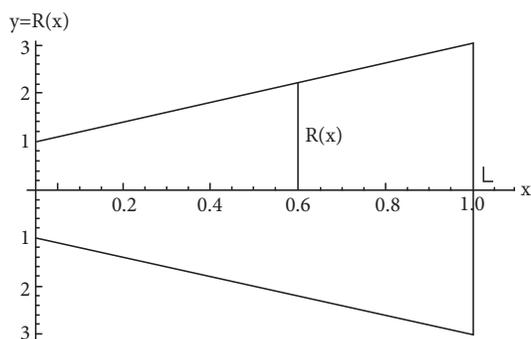


Figura 2. Vista esquemática del canal cónico en el que se llevan a cabo las simulaciones de las caminatas aleatorias.

Partiendo de la ecuación de Fick–Jacobs,

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial x} \left\{ A(x) \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{C(x,t)}{A(x)} \right] \right\} \quad (7)$$



Nunik Sauret, 2007, *Ruta III*, Xilografía en mango, pino, ceiba y grabado en cerezo, 105 × 78 cm (detalle).

tenemos que identificar $A(x)$, para eso observamos que el radio y la longitud del canal están dados por,

$$R(x) = h + \lambda x, \quad 0 < x < L \quad (8)$$

Haciendo $h=1$ por simplicidad, el área de la sección transversal es,

$$A(x) = \pi R(x)^2 \quad (9)$$

Sustituyendo las ecuaciones (8) y (9) en la ecuación (7), obtenemos la ecuación de Fick–Jacobs para el canal cónico, donde consideraremos que D_c es el coeficiente de difusión dentro del canal,

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D_c \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} - \frac{2\lambda}{1+\lambda x} \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} + \frac{2\lambda^2}{(1+\lambda x)^2} C(x,t) \quad (10)$$

La solución de la ecuación (10) se simplifica notablemente cuando se emplea la transformada de Laplace, definida como $\hat{c}(x,s) \equiv \int_0^\infty e^{-st} c(x,t) dt$. Para eso es necesario establecer la condición inicial, en nuestro caso suponemos que todas las partículas inician su difusión dentro del canal en x_0 ,

$$C(x,0) = \delta(x - x_0) \quad (11)$$

Así, en el espacio de Laplace la ecuación (10) es,

$$s\hat{c}(x,s) - \delta(x-x_0) = D_c \left\{ \hat{c}''(x,s) - \frac{2\lambda}{(1+\lambda x)} \hat{c}'(x,s) + \frac{2\lambda^2}{(1+\lambda x)^2} \hat{c}(x,s) \right\} \quad (12)$$

donde $\hat{c}'(x,s)$ y $\hat{c}''(x,s)$ son las derivadas parciales en el espacio de $\hat{c}(x,s)$. Al igualar $y(x) = \hat{c}(x,s)$, podemos notar que la ecuación (12) tiene la siguiente estructura,

$$y'' + p(x)y' + q(x)y = r(x) \quad (13)$$

donde los polinomios $p(x)$, $q(x)$ y $r(x)$ se determinarán una vez que se obtenga la forma canónica de la ecuación (13), para lo cual hacemos el cambio de variable $y = uv$, además de que escogemos,

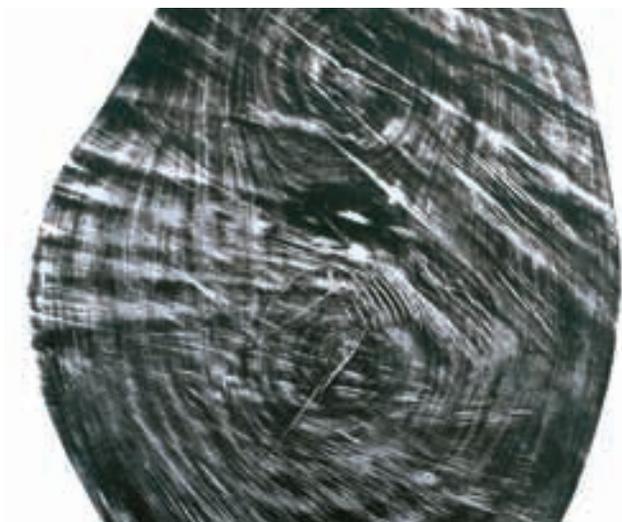
$$2u' + p(x)u = 0 \quad (14)$$

Por lo que u es de la forma,

$$u = \exp \left[-\frac{1}{2} \int p(x) dx \right] \quad (15)$$

Luego de hacer las sustituciones, derivadas y agrupaciones pertinentes en la ecuación (13) se encuentra que,

$$v'' + \left[q(x) - \frac{1}{4}p(x)^2 - \frac{1}{2}p'(x) \right] v = r(x) \exp \left[\frac{1}{2} \int p(x) dx \right] \quad (16)$$



Nunik Sauret, 2007, *Impronta*, Xilografía en mango, 100 × 160 cm (detalle).

Si ahora identificamos en la ecuación (13) a los polinomios en x ,

$$p(x) = -\frac{2\lambda}{1+\lambda x} \quad q(x) = -\frac{2\lambda^2}{(1+\lambda x)^2} - \frac{s}{D_c} \quad r(x) = 0 \quad (17)$$

Al sustituir (17) en la ecuación (16) y tras simplificar la expresión obtenemos que,

$$v'' - \frac{s}{D_c} v = 0 \quad (18)$$

cuya solución es de la forma,

$$v = A \left[e^{\sqrt{s/D_c} x} - \alpha e^{-\sqrt{s/D_c} x} \right] \quad (19)$$

donde A y α son constantes. Además, usando las ecuaciones (15) y (17) encontramos que,

$$u = 1 + \lambda x \quad (20)$$

Finalmente, como $y = uv$, la solución a la ecuación (13), usando (19) y (20) es,

$$y(x) = (1 + \lambda x) A \left[e^{\sqrt{s/D_c} x} - \alpha e^{-\sqrt{s/D_c} x} \right] \quad (21)$$

Específicamente la solución de (12) en todo el intervalo está dada por,

$$\begin{aligned} \hat{c}(x,s) &= (1 + \lambda x) A \left[e^{\sqrt{s/D_c} x} - \alpha e^{-\sqrt{s/D_c} x} \right] \\ \hat{c}(x,s) &= (1 + \lambda(L-x)) B \left[e^{\sqrt{s/D_c} (L-x)} - \beta e^{-\sqrt{s/D_c} (L-x)} \right] \end{aligned} \quad (22)$$

Si $\lambda=0$, se recupera el caso en el que el canal cónico se convierte en un canal cilíndrico y (22) se reduce a los resultados reportados en Dagdug *et al.*³ Ahora resta encontrar los valores de los coeficientes A , B , α y β , para lo cual incorporamos las condiciones de frontera radiativas en los extremos del canal. Estas condiciones nos indican la forma en que llegan las partículas de los volúmenes al canal,³ a saber,

$$D_c \frac{dc(x,t)}{dx} \Big|_{x=0} = k_1 c(0,t) \quad D_c \frac{dc(x,t)}{dx} \Big|_{x=L} = k_2 c(0,t)$$

En el espacio de Laplace sus transformadas son,

$$\begin{aligned} D_c \hat{c}'(x,s) \Big|_{x=0} &= k_1 \hat{c}(0,s) \\ D_c \hat{c}'(x,s) \Big|_{x=L} &= -k_2 \hat{c}(L,s) \end{aligned} \quad (23)$$

donde

$$k_i = \frac{4D_r}{\pi b_i} \quad i = 1,2 \quad (24)$$

es la eficiencia con la que las partículas arriban a cada uno de los extremos del canal, y el signo indica si es por dentro o por fuera del mismo. b_i es el radio de las aberturas del canal, $b_1 = R(0)$ y $b_2 = R(L)$, véase la ecuación (8). El valor de k_i se obtiene de la expresión para la corriente a través de un círculo absorbente que modela cada una de las aberturas del canal.^{3,7} Por otro lado, D_r es el coeficiente de difusión fuera del canal, pero para simplificar, desde ahora vamos a suponer que $D_c = D_r = D$.

Usando las ecuaciones (22) y (23) se pueden obtener los valores de las constantes,

$$\alpha = \frac{k_1 - \sqrt{sD} - D\lambda}{k_1 + \sqrt{sD} - D\lambda} \quad (25)$$



Nunik Sauret, 2007, *Ruta IX*, Xilografía, 118 × 26 cm (detalle).

$$\beta = \frac{k_2 - \sqrt{sD} - D\lambda}{k_2 + \sqrt{sD} - D\lambda} \quad (26)$$

Para hallar A y B empleamos la condición de continuidad en la ecuación (12), a saber,

$$\begin{aligned} &\int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} [s\hat{c}(x,s) - \delta(x-x_0)] dx = \\ &D \int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} \left[\hat{c}''(x,s) - \frac{2\lambda}{1+\lambda x} \hat{c}(x,s) + \frac{2\lambda^2}{(1+\lambda x)^2} \hat{c}(x,s) \right] dx \end{aligned} \quad (27)$$

Tras resolver esta integral y tomando adecuadamente los límites en (22) se puede llegar a establecer un sistema de ecuaciones lineales junto con las ecuaciones (21) y (22), cuyas incógnitas son los coeficientes A y B .⁷ Este sistema de ecuaciones se resuelve y se halla que,

$$A = \frac{(1+\lambda L)(1-\beta e^{-\tilde{L}})}{2\sqrt{sD}(1+\lambda L)(1-\alpha\beta e^{-2\tilde{L}}) - (2+\lambda L)(1-\beta e^{-2\tilde{L}})(1-\alpha)D\lambda} \quad (28)$$

$$B = \frac{(1-\alpha)e^{-\tilde{L}}}{2\sqrt{sD}(1+\lambda L)(1-\alpha\beta e^{-2\tilde{L}}) - (2+\lambda L)(1-\beta e^{-2\tilde{L}})(1-\alpha)D\lambda} \quad (29)$$

donde

$$\tilde{L} = \sqrt{s/D}L \quad (30)$$

Hemos resuelto la ecuación de Fick-Jacobs para un canal cónico de inclinación λ en términos de sus parámetros geométricos, al menos, claro está, hasta la transformada de Laplace del perfil de concentración, cuya inversa se puede resolver numéricamente. Cabe destacar que esta solución puede emplearse,³ para resolver problemas que consisten de dos cámaras conectadas por un canal, en donde basta calcular la transformada de Laplace de los flujos en una u otra dirección del tubo, que son el flujo de traslocación, $f_{tr,i}(s)$, y el flujo de regreso, $f_{r,i}(s)$. Donde $i=1,2$ denota la cavidad hacia la cual se dirigen las partículas una vez que han entrado en el canal. Estos flujos se relacionan con la solución de la ecuación de Fick-Jacobs para el canal cónico, evaluada en cada uno de sus extremos de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} f_{r,1}(s) &= k_1 \hat{c}(0,s) \Big|_0 & f_{tr,1}(s) &= k_2 \hat{c}(L,s) \Big|_0 \\ f_{r,2}(s) &= k_2 \hat{c}(L,s) \Big|_L & f_{tr,2}(s) &= k_1 \hat{c}(0,s) \Big|_L \end{aligned} \quad (31)$$

que en el caso $\lambda=0$ entonces $k_1=k_2$ y los flujos de traslocación pasan a ser los flujos de regreso en la dirección opuesta, pues se trata del problema del canal cilíndrico.³

Ahora veremos cómo las transformadas de los flujos de la ecuación (31) se emplean para calcular la probabilidad de migración de partículas en el problema de dos volúmenes interconectados mediante un canal. Para ello, antes se proporciona la definición de propagador y las condiciones que satisface.

El propagador $G_{ij}(t)$ se define como la probabilidad de que una partícula en la cámara j , al instante $t=0$ se encuentre, posteriormente al tiempo t , en la cámara i . Para tiempos muy largos supondremos que el sistema alcanza un equilibrio tal que las partículas se distribuyen uniformemente en el volumen comprendido por las dos cavidades (V_1 y V_2) y el canal (V_c), por lo que las probabilidades en el equilibrio, P_j^{eq} , $j=1,2$, son:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} G_{ij} = P_j^{eq} \frac{V_j}{V_1 + V_2 + V_c} \quad (32)$$

Por otro lado incorporamos la función de relajación $R_j(t)$, que nos indica cómo se relaja el sistema a medida que transcurre el tiempo. Por ejemplo, si una partícula inicialmente se encuentra en la cámara 1, podemos escribir

$$\begin{aligned} G_{11}(t) &= P_1^{eq} + (1 - P_1^{eq})R_{11}(t) \\ G_{21}(t) &= P_2^{eq} [1 - R_{21}(t)] \end{aligned} \quad (33)$$

También se introducen nuevas funciones que describen los flujos de probabilidad de que las partículas escapen desde los extremos del canal al tiempo t , con la condición de que la partícula haya entrado en el canal desde la cámara i ($i=1,2$) al instante $t=0$. Estos flujos se producen por las trayectorias que salen del canal por vez primera en el tiempo t . Las dos direcciones para estas trayectorias son la de traslocación y la de regreso. El flujo debido a la traslocación de partículas de la cavidad i se denotará mediante $f_{tr,i}(t)$, mientras que el flujo debido al regreso de las partículas se anota como $f_{r,i}(t)$. La integral de estos flujos en el tiempo nos dará las probabilidades de traslocación y de regreso de la cámara correspondiente,

$$\begin{aligned} P_{tr,i} &= \int_0^{\infty} f_{tr,i}(t) dt \\ P_{r,i} &= \int_0^{\infty} f_{r,i}(t) dt \end{aligned} \quad (34)$$

Ahora bien, el propagador satisface un par de ecuaciones no-markovianas integro-diferenciales, a saber,

$$\frac{d}{dt} G_{11}(t) = -k_1 G_{11}(t) + k_1 \int_0^t f_{r,1}(t-\tau) G_{11}(\tau) d\tau + k_2 \int_0^t f_{tr,2}(t-\tau) G_{21}(\tau) d\tau \quad (35)$$

$$\frac{d}{dt} G_{21}(t) = -k_2 G_{21}(t) + k_2 \int_0^t f_{r,1}(t-\tau) G_{21}(\tau) d\tau + k_1 \int_0^t f_{tr,1}(t-\tau) G_{11}(\tau) d\tau$$

que están escritas con la suposición de que las partículas inicialmente se encontraban dentro de la cavidad 1; es decir, con las condiciones iniciales $G_{11}(0)=1$ y $G_{21}(0)=0$. A continuación veremos qué significa cada uno de estos términos.

Del lado derecho de la primera de las dos últimas ecuaciones, el primer término contabiliza todas las trayectorias que abandonan la cavidad 1 al tiempo t . El segundo, cuenta aquellas trayectorias que abandonan la cavidad 1 a un tiempo $\tau < t$ y que posteriormente regresan, al tiempo t , a la misma cavidad sin haber entrado en la cámara 2. El tercer término considera las trayectorias que entran en el canal desde la cámara 2 a un tiempo $\tau < t$, permanecen un tiempo $\tau < t$ dentro del canal y



Nunik Sauret, 2007, *Ruta XIII*, Xilografía, 109 × 18 cm (detalle).

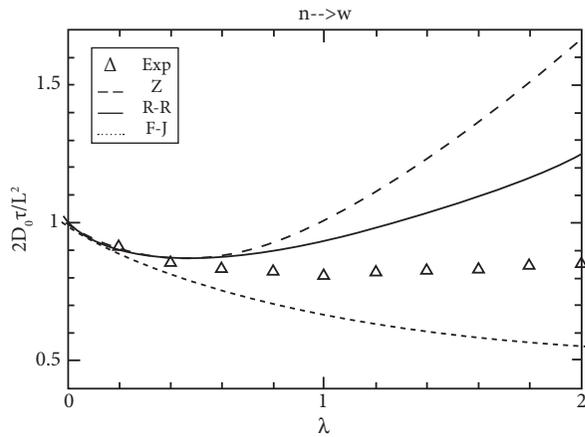


Figura 3. Comparación de los datos obtenidos de las simulaciones (triángulos) con las curvas teóricas obtenidas al utilizar las expresiones para DZ, DR-R y DF-J en la ecuación (40) para τ_λ ($n \rightarrow w$).

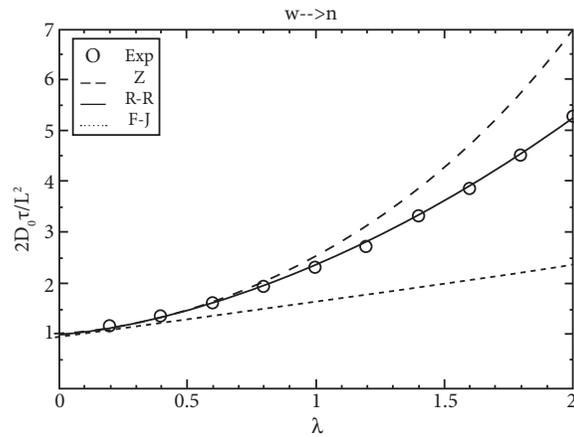


Figura 4. Comparación de los datos obtenidos de las simulaciones (círculos) con las curvas teóricas obtenidas al utilizar las expresiones para DZ, DR-R y DF-J en la ecuación (41) para τ_λ ($w \rightarrow n$).

luego lo abandonan para incursionar en la cámara 1 al tiempo t . De manera análoga se determinan los términos para la segunda ecuación.

Por otro lado, las constantes $k_i = 4Db_i/V_i$ donde $b_1 = R(0)$ y $b_2 = R(L)$, son las constantes de velocidad que satisfacen los propagadores en un modelo de cinética de dos estados³.

Al aplicar la transformada de Laplace a estas dos últimas ecuaciones se obtiene un sencillo sistema de ecuaciones,

$$\begin{aligned} s\hat{G}_{11}(s) - 1 &= -k_1\hat{G}_{11}(s) + k_1f_{r,1}\hat{G}_{11}(s) + k_2f_{r,1}\hat{G}_{21}(s) \\ s\hat{G}_{21}(s) &= -k_2\hat{G}_{21}(s) + k_2f_{r,1}\hat{G}_{21}(s) + k_1f_{r,1}\hat{G}_{11}(s) \end{aligned} \quad (36)$$

y al resolverlo se encuentra que

$$\hat{G}_{21}(s) = \frac{k_1f_{r,1}(s)}{\Delta(s)} \quad \hat{G}_{11}(s) = \frac{s + k_2[1 - f_{r,2}(s)]}{\Delta(s)} \quad (37)$$

donde,

$$\Delta(s) = (s + k_1[1 - f_{r,1}(s)])(s + k_1[1 - f_{r,2}(s)]) - k_1k_2f_{r,1}f_{r,2} \quad (38)$$

También, con estos resultados se pueden calcular las transformadas de Laplace de las funciones de relajación,

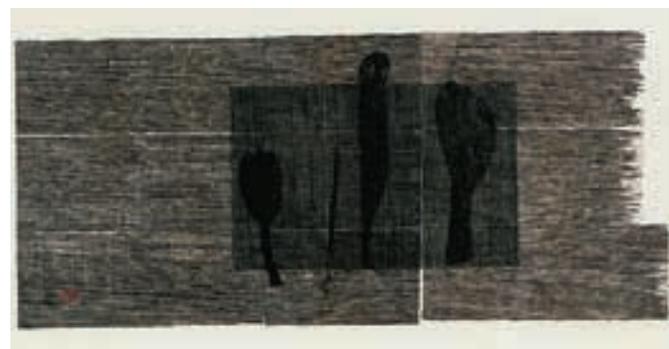
$$R_{11}(s) = \frac{\hat{G}_{11}(s) - P_{r,1}^q/s}{1 - P_{r,1}^q} \quad R_{21}(s) = \frac{\hat{G}_{21}(s) - P_{r,2}^q/s}{-P_{r,2}^q} \quad (39)$$

donde se emplean los flujos calculados que previamente se obtuvieron en esta sección.

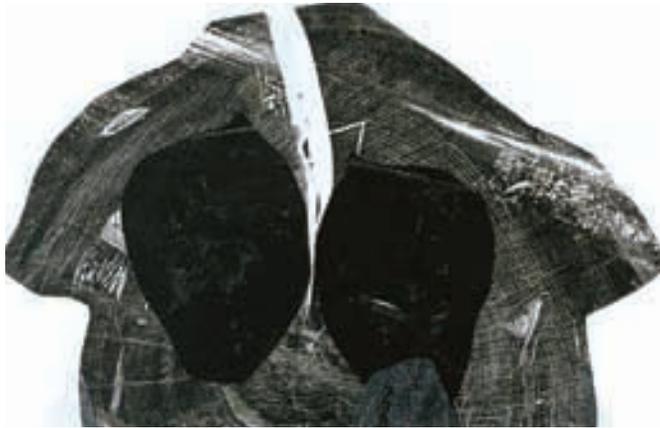
Para terminar diremos que la solución a la ecuación de Fick-Jacobs que se reporta en este trabajo se encontró al usar un coeficiente de difusión constante D . El rango de validez de este resultado se basa en lo reportado en Berezhkovskii² y por los resultados de una serie de simulaciones que se realizaron.

Simulación numérica de caminatas aleatorias en un canal cónico

En este estudio se consideraron las dos alternativas posibles para llevar a cabo el recorrido del canal cónico mostrado en la figura 2. En el primer recorrido, denotado como ($n \rightarrow w$), la caminata se inicia en la cara correspondiente al radio menor $R_0 = R(0)$ y termina cuando el caminante ha alcanzado la cara que corresponde al radio máximo $R_L = R(L)$. El segundo recorrido ocurre en sentido inverso, por lo cual se denota como ($w \rightarrow n$).



Nunik Sauret, 2007, *De la huella V*, Xilografía, 111 × 74 cm (detalle).



Nunik Sauret, 2007, *Ruta VI*, Xilografía, 80 × 40 cm (detalle).

En cada caso se obtuvo el tiempo medio de sobrevivencia $\tau_\lambda(n \rightarrow w)$ y $\tau_\lambda(w \rightarrow n)$, respectivamente, promediando 10^4 trayectorias, con un tamaño de paso temporal $\Delta t = 10^{-6}$, para un canal de longitud $L = 1$, en función del parámetro λ , que se hizo variar en el intervalo de 0 a 2.0, con un $\Delta\lambda = 0.2$. (Los detalles adicionales sobre las simulaciones pueden hallarse en Pineda⁸).

Se muestran los resultados de las simulaciones en las figuras 3 y 4 (puntos marcados con triángulos y círculos, respectivamente), en comparación con las curvas teóricas dadas por,

$$\tau_\lambda(n \rightarrow w) = \frac{L^2}{6D_\lambda(n \rightarrow w)} \left[\frac{3 + \lambda L}{1 + \lambda L} \right] \quad (40)$$

$$\tau_\lambda(w \rightarrow n) = \frac{L^2}{6D_\lambda(w \rightarrow n)} (3 + 2\lambda L) \quad (41)$$

Las ecuaciones (40) y (41) se obtienen al resolver la ecuación de Szabo–Zwanzig² (véase una solución detallada en los apéndices en Pineda⁸) para las condiciones del recorrido en el canal cónico.

En la figura 3, las curvas identificadas con las letras Z (línea discontinua), R-R (línea sólida) y F-J (línea punteada) se obtienen al sustituir el coeficiente de difusión, ecuaciones (54) y (6), en la ecuación (40). En la figura 4 se procedió de igual forma, ahora con la ecuación (41).

De estas figuras podemos concluir que la difusión de las partículas depende sobre todo de la dirección en que éstas efectúan el recorrido dentro del canal. Otro resultado destacable es que al tomar D constante (aproximación de Fick–Jacobs) se limita la solución de la ecuación de Fick–Jacobs a valores de λ muy pequeños (menores que 0.2). Por otro lado, se observa en la figura 3 que el comportamiento experimental no lo ha descrito por completo ninguno de los modelos existentes hasta

ahora, por lo que obtener una ecuación para el coeficiente de difusión capaz de describir en un rango más amplio de λ es un problema que continúa abierto.

Bibliografía

¹ H.C. Berg, *Random Walks in Biology*, Princeton, Princeton University Press, 1993. Este libro ofrece una introducción muy completa al formalismo del caminante al azar, con una muestra de aplicaciones para sistemas biológicos.

² A.M. Berezhkovskii, M.A. Pustovoit, S. M. Bezrukov, *J. Chem. Phys.*, **126** (2007), 134706 .

³ L. Dagdug, A.M. Berezhkovskii, S.Y. Shvartsman y G.H. Weiss, *J. Chem. Phys.*, **119**(23) (2003), 12473-12478.

⁴ B. Alberts, A. Johnson, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts y D. Walter, *Molecular Biology of the Cell*, 4 ed., USA, Garland Science, 2002.

Para saber más sobre el transporte celular, véase el excelente libro de Thomas Fischer Weiss, *Cellular Biophysics*, vol. 1: *Transport*, Cambridge, A Bradford Book, The MIT Press, 1996.

⁵ R. Zwanzig, *J Phys Chem.*, **96** (1992), 3926.

⁶ D. Reguera y J.M. Rubí, *Phys. Rev.*, E. **64** (2001), 061106.

⁷ I. Pineda Calderón, “Difusión entre dos cámaras conectadas por un canal cónico”, tesis de maestría, posgrado en física, UAM-Iztapalapa, 2008.

⁸ I. Pineda, M. V. Vázquez y L. Dagdug, “Difusión a través de un canal cónico: reducción efectiva a una dimensión”, en *La física biológica en México: Temas selectos 2*, L. García-Colín S., et al. (coords.), México, El Colegio Nacional, 2008.

*dll@xanum.uam.mx



Nunik Sauret, 2007, *Ruta VI*, Xilografía, 80 × 40 cm (detalle).

El papel de los biomateriales en el diagnóstico de la contaminación por plomo

Blanca Bonilla Heredia, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Introducción

La noche del 21 de octubre de 2005 el huracán Wilma tocó tierra en la localidad de Puerto Morelos, en el estado de Quintana Roo, con vientos máximos de 220 km/h y rachas de 270 km/h, por lo que quedó clasificado como un huracán de categoría IV. Tras sesenta horas de actividad, ocasionó importantes daños a los centros de población, la infraestructura productiva y hotelera y los ecosistemas, por lo que se considera uno de los huracanes más destructivos que ha azotado las costas mexicanas.

El impacto en la ecología fue diverso. Se dañaron las comunidades coralinas, se rompieron las barreras costeras y se alteraron los componentes del ecosistema debido a las precipitaciones y a los fuertes vientos; con esto aumentó la concentración de los elementos presentes en el sistema y se acarrearon elementos ajenos que aumentaron la contaminación.

Los contaminantes pueden llegar a los ecosistemas acuáticos a través de las aguas residuales, los residuos industriales o bien utilizando el aire y las precipitaciones como transporte para después depositarse en el agua.⁵ Cuando se produce un huracán, los fuertes vientos y el incremento drástico en las pre-

cipitaciones aumentan el transporte de contaminantes. Aunque los ecosistemas se contaminan por diferentes agentes, es de particular importancia el estudio de la contaminación causada por metales pesados porque éstos son muy tóxicos, persisten mucho tiempo en el ambiente y son muy resistentes a la degradación química y biológica. Uno de los metales pesados más tóxicos es el plomo, cuyos efectos en el ser humano van desde la anemia hasta la muerte; por estas razones es importante realizar un estudio de la concentración de plomo en cualquier ecosistema.

Al analizar los niveles de plomo en el estado de Quintana Roo es necesario considerar que en la península de Yucatán no existen fuentes naturales de este metal, por lo que podemos pensar que el plomo presente en el estado proviene únicamente de actividades antropogénicas.

Para cuantificar la presencia de metales pesados se usan biomateriales, que son materiales vivos que pueden acumular contaminantes en sus tejidos aparentemente sin alterar sus funciones biológicas. En este estudio utilizamos las hojas de un pasto marino llamado *à alassia testudinum*, que en nuestro país se encuentra distribuido a lo largo de las costas del Caribe



Betra Fraval, Serie Mind scape, técnica mixta.



Figura 1. Imagen del ojo del huracán Wilma sobre la península de Yucatán.

y el Golfo de México. Se ha demostrado que este biomaterial acumula metales pesados sin modificar su principio biológico, con lo cual cumple una de las características necesarias para funcionar como bioindicador.

Aunque no se conoce con exactitud el mecanismo de acu-

sedimento; éstas se almacenan en la raíz o pasan al tallo. En las hojas, la absorción se presenta de manera pasiva desde el agua hacia los tejidos.³ Estudios previos realizados con este pasto marino muestran que se encuentra mayor concentración de plomo en las hojas que en las raíces, probablemente porque los

Un bioindicador acumula contaminantes en sus tejidos sin alterar sus funciones biológicas

mulación de metales pesados en el biomaterial *α alassia testudinum*, se sabe que la captación de metales puede realizarse mediante un proceso activo o pasivo. Al disminuir el pH del agua de mar, las raíces absorben las sustancias presentes en el

tejidos fotosintéticos están más expuestos a las especies biodisponibles de plomo, además de que existe afinidad del catión de plomo por los restos de sulfidrilo de las proteínas presentes en las hojas. Esta es la razón de que se elijan hojas de *α alassia*

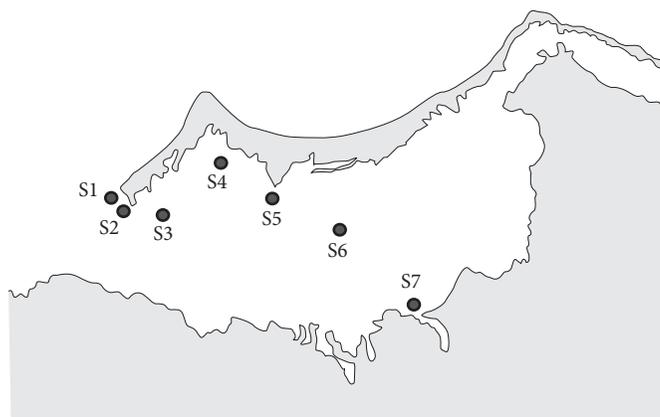


Figura 2. Ubicación de la isla de Holbox y sitios de colecta en la laguna de Yalahau.

Tabla 1. Coordenadas geográficas de los sitios de colecta		
Sitio	Coordenadas	Posible influencia
1 Isla Pasión	21°30.997'N 87°23.525'W	Basurero de la comunidad
2 Basurero	21°30.255'N 87°23.525'W	
3 Boya recalada	21°29.890'N 87°22.208'W	Sin influencia
4 Isla Pájaros	21°31.044'N 87°19.248'W	
5 Punta Catalán	21°60.427'N 87°17.576'W	
6 Cetro Laguna	21°29.291'N 87°15.776'W	Río subterráneo
7 Yalikin	21°26.351'N 87°11.174'W	

testudinum para realizar diagnósticos de contaminación y son las que se emplearon en este trabajo en la isla de Holbox, en Quintana Roo.

El sitio de estudio

Holbox es una isla que posee gran biodiversidad y belleza, por lo que forma parte del Área de Protección de Flora y Fauna de Yum Balam. Está ubicada en la punta norte de la península de Yucatán y tiene una población de 1198 habitantes. La isla de Holbox se encuentra aislada de la comunidad de Chiquilá por la laguna de Yalahau. Para estudiar el efecto del huracán *Wilma* en los niveles de plomo se colectaron muestras de hojas de *T. testudinum* en siete sitios de la laguna de Yalahau. La ubicación de los sitios de colecta se muestra en la figura 2 y en la tabla 1 se presentan las coordenadas geográficas de estos siete sitios. La técnica analítica empleada para el análisis de las muestras fue espectroscopia de absorción atómica.



Betra Fraval, Serie Mind scape, técnica mixta.



Betra Fraval, Serie Mind scape, técnica mixta.

Resultados

Los resultados se presentan en forma de gráficas, en las que se reporta la concentración de los metales expresada en partes por millón, es decir, microgramos del metal por gramo de muestra de seca. Para la interpretación de los resultados es im-

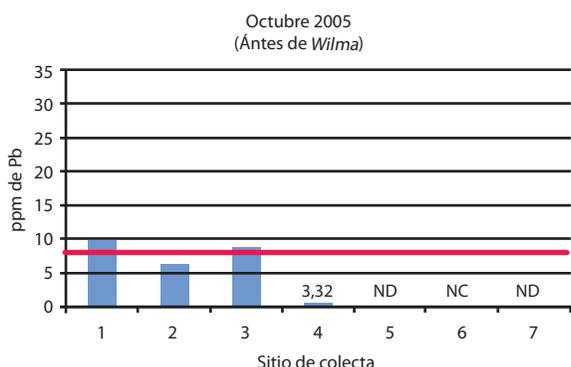
Se tomaron muestras en siete puntos de la laguna de Yalahau

portante considerar que las hojas de *T. testudinum* tienen un periodo de vida de tres meses⁴ y, por lo tanto, la cuantificación de metales en las muestras colectadas refleja la concentración de los metales acumulada durante los tres meses anteriores a la fecha de la colecta. Por esta razón se colectaron muestras en

enero de 2006, ya que estas hojas reflejan lo ocurrido durante los tres meses anteriores y representan la concentración de plomo en el momento del huracán. Para poder realizar un análisis comparativo, se incluyen los resultados de las colectas de octubre de 2005, que se realizó precisamente antes del huracán y

Las hojas de *T. testudinum* viven tres meses

cuyos datos representan los meses de julio, agosto y septiembre de 2005. También se incluyen los resultados de enero de 2007, para analizar la concentración del metal en la misma época del año, pero sin la presencia del huracán. A continuación se muestran los resultados encontrados para las tres fechas de colecta.



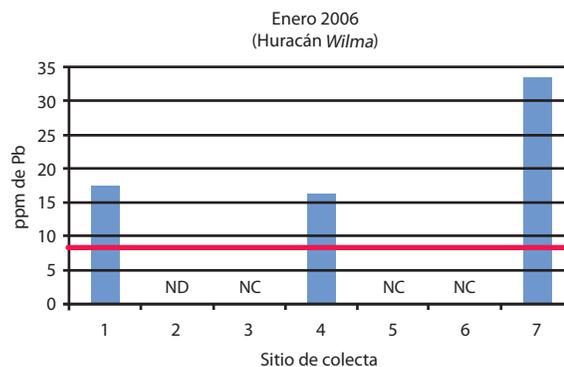
Gráfica 1. Concentración de plomo en Holbox antes del huracán Wilma.

ND = Plomo No Detectado en la muestra y NC = Muestra No Colectada debido a que no se encontró en el sitio. Valores superiores a 8.7 ppm representan zonas contaminadas según los trabajos de Noriega (2001).² El valor de referencia se indica con una línea roja.

La gráfica 1 muestra que los sitios 1 y 3 se encuentran contaminados por plomo. La concentración más alta se localiza en el sitio 1. Los niveles tan altos en este sitio probablemente se deben a que está cerca del basurero de la localidad, que se encuentra a cielo abierto y en contacto directo con la laguna de Yalahau.

El plomo aumentó por efecto del huracán Wilma

En la gráfica 2 se observan claramente los efectos de Wilma en el incremento drástico de la concentración de plomo. Los niveles de plomo más altos se encuentran en el sitio 7, seguidos por los sitios 1 y 4, en orden decreciente. La elevada concentración en el sitio 7 muestra la influencia del río subterráneo, pero



Gráfica 2. Concentración de plomo en Holbox durante el huracán Wilma.

ND = Plomo No Detectado en la muestra y NC = Muestra No Colectada debido a que no se encontró en el sitio. Valores superiores a 8.7 ppm representan zonas contaminadas según los trabajos de Noriega (2001).² El valor de referencia se indica con una línea roja.

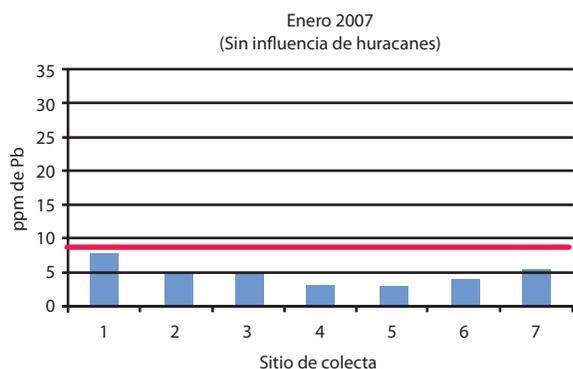
también refleja el aumento en las escorrentías debidas al paso del huracán. Los sitios 1 y 4 también presentan un incremento importante en los niveles de plomo como consecuencia del aumento en las precipitaciones causadas por el huracán.

Los resultados de la gráfica 3 son interesantes porque, aunque se registran niveles considerables de plomo, éstos son mucho menores que los detectados un año antes, en los que se observaba la influencia del huracán. Al no presentarse un aumento drástico en las precipitaciones, los niveles de plomo disminuyeron.

Es necesario mencionar que los niveles de plomo más altos se presentan en la colecta de enero de 2006, que es la correspondiente al huracán, lo que indica la importancia de las corrientes subterráneas en el transporte de los contaminantes,



Betra Fraval, *Taking form*, técnica mixta.



Gráfica 3. Concentración de plomo en Holbox un año después del huracán *Wilma*.

ND = Plomo No Detectado en la muestra y NC = Muestra No Colectada debido a que no se encontró en el sitio.

Valores superiores a 8.7 ppm representan zonas contaminadas según los trabajos de Noriega (2001)²

El valor de referencia se indica con una línea roja.

aunque sin duda los factores más importantes en la contaminación por plomo son los eventos ambientales violentos, como el huracán *Wilma*.

Conclusiones

Los efectos del huracán *Wilma* se reflejan en un incremento dramático en la contaminación por plomo en la isla de Holbox, lo que indica que los eventos meteorológicos son determinantes en la alteración de los componentes del ecosistema. Es importante mencionar que, independientemente de los efectos del huracán, Holbox está contaminado por plomo debido a los desechos generados en la localidad, pero también a causa del acarreo a través de las aguas subterráneas, lo que implica que la contaminación puede ser un problema local y regional. Lo grave de esto es que las Áreas Naturales Protegidas son vulnerables a la contaminación producida en otros sitios de la región, situación que pasa desapercibida.

Este diagnóstico fue posible gracias a la utilización del biomaterial *T. testudinum*; sin embargo, es importante continuar realizando estudios de este tipo, con el fin de identificar las fuentes causales de contaminación para evitar que se siga dañando el ecosistema y proponer alternativas para su remediación en las zonas que así lo requieran, así como proponer medidas de prevención con objeto de evitar que se alcancen niveles altos de plomo en las zonas que no se encuentran contaminadas.

Bibliografía

¹ B. Bonilla-Heredia, "Determinación de plomo en *α alassia testudinum* de la península de Yucatán", tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 2009.

² E. Noriega, "Metales pesados en *α alassia testudinum* (pasto

marino), en el Sistema Arrecifal Veracruzano", tesis de licenciatura, Facultad de Estudios Superiores Iztacala, UNAM, 2001.

³ M. Páez-Osuna, H. Ochoa-Izaguirre, I. Bojórquez-Leyva e I. Michel-Reynoso, "Macroalgae as biomonitors of heavy metal availability in Coastal Lagoons from the Subtropical Pacific of Mexico", *Environmental Contamination Toxicology*, **64** (2002), 846-851.

⁴ B. Tussenbroek, J. Vonk, J. Stapel, P. Erfteimeijer, J Middelburg y J. Zieman, "The biology of *α alassia*: paradigms and recent advances in research", en *Seagrasses: Biology, Ecology and Conservation*, Springer, 2006, 409-439.

⁵ R. Valitutto, S. Sella, E. Silva-Filho, R. Guimaraes y N. Miekley, "Accumulation of metals in macrophytes from water reservoirs of a power supply plant, Rio de Janeiro State, Brazil", *Water Air Soil Pollut*, **178** (2006) 89-102.



Betra Fraval, *Taking form*, técnica mixta.

Nanotubos de carbono como trampas de radicales libres

Annia Galano, Departamento de Química, Área de Química Analítica, UAM-Iztapalapa.

Introducción

¡El tamaño importa... y la forma también! Los pequeños han demostrado ser no sólo muy interesantes sino también particularmente eficientes para muchas aplicaciones prácticas. Estamos simplemente fascinados con el nanomundo, todos hemos oído hablar de nanotecnología, nanopartículas, nanoestructuras, nanotubos, nanocables, etc. Su composición es variada y también lo son sus propiedades. En este trabajo intentaremos hacer un pequeño viaje al nanomundo del carbono y a una de sus muchas y prometedoras aplicaciones.

Hasta hace relativamente poco las formas alotrópicas conocidas del carbono eran dos: diamante y grafito. En 1985 Harold Kroto, Richard Smalley y Robert Curl descubrieron el fullereno C₆₀¹ y revolucionaron la química del carbono, ya que hoy contamos a los fullerenos como otra forma alotrópica del carbono. Este descubrimiento les fue reconocido con el premio Nobel de Química en 1996; sin embargo, y como todos reconocieron en sus respectivas conferencias al aceptar el galardón, otros científicos ya habían vislumbrado antes la posible existencia de “cajas” moleculares formadas por átomos de carbono. En 1966 D.E.H. Jones, bajo el pseudónimo de *Daedalus* en la columna

Ariadna de la revista *New Scientist*, propuso la por entonces sorprendente idea de que grandes balones huecos de carbono deberían ser posibles.² Sin embargo la primera publicación científica proponiendo el C₆₀ como una estructura estable en forma de icosaedro se debe a Osawa;³ es curioso señalar que, aparentemente, Kroto, Smalley y Curl no estaban al tanto de esta historia cuando hicieron su descubrimiento.⁴

Puestos en el camino de las cajas de carbono nada impide pensar en otras formas además de la esférica, pero la historia de la paternidad de los nanotubos de carbono (NTC) es mucho más controvertida. Si bien el primer reporte de la síntesis de NTC de pared simple (o capa única), en 1993, se debe a dos trabajos independientes publicados en el mismo número de *Nature*, uno por Iijima e Ichihashi^{5a} y otro por Bethune et al.,^{5b} identificar sin lugar a dudas la primera vez que se observaron NTC de pared múltiple (o capas múltiples) es, sin duda, un asunto mucho más complicado. La comunidad científica está de acuerdo en que el trabajo de Iijima en 1991⁶ provocó que la investigación sobre NTC de pared múltiple se disparara de un modo poco frecuente en la ciencia actual; sin embargo la primera mención acerca de la posibilidad de formación de fila-



Eugenia Benabib, 2003, *Paseo*, óleo/madera y metal, 88 × 266 cm (detalle).

mentos de carbono ¡data de 1889! Y no, no es un error tipográfico, de esto hace unos ¡ciento veinte años! En la patente se proponía usar esos filamentos en las bombillas eléctricas recién presentadas por Edison.⁷ Otros dos reportes pioneros del tema se presentaron a la Academia Francesa de Ciencias en 1890^{8a} y 1903,^{8b} respectivamente. Aunque estos tres trabajos constituyen sin lugar a dudas una asombrosa curiosidad histórica, la escasa resolución de la microscopía de la época no permite considerarlos como la primera evidencia del crecimiento de NTC.

La primera evidencia real de la formación de filamentos de carbono, de forma tubular y tamaño nanométrico, podría asociarse entonces a estudios realizados con microscopía de transmisión electrónica (TEM, según sus siglas en inglés) en 1952.^{9a} En 1958 Hillert y Lange reportaron NTC de estructura concéntrica y otros con forma de bambú.^{9b} A pesar de estas evidencias y como la duda es una característica humana por excelencia, los resultados fueron recibidos con escepticismo hasta que la resolución de la técnica TEM se incrementó considerablemente. El trabajo que quizá zanjó las discrepancias de opinión se debe a Boehm, quien lo publicó en 1973.¹⁰ De cualquier modo la respuesta a la gran pregunta: ¿quién descubrió los nanotubos de carbono?, sigue siendo un asunto de opinión, ya que existe la posibilidad de que revisiones históricas más detalladas revelen nuevos hallazgos. De lo que sí podemos estar seguros es de que los NTC son estructuras fascinantes que sin duda cumplen con el poético concepto de “belleza molecular” de Hoffmann.



Eugenia Benabib, 2003, *Pizarrón-presencia*, óleo/madera, 120 × 110 cm (detalle).

Nanotubos de carbono

Podemos imaginar los NTC de pared simple como moléculas cilíndricas compuestas por láminas de grafeno* enrolladas, cuya estructura se define según la dirección en que ocurra el enrollado (figura 1). La primera distinción es si son o no helicoidales, muchas veces a los tubos helicoidales se les llama también quirales, ya que los tubos no quirales se definen como aquellos cuya imagen especular tiene una estructura idéntica al original. Solamente hay dos tipos de tubos que son no helicoidales: los conocidos como sillón (armchair en inglés) y zigzag, nombres debidos al arreglo en el que quedan los enlaces C-C en cada caso (figura 1).

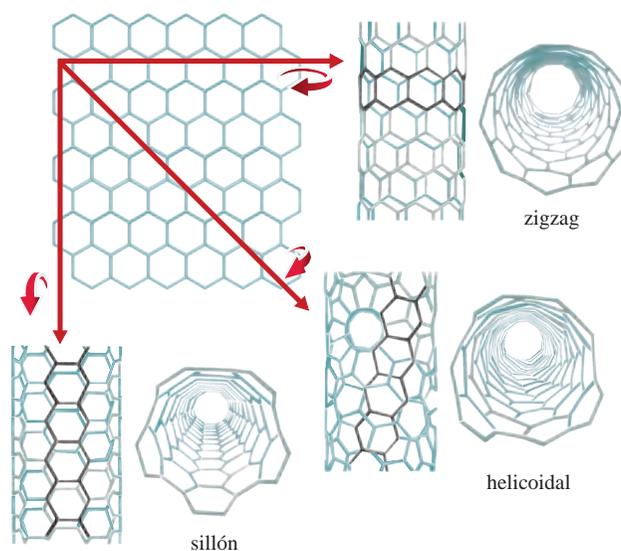


Figura 1. Estructura de los NTC según la dirección de enrollado de la lámina de grafeno.

Los tres métodos más utilizados para fabricar nanotubos de carbono son la descarga por arco, la vaporización por láser y la deposición química; todos comparten una limitación importante: los NTC obtenidos son una mezcla de tubos de variadas longitudes, diámetros, número de paredes y configuraciones, además de que muchos tubos se forman con defectos en su estructura, como por ejemplo que en lugar de dos hexágonos aparezcan un pentágono y un heptágono. Esto hace que la búsqueda de nuevos métodos de síntesis, con buen rendimiento y alta selectividad, sea un reto actual en la investigación científica en el mundo. La importancia de la síntesis selectiva está en las potenciales aplicaciones de estas, cada vez menos elusivas, estructuras. Como las propiedades de los NTC dependen en gran medida del número de paredes, el diámetro y la configuración, es importante controlar estos aspectos en la fabricación de los mismos y lograr la producción masiva de tubos específicos.

¿Cuáles son estas propiedades que hacen de los NTC algo tan especial? Bueno, pues son muchas y variadas: por ejemplo se trata de uno de los materiales más duros conocidos (con dureza similar a la del diamante), presentan elevada conductividad térmica, algunos tienen carácter metálico y transportan la corriente eléctrica balísticamente y con disipación mínima de calor, y otros funcionan como semiconductores en dispositivos nanométricos. Por si todo esto fuera poco, son muy ligeros y no olvidemos ¡su tamaño! Si además tenemos en cuenta que muchas de estas propiedades podrían ser controladas a voluntad, al modificar ligeramente su estructura, no es de sorprender el gran número de investigaciones dedicadas al estudio de los NTC en la actualidad.

Radicales libres

Los radicales libres** son especies reactivas y comunes intermediarios en el metabolismo celular, donde desempeñan un importante papel en diversas funciones fisiológicas... y hasta ahí todo bien. Sin embargo, cuando se rompe el delicado equilibrio entre los procesos bioquímicos que producen radicales libres y aquellos que los consumen, se produce el fenómeno conocido como estrés oxidativo, que no es más que el daño que causan los radicales libres en exceso a moléculas de indiscutible importancia biológica como proteínas o ADN por sólo mencionar algunas. ¿Y por qué llegamos a tener un exceso de radicales libres en nuestro organismo? Pues porque además de los producidos de forma natural por nuestro metabolismo, nos llegan de otras fuentes como las radiaciones de luz ultravioleta, a las que nos exponemos cada vez que estamos al sol, y que se han incrementado en la medida en que hemos destruido la capa de ozono. También están presentes en el aire contaminado que respiramos cada día, ¡ah!, y si usted fuma, ahí le va una dosis extra.

En tiempos ahora tan lejanos como 1954, Gerschman y sus colaboradores propusieron que los radicales libres son responsables del envenenamiento por oxígeno y por radiaciones ionizantes.¹¹ Si bien esta hipótesis no tuvo buena acogida entre la comunidad científica de la época, hoy se han realizado muchos estudios sobre el estrés oxidativo que permiten asociarlo con un gran conjunto de problemas de salud. Entre los más graves se encuentran el cáncer, las enfermedades cardiovasculares, la arteriosclerosis y el mal de Alzheimer. No es extraño, por lo tanto, que actualmente se estudien diferentes formas de combatir los radicales libres.

Nanotubos de carbono como trampas de radicales libres

Aunque existen varios estudios que demuestran que los radicales libres se enlazan con los fullerenos, muy pocas investigaciones se han enfocado hacia la eficiencia de los nanotubos de

carbono como trampas para radicales libres y, por lo tanto, como agentes eficientes para combatir el estrés oxidativo. Watts y sus colaboradores fueron los primeros en reportar que los NTC de pared múltiple pueden actuar como antioxidantes y como trampas para halógenos.¹² Estos investigadores se dieron cuenta de que la oxidación de diversos polienos se retarda cuando ocurre en presencia de NTC. Muy poco después Fenoglio y sus colaboradores observaron que los tubos de pared múltiple actúan eficientemente como trampas para radicales $\cdot\text{OH}$ y $\text{O}_2\cdot^-$.¹³ Después de estos dos estudios experimentales, se realiza en nuestro país la primera modelación teórica reportada en el tema.¹⁴

El estrés oxidativo es el daño que causan los radicales libres en exceso a moléculas importantes como el ADN

En este primer trabajo de investigación teórico sobre la reactividad de los nanotubos de carbono se estudiaron las reacciones de un tubo modelo de pared simple de longitud finita con radicales libres de diferente naturaleza: $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OOH}$, $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{OCH}_3$, $\cdot\text{OOCH}_3$ y $\cdot\text{CHO}$. Estas reacciones se estudiaron tanto en fase gas como en fase líquida no polar. Sobre la base en un primer análisis termodinámico se encontró que en ambos medios la mayoría de las reacciones estudiadas ocurren espontáneamente ($\Delta G < 0$); siendo el orden de reactividad, de acuerdo con la energía libre de Gibbs, el siguiente: $\cdot\text{OH} > \cdot\text{CH}_3 > \cdot\text{CHO} > \cdot\text{CH}_3\text{O} > \cdot\text{OOH} > \cdot\text{CH}_3\text{OO}$ (figura 2). Aquí quisiera poner énfasis en que si bien el costo computacional de un estudio teórico se incrementa notablemente cuando se calculan correcciones termodinámicas, cualquier estudio teórico que intente reproducir o predecir el comportamiento químico de sistemas reales tiene que enfrentar este costo extra. Hacer predicciones con base sólo en energías electrónicas es definitivamente más fácil y más barato, pero olvidar el papel de la entropía (en particular en reacciones químicas con cambio de molecularidad, como es el presente caso) nos puede llevar a conclusiones erróneas.

En el caso particular que nos ocupa, la espontaneidad de la reacción entre nanotubos de carbono y radicales libres se espera que sea máxima cuando el radical capturado es el hidroxilo, cualquiera de los otros radicales también puede ser atrapado eficientemente por los NTC, con excepción de los radicales peroxilo ($\cdot\text{OOH}$ y $\cdot\text{OOCH}_3$), cuyas primeras adi-

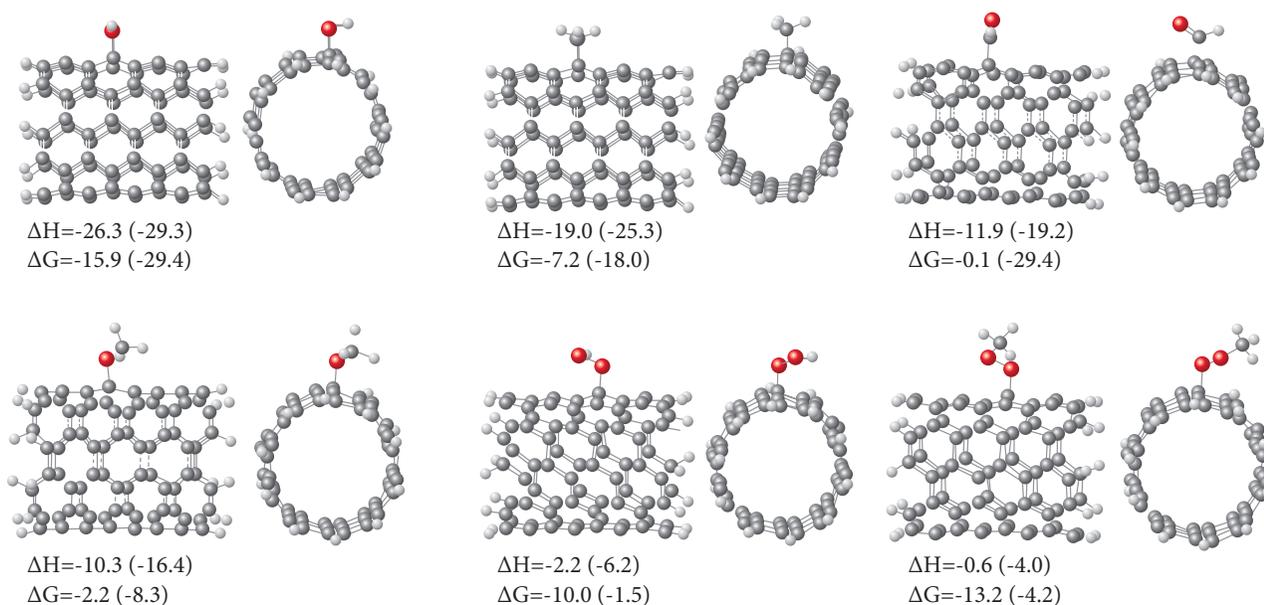


Figura 2. Productos de la primera adición de los diferentes radicales libres estudiados en el fragmento de NTC (5,5). Entalpías de reacción (ΔH) y energías libres de Gibbs (ΔG) en fase gas (y en disolvente no polar) todas en kcal/mol.

ciones a los tubos no parecen ocurrir en forma espontánea aunque, al igual que todas las demás reacciones estudiadas, sí son exotérmicas ($\Delta H < 0$). ¿Quiere esto decir que los NTC no pueden atrapar radicales peroxilo? No necesariamente, lo cierto es que no se espera que el primer radical atrapado en la red de un nanotubo de carbono sea un radical peroxilo, pero el mundo real es un mundo complejo, tanto en la atmósfera que nos rodea como en nuestro organismo hay una gran variedad de radicales libres y de todos ellos se sabe que el radical hidroxilo ($\cdot OH$) es el más reactivo. Además, los nanotubos de carbono constituyen una amplia red de enlaces conjugados, de modo que cada uno de ellos debería ser capaz de atrapar no uno, sino muchos radicales libres. Una vez que han atrapado al primero, ¿cómo se modifica su reactividad química hacia los otros radicales libres presentes en su entorno? ¿Se volverán más o menos reactivos? ¿Y si son capaces de atrapar un segundo, y un tercero? ¿Cómo variará su reactividad?

Para responder a estas preguntas se estudiaron reacciones sucesivas del radical más reactivo ($\cdot OH$) hasta tener cuatro de ellos. Puede parecer limitado pero recordemos que éste fue solamente el primer trabajo en el tema. En la medida en que aumenta el número de radicales enlazados al NTC aparece una pregunta nueva: ¿cómo se distribuyen?, ¿uno al lado del otro, tan lejos como sea posible, en una posición intermedia o dónde? Esta distribución dependerá en alguna medida del radical en cuestión. Y en este caso particular nos concentraremos en el radical hidroxilo. Para la segunda adición se consideraron

diferentes distribuciones: unidos a carbonos vecinos (I), separados de un átomo de C (II), separados de dos átomos de C (III) y opuestos (IV) (figura 3). De estas distribuciones la más favorable desde el punto de vista energético es la (I), ya que se forma un puente de hidrógeno intramolecular entre los dos grupos hidroxilo unidos al nanotubo.

Con el mismo razonamiento se estudiaron las estabildades relativas de los productos sucesivos para la tercera y cuarta adición de $\cdot OH$ al NTC modelo (figuras 4 y 5). En todos los casos se obtuvo que los radicales $\cdot OH$ prefieren conformaciones agrupadas en lugar de distribuirse uniformemente so-

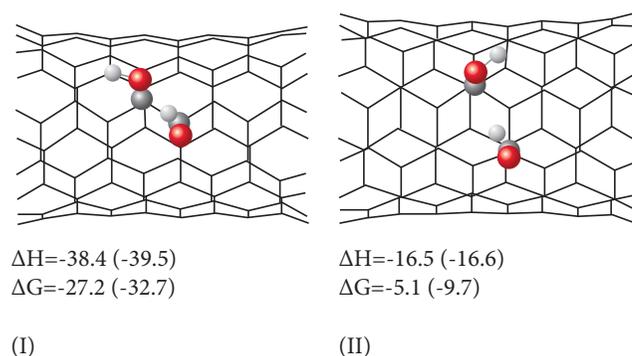


Figura 3. Productos de la segunda adición sucesiva de radicales OH. Entalpías de reacción (ΔH) y energías libres de Gibbs (ΔG) en fase gas (y en disolvente no polar) todas en kcal/mol.

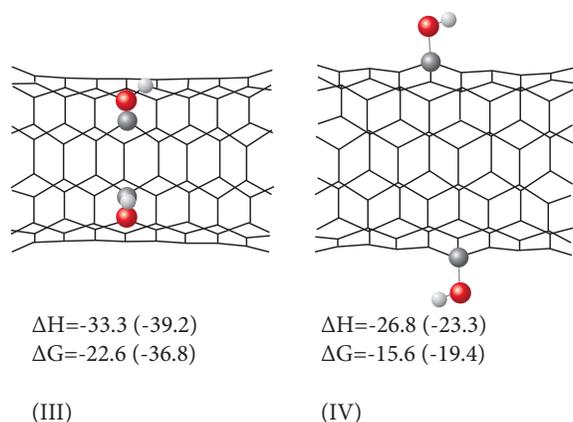


Figura 3. Productos de la segunda adición sucesiva de radicales OH. Entalpías de reacción (ΔH) y energías libres de Gibbs (ΔG) en fase gas (y en disolvente no polar) todas en kcal/mol.

bre la superficie de los tubos. Cabe señalar que esta distribución agrupada es la esperada siempre y cuando los radicales libres atrapados presenten grupos polares capaces de tener interacciones atractivas entre sí. Sin embargo, aun cuando presenten grupos polares, el tamaño de cada radical particular determinará a cuántos enlaces de distancia estarán los radicales atrapados sobre del tubo, para que la interacción ocurra a la distancia óptima en cada caso. Para radicales de otra naturaleza, es decir aquellos que no presentan interacciones tipo puente de hidrógeno, la pregunta de cómo se distribuyen sigue abierta.

En cuanto a la pregunta ¿cómo se modifica la reactividad

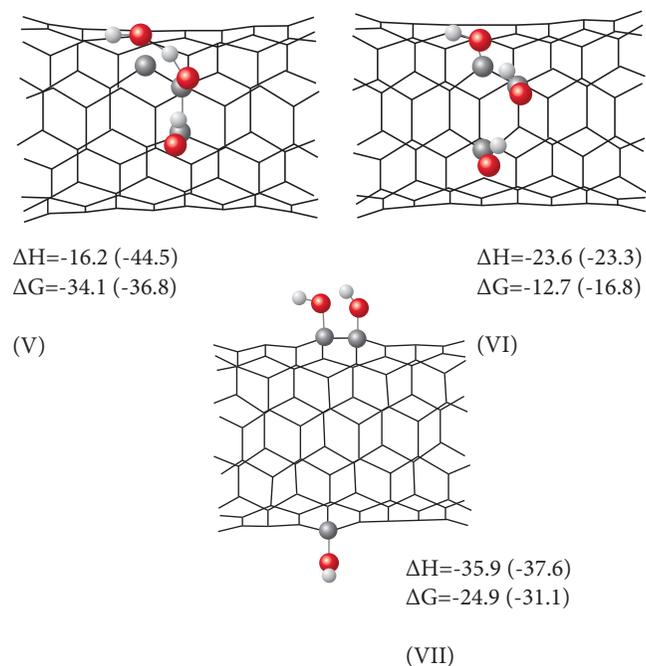


Figura 4. Productos de la tercera adición sucesiva de radicales OH. Entalpías de reacción (ΔH) y energías libres de Gibbs (ΔG) en fase gas (y en disolvente no polar) todas en kcal/mol.

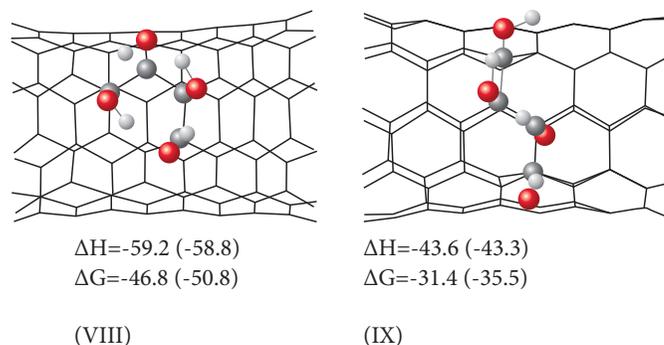


Figura 5. Productos de la cuarta adición sucesiva de radicales OH. Entalpías de reacción (ΔH) y energías libres de Gibbs (ΔG) en fase gas (y en disolvente no polar) todas en kcal/mol.

química de los NTC hacia los otros radicales libres presentes en su entorno después que ya han atrapado uno, dos o más radicales libres? La respuesta se muestra en la figura 6: los nanotubos se vuelven cada vez más reactivos, dando como resultado un perfil de reacción escalonado. Esto nos lleva a la hipótesis de que los NTC pueden actuar como esponjas para radicales libres, atrapando tantos como sea posible hasta cubrir toda su superficie. Y esto es una gran noticia, pues al parecer



Eugenia Benabib, 2003, *carambola*, óleo/tela, 15 × 20 cm (detalle).

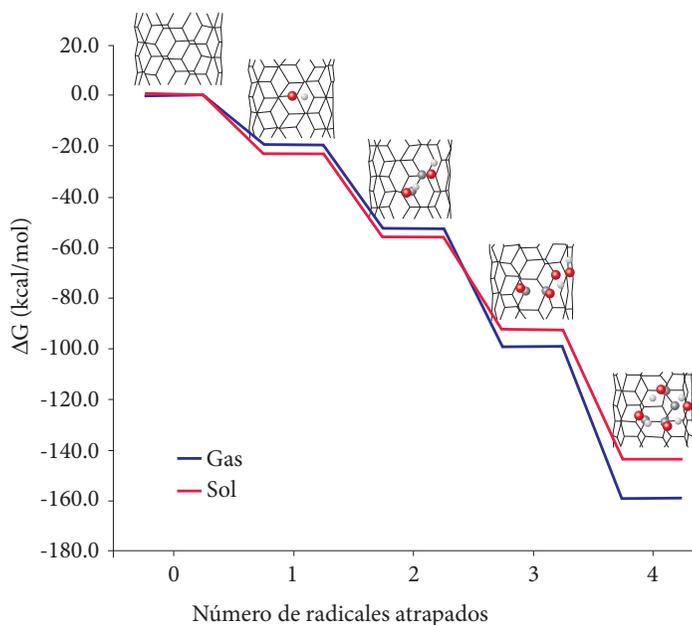


Figura 6. Evolución de la energía libre de Gibbs correspondiente a adiciones sucesivas de radicales OH.

un solo nanotubo de carbono es capaz de atrapar de forma eficiente un gran número de radicales libres, para convertirse así en una opción muy atractiva para combatir el estrés oxidativo y los contaminantes atmosféricos.

Los nanotubos de carbono son muy eficientes para combatir a los radicales libres

Hasta el momento sólo hemos hablado de termodinámica y una reacción puede ser exotérmica y espontánea y a la vez extremadamente lenta, en cuyo caso el proceso ya no tendría aplicaciones prácticas interesantes. Así que también es importante considerar la cinética de las reacciones antes mencionadas. Las buenas noticias continúan, ya que excepto para la reacción $\text{NTC} + \cdot\text{OOH}$, se encontró que todas las demás presentan constantes de velocidad cercanas al límite por difusión a temperatura ambiente. Esto quiere decir que los NTC reaccionan tan rápidamente como es físicamente posible con la mayoría de los radicales libres estudiados. Incluso hay casos como el $\cdot\text{OOH}$ cuya constante de velocidad es del orden de $3 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, es decir, sólo dos órdenes menor que las controladas por difusión.

Comentarios finales

Aparentemente los nanotubos de carbono son especies muy eficientes para combatir a los radicales libres y evitar así los numerosos daños que éstos pueden causar a los organismos vivos. Su gran capacidad para absorber como esponjas una gran cantidad de radicales libres nos hace sentirnos optimistas en cuanto a sus potenciales implicaciones en este sentido. Teniendo en cuenta que esta prometedora capacidad parece presentarse tanto en presencia como en ausencia de disolvente, parecen ser posibles diferentes aplicaciones con implicaciones tanto ambientales como biológicas. Por ejemplo quizá en un futuro no muy lejano podamos utilizar mascarillas contra la contaminación que contengan NTC, de modo que además de impedir que lleguen a nuestro organismo partículas, virus y bacterias, como hacen las que usamos actualmente, también eviten que respiremos radicales libres. O quizá pueda incorporarse una capa de NTC a los tubos de escape de los coches reduciendo así sus emisiones dañinas. Incluso quizás sea posible que una cápsula de NTC ingerida como cualquier otro suplemento alimenticio nos ayude a disminuir los problemas de salud relacionados con el estrés oxidativo. En fin, las posibilidades son infinitas.



Eugenia Benabib, 2003, *Canchita*, óleo/tela, 15 × 20 cm (detalle).

Bibliografía

H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl y R.E. Smalley "C₆₀: Buckminsterfullerene", *Nature*, **318** (1985), 162-163.

² D.E.H. Jones, "Ariadne column", *New Sci.*, **32** (1966), 245.

³ E. Osawa, *Kagaku*, **25** (1970), 854-863.

⁴ H.W. Kroto, "Symmetry, space, stars and C60", *Rev. Mod. Phys.*, **69** (1997), 703-722.

⁵a S. Iijima y T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", *Nature*, **363** (1993), 603-605; b) D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez y R. Beyers, "Cobalt catalysed growth of carbon nanotubes with singleatomic-layer walls", *Nature*, **363** (1993), 605-607.

⁶ S. Iijima, "Helical microtubules of graphite carbon", *Nature*, **354** (1991), 56-58.

⁷ T.V. Hughes, Chambers CR. US Patent 405480 (1889).

⁸a) P. Schutzenberger y L. Schutzenberger, "Sur quelques faits relatifs a l'histoire du carbone", *C R Acad Sci. Paris*, **111** (1890), 774-778 ; b) C. Pelabon y H. Pelabon, "Sur une variété de carbone filamenteux", *C R Acad Sci Paris*, **137** (1903), 706-708.

⁹a) L.V. Radushkevich y V.M. Lukyanovich, "O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte", *Zurn. Fisic. Chim.*, **26** (1952), 88-

95 ; b) M. Hillert y N. Lange, "The structure of graphite filaments", *Z. Kristallogr.*, **111** (1958), 24-34.

¹⁰ H.P. Boehm, "Carbon from carbon monoxide disproportionation on nickel and iron catalysts: morphological studies and possible growth mechanisms", *Carbon*, **11** (1973), 583-590.

¹¹ R. Gerschman, D.L. Gilbert, S.W. Nye, P. Dwyer y W.O. Fenn, "Oxygen poisoning and X irradiation: A mechanism in common", *Science*, **119** (1954), 623-626.

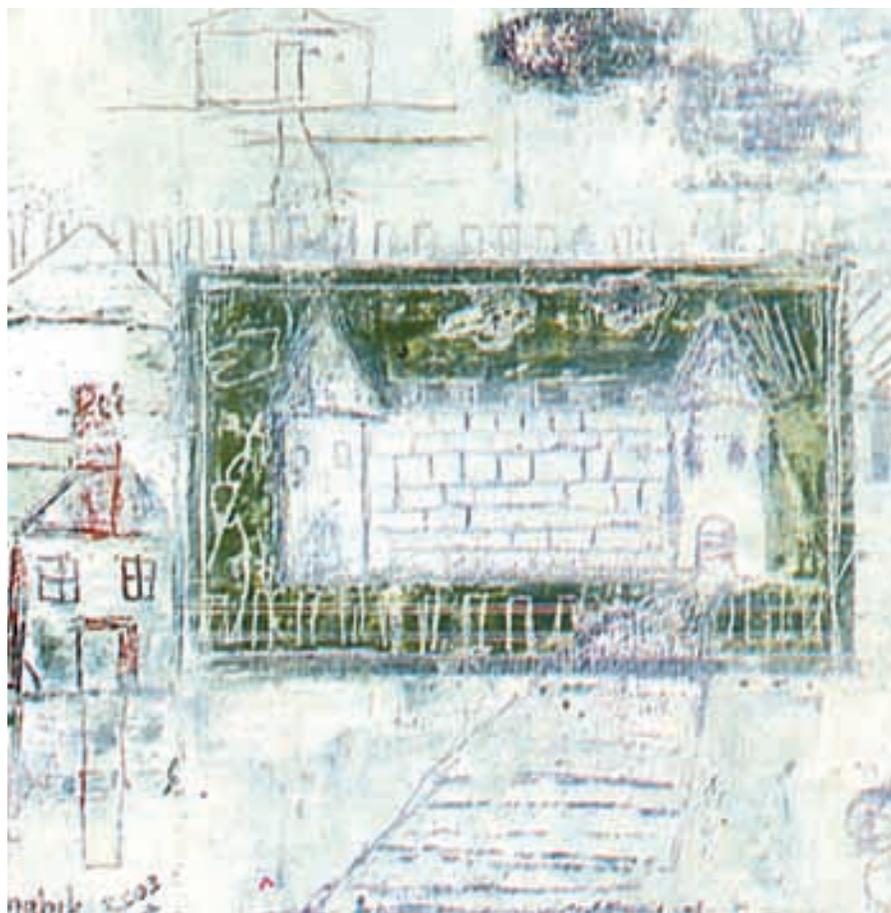
¹² P.C.P. Watts, P.K. Fearon, W.K. Hsu, N.C. Billingham, H.W. Kroto y D.R.M. Walton, "Carbon nanotubes as polymer anti-oxidants", *J. Mater. Chem.*, **13** (2003), 491-495.

¹³ I. Fenoglio, M. Tomatis, D. Lison, J. Muller, A. Fonseca, J.B. Nagy y B. Fubini, "Reactivity of carbon nanotubes: Free radical generation or scavenging activity?", *Free Radical Biol. Med.*, **40** (2006), 1227-1233.

¹⁴ A. Galano, "Carbon Nanotubes as Free Radical Scavengers", *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008), 8922-8927.

*Estructura laminar plana, de un átomo de grosor, formada por átomos de carbono en una red cristalina en forma de panal de abeja.

**Especies químicas con por lo menos un electrón desapareado.



Eugenia Benabib,
2003, *Carambola*,
óleo/tela, 15 × 20
cm (detalle).

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

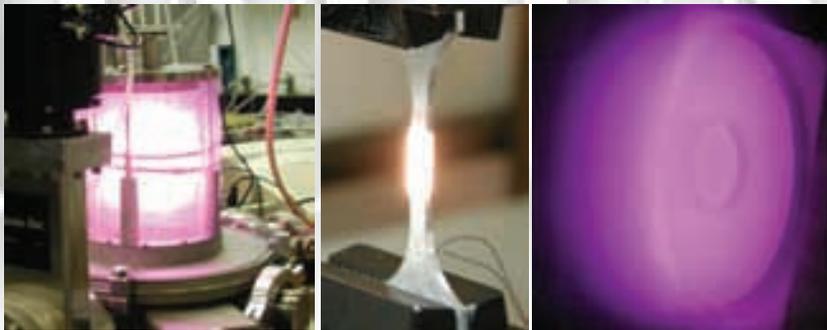
Vinculación: ialfonso@iim.unam.mx Tel. (55) 5622 4502



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**

Nanocerámicas por sol gel polimerizado con acrilamida

V.H. Ortiz-Iturbe,* A. Ibarra-Palos, E. Chavira, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Los materiales cerámicos son típicamente resistentes a las altas temperaturas y a la corrosión, pero a la vez son quebradizos y frágiles. Las aplicaciones son tan variadas que van, entre otras, desde diferentes tipos de sensores, hasta microprocesadores para computadoras de nueva generación, pasando por catalizadores para reacciones con gases nocivos (monóxido de carbono y óxido de nitrógeno), bujías de automóvil, recubrimientos para cilindros de motores, componentes aeroespaciales, implantes médicos y superconductores. Actualmente una de las principales direcciones en la investigación sobre materiales está estrechamente ligada con el tamaño de partícula; se busca obtener cerámicos fabricados con partículas cuyos diámetros sean menores a 100 nanómetros (nm) con lo que se pretende mejorar el comportamiento de sus propiedades tanto físicas como químicas. Los materiales con estas características se conocen como nanocerámicas.

Métodos de síntesis: cerámico y químico

En el proceso de síntesis de materiales cerámicos existen en la actualidad dos métodos para la obtención de las mezclas que se

someterán posteriormente a tratamientos térmicos para llevar a cabo la reacción. El primero se conoce como “método cerámico” y en él se mezclan mecánicamente, en estado sólido, cantidades estequiométricas de los reactivos. Los reactivos pueden ser óxidos, carbonatos y nitratos. Estas mezclas se someten a temperaturas elevadas para que se lleve a cabo la reacción. Uno de los inconvenientes de este método es que, para que se complete la reacción, muchas veces es necesario efectuar repetidos procesos de molienda y tratamientos térmicos. Si bien este método presenta la gran ventaja de ser una ruta de síntesis sencilla, es difícil la obtención de nanocerámicas ya que resulta complicado controlar el tamaño y la uniformidad de las partículas sintetizadas.

En el segundo método, llamado “método químico”, los reactivos se encuentran en solución y la mezcla ocurre a nivel molecular, lo que permite la homogeneidad en la mezcla de reacción. De esta solución, dependiendo del método químico utilizado, se obtiene un sólido por diferentes procesos, ya sean físicos o químicos (evaporación, precipitación, gelación, etc.); el sólido resultante se somete a un tratamiento térmico para producir polvos policristalinos con un área superficial especí-



Héctor Xavier, *Mi mano izquierda*, 2006, punta de plata, 28 x 36.5 cm.

fica grande y, en consecuencia, una reactividad alta. Al ser muy reactivos el tratamiento térmico se puede hacer a menor temperatura y durante menos tiempo que cuando se emplean los polvos obtenidos por el método cerámico.

Dentro del método químico existen diferentes rutas, como por ejemplo la coprecipitación, el spray pirolisis, el spray seco, el spray congelado y el sol gel. En particular nos interesaremos aquí por esta última ruta, modificando la obtención del gel. En general se puede definir un gel como una sustancia que presenta una estructura sólida continua encerrada en una fase líquida de dimensiones coloidales. La continuidad de la estructura del sólido le da elasticidad al gel. Su característica principal es el tipo de enlace que tiene, y que puede ser variado (fuerzas covalentes o fuerzas de Van der Waals, por ejemplo). Estos enlaces pueden ser reversibles como en un sistema de partículas, que a su vez puede dispersarse por agitación o permanecer sin dispersarse como en los sistemas poliméricos. Algunos geles presentan una disminución espontánea de su volumen, esto se debe a la formación de nuevos enlaces o a la atracción de partículas que inducen al entrecruzamiento de las cadenas de la red del gel. Al reducirse la estructura sólida se favorece la salida del líquido de los poros y las propiedades cambian: este proceso se conoce comúnmente como envejecimiento del gel. La mayoría de los geles son amorfos una vez secos y, para obtener el material deseado en forma de polvos policristalinos, es necesario someterlos a tratamientos térmicos.

Sol gel polimerizado con acrilamida

El problema que se tiene en la síntesis de nanocerámicas por el método sol gel convencional es que puede ser difícil reproducir la síntesis, sobre todo cuando se consiguen mezclas homogéneas de composiciones complejas. Para corregir este problema se utiliza el proceso de gelación por acrilamida, con el que se forma una red tridimensional orgánica en la disolución de los cationes apropiados.

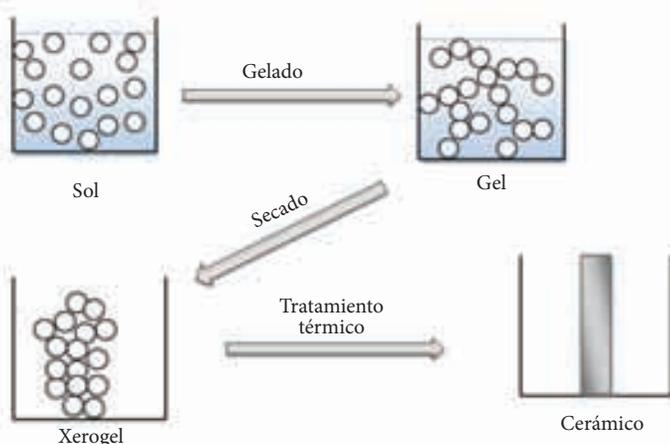


Figura 1. Esquema general de síntesis por el método sol gel.

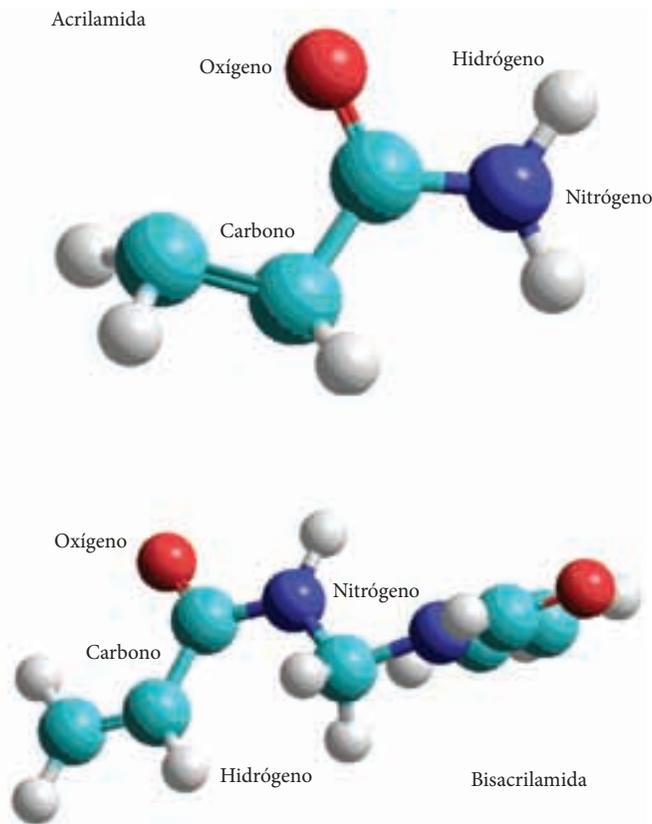


Figura 2. Representación estructural de acrilamida y bisacrilamida.

La síntesis por sol gel polimerizado con acrilamida es rápida, reproducible y fácil para obtener partículas de escala nanométrica. Este método fue propuesto por primera vez por el grupo de Phillipe Odier, quien reporta la síntesis de diferentes materiales cerámicos como la mulita ($2\text{SiO}_2-3\text{Al}_2\text{O}_3$), el aluminato de lantano (LaAlO_3) y el superconductor conocido como 123 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$). Otros grupos de investigación han reportado también la obtención de diferentes compuestos, como por ejemplo el cuprato de estroncio y lantano ($\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$) y el polimorfo alfa de la alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

La polimerización del gel con acrilamida se explica por el mecanismo de reacción en cadena. La reacción en cadena comienza con la activación de la acrilamida, ya que cuando la cadena de la acrilamida crece, los sitios activos se desplazan a la parte final de la cadena, que está libre. La bisacrilamida (N,N-metilenbisacrilamida), que consiste en dos unidades de acrilamida con los grupos $-\text{CONH}_2$ unidos a través de un grupo metileno, puede unir las dos cadenas en crecimiento, para permitir la formación de cadenas entrecruzadas, lo que da como resultado topologías complejas con ramas e interconexiones.

Varios factores pueden afectar la reacción de polimeriza-

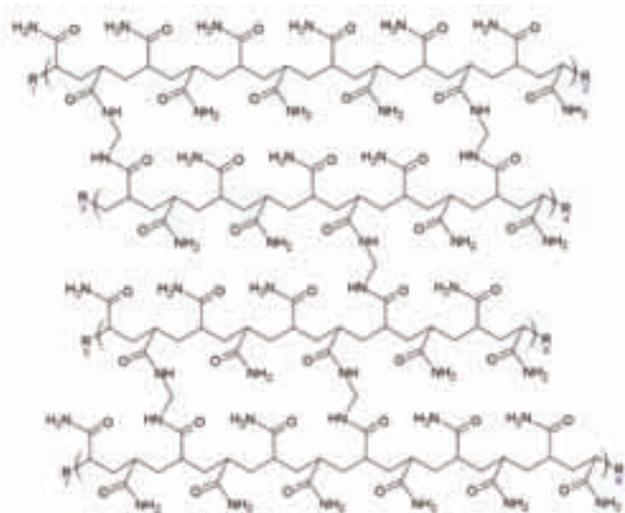


Figura 3. Formación de las cadenas de acrilamida y su entrecruzamiento con bisacrilamida.

ción y es muy importante tenerlos en cuenta para poder obtener un gel reproducible. Por ejemplo, la naturaleza química del iniciador controla el porcentaje de polimerización y el cruzamiento natural, mientras que la abundancia de acrilamida controla el tamaño de poro en el gel, su elasticidad y su homogeneidad.

La polimerización se puede iniciar tanto por temperatura (termopolimerización) como por radiación ultravioleta (fotopolimerización). En el primer caso se recomienda agregar α, α' -azoisobutironitrilo (AIBN) como catalizador, lo que permite iniciar la reacción de polimerización cuando la solución alcanza una temperatura de aproximadamente 80°C ; en el segundo caso el catalizador es 2,2-dietoxiacetofenona que al recibir la radiación UV induce una gelación homogénea a temperatura ambiente. En ambos casos, el paso de la gelación puede ser muy rápido; menos de 15 minutos, más rápido que

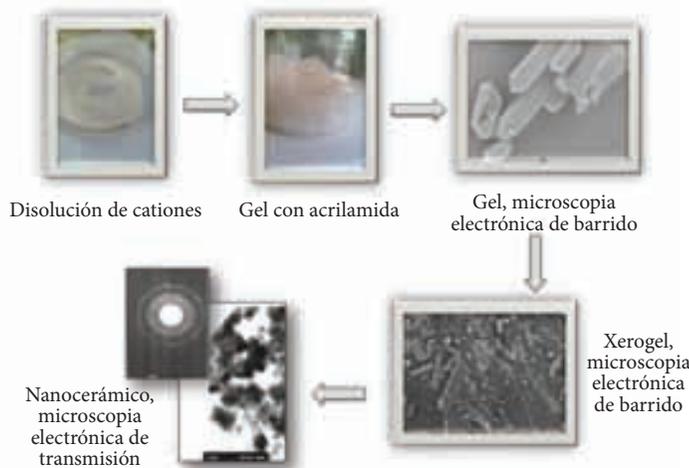


Figura 4. Síntesis de un cerámico de LiMn_2O_4 por sol gel con acrilamida.

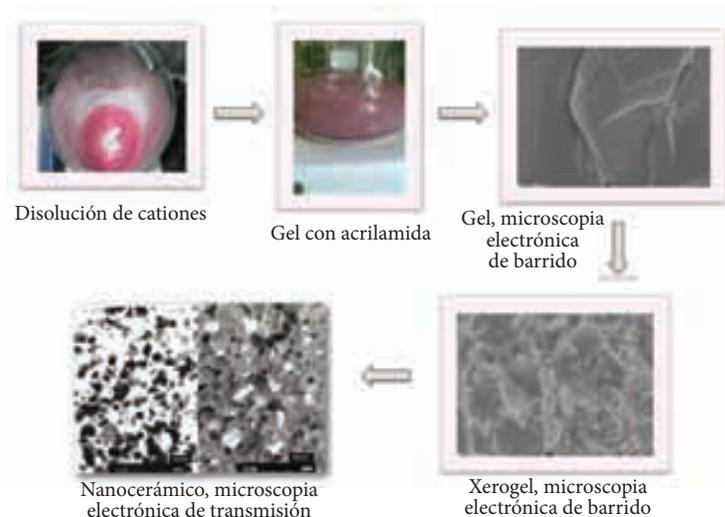


Figura 5. Síntesis de un cerámico de LiCoO_2 por sol gel con acrilamida.

otros métodos de gelación conocidos. Este hecho convierte el proceso en uno muy atractivo para aplicaciones a gran escala. El proceso de polimerización por acrilamida generalmente se lleva a cabo en un medio acuoso a pH neutro, pero se puede realizar en un intervalo muy grande de pH (de 1 a 10). En nuestro caso el líquido es una solución acuosa de los cationes (Li^+ y Mn^{2+} , Li^+ y Co^{2+} o Li^+ y Ni^{2+} , según que compuesto se va a sintetizar) con el requerimiento estequiométrico adecuado. En las figuras 4 y 5 se muestran respectivamente los esquemas de la síntesis de los compuestos LiMn_2O_4 y LiCoO_2 ; se pueden ver fotografías de los primeros pasos de la síntesis y las micrografías correspondientes a la caracterización de los materiales obtenidos en las etapas posteriores.

El conocimiento de la interacción química entre los monómeros de la acrilamida y los cationes presentes en la disolución resulta importante para mejorar el método. Se ha encontrado que esta interacción no es específica para el cobre en óxidos superconductores, pues también ocurre con otros cationes como Ni^{2+} , Zr^{4+} , Y^{3+} , Bi^{3+} . Esta característica permite describir la síntesis por sol gel con acrilamida como un método quasi universal para sintetizar óxidos nanopolicristalinos.

Este método, en general, no se puede utilizar en óxidos volátiles o en óxidos con baja temperatura de descomposición, como HgO o Ag_2O , porque el método involucra una etapa de calentamiento a 700°C . En los casos en los que se requiera, la mezcla precursora deberá contener todos los elementos no volátiles que se van a utilizar, como en el sistema $\text{Hg}_{0.75}\text{Re}_{0.25}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-\delta}$. Con el método aquí explicado se ha reportado la síntesis del nuevo compuesto $\text{La}_2\text{CuNiO}_2$, que no se puede obtener por reacción en estado sólido a presión ambiente. Esto abre la posibilidad de sintetizar nuevos materiales que son imposibles de sintetizar sólo mediante la química de estado sólido, lo que demuestra el gran potencial de esta técnica de síntesis en la búsqueda de nuevos materiales.

Resultados y conclusiones

Nuestro grupo de trabajo ha sintetizado compuestos con diferentes aplicaciones, como materiales ferromagnéticos, superconductores, fotoeléctricos y fotoluminiscentes. Actualmente esta ruta de síntesis está a prueba para obtener óxidos de litio y metales de transición que puedan utilizarse como material para electrodos positivos dentro de baterías recargables de litio. El interés particular por esta ruta de síntesis es que se pueden obtener materiales nanométricos, con lo que se aumentaría considerablemente el área superficial del material resultante con respecto a los mismos materiales obtenidos por reacción en estado sólido. Esto cambia las propiedades de los materiales y éstas se pueden comparar con las de otros compuestos obtenidos con diferentes variantes del método sol gel. Para optimizar las reacciones de obtención de nuestros materiales se realizaron estudios termogravimétricos, para determinar las diferentes temperaturas para cada etapa de la síntesis. En general, en la síntesis en estado sólido las reacciones requieren estar más tiempo a temperatura elevada, mientras que por sol gel con acrilamida la permanencia y la temperatura son menores. En nuestra síntesis, como primer paso, se prepararon soluciones acuosas de los cationes correspondientes y se quelataron con EDTA (ácido etilendiamin tetraacético) con control del pH y la temperatura de forma tal que se conservaron los cationes en solución, para evitar cualquier tipo de reacción posterior a la polimerización. Después se agregó acrilamida para iniciar la polimerización y se incrementó la temperatura hasta alcanzar 80 °C, para que al agregar la bisacrilamida se produjera una reticulación del gel; la formación de estas redes dentro del polímero favorece la formación de nanopartículas en el compuesto en preparación. Finalmente se agregó α,α' -azoisobutironitrilo (AIBN) para acelerar la reacción de polimerización, que para los sistemas estudiados duró menos de diez segundos. El gel resultante se calentó en un horno de microondas, para obtener un gel seco llamado xerogel, que fue sometido a tratamientos térmicos de hasta 800 °C para obtener el material nanocerámico.

La radiación de microondas produce una reacción violenta que favorece la formación de nanopartículas. Los compuestos se caracterizaron por medio de microscopía electrónica de barrido y de transmisión, microscopía de fuerza atómica, además de difracción de rayos X de polvos. En las figuras se muestra la superficie de los geles envejecidos por microscopía de fuerza atómica. Los resultados de la caracterización de estos compuestos muestran partículas nanométricas homogéneas en tamaño y morfología.

Finalmente, podemos concluir que este método es ideal para sintetizar materiales cerámicos de tamaño nanométrico, que no requieran temperaturas muy altas en su preparación. Además esta técnica se puede utilizar para la síntesis industrial.

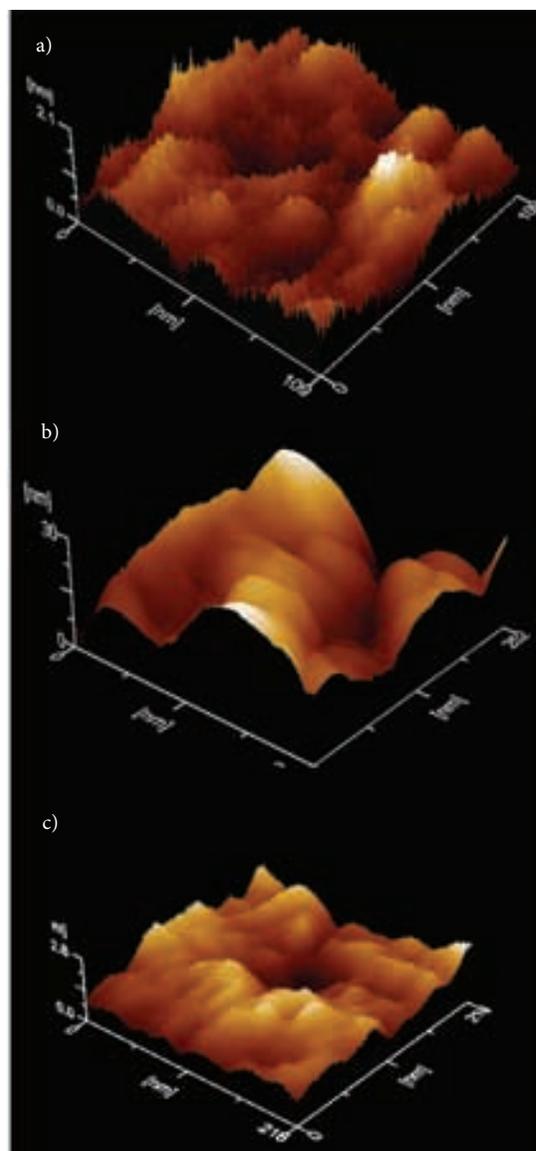


Figura 6. Superficies de gel envejecido de a) Li-Co-O, b) Li-Mn-O y c) Li-Ni-O. Microscopía de fuerza atómica.

Bibliografía

- C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel science*, Academic Press, San Diego, 1990.
- A. Douy, P. Odier, "The Polyacrylamide Gel: A Novel Route to Ceramic and Glassy Oxide Powders", *Mater. Res. Bull.*, **24** (1989) 1119-1126.
- A. Sin, P. Odier, "Gelation by Acrylamide, a Quasi-Universal Medium for the Synthesis of Fine Oxide Powders for Electro-ceramic Applications", *Adv. Mater.*, **12** (2000) 649-652.
- L.J. Fu, H. Liu, C. Li, Y.P. Wu, E. Rahm, R. Holze, H.Q. Wu, "Electrode materials for lithium secondary batteries prepared by sol-gel methods", *Progress in Materials Science*, **50** (2005) 881-928.

*victor_hoi@hotmail.com

Síntesis de nuevos materiales dendríticos

Patricia Guadarrama,* Delia Soto Castro, Jorge A. Cruz Morales, José Martín Landeros Gálvez. Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Un problema recurrente de los fármacos empleados en tratamientos de quimioterapia contra el cáncer es su falta de solubilidad en medios fisiológicos y los efectos secundarios que ocasionan debido a su citotoxicidad y a su desordenada biodistribución, que dañan células y tejidos sanos, los cuales, en casos extremos, pueden llegar a sufrir otros tipos de cáncer.¹ Para resolver este problema, en nuestro laboratorio se diseñan y sintetizan acarreadores de fármacos anticancerígenos mediante lo que se conoce como terapia macromolecular,² para mejorar la entrega del fármaco en la dosis adecuada y en el sitio correcto, lo que aumenta la especificidad hacia tejidos tumorales,³ reduce la toxicidad e incrementa su tiempo de vida en la circulación. El diseño de estos acarreadores incluye arquitecturas macromoleculares dendríticas muy ramificadas y globulares que pueden aplicarse en los siguientes escenarios: acarreamiento vía conjugados, que consiste en la funcionalización de la periferia de las macromoléculas con moléculas de fármaco y acarreamiento por encapsulamiento, que consiste en albergar moléculas de fármaco en las cavidades internas de estas macromoléculas.

¿Qué fármacos se utilizan en quimioterapia y por qué son tóxicos?

Los fármacos anticancerígenos se clasifican como fármacos antimetabolitos y fármacos derivados de alcaloides. Los primeros tienen una estructura similar a una sustancia (metabolito) requerida para reacciones bioquímicas normales, pero son suficientemente diferentes como para interferir con las funciones normales de las células, incluyendo su división. Dentro de esta categoría se encuentran el metotrexato, el pemetrexed y el trimetoprim, que se parecen al ácido fólico (metabolito) y que inhiben la enzima dihidrofolato reductasa, esencial para la síntesis de purina y pirimidina, que detienen la división celular.

El principal problema de estos fármacos es que se ionizan a pH fisiológico, lo cual inhibe su absorción luego de su administración oral o intravenosa, y esto da origen a una biodistribución caótica que daña a su paso células sanas.

Por otro lado, los fármacos derivados de alcaloides inhiben la formación de una proteína encontrada en el interior celular llamada microtúbulo, involucrada en procesos de división celular y transporte vesicular. De los alcaloides, el taxol ha demostrado mayor eficiencia terapéutica contra varios tipos de



Elena Somonte, 2002, *Sobrepoblación*, Xilografía, 80 × 40 cm, (detalle).

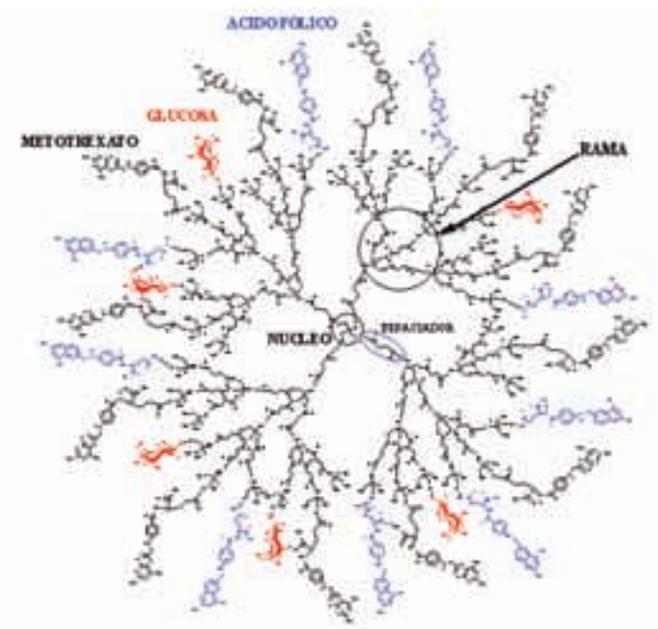


Figura 1. Dendrímero prototipo.

cáncer; sin embargo, su uso clínico extensivo se ha detenido debido a la falta de vehículos apropiados para su liberación en el sitio requerido, ya que su falta de solubilidad afecta drásticamente su biodistribución.

La terapia macromolecular como alternativa

En la terapia macromolecular se emplean macromoléculas para acarrear fármacos por diferentes escenarios, con ventajas terapéuticas y farmacocinéticas, en comparación con la terapia convencional (fármacos “desnudos”). Para que una macromolécula pueda ser potencialmente utilizada en terapia macromolecular debe cubrir una serie de requerimientos como estar bien caracterizada y tener una polidispersidad muy baja, ser hidrofílica y biocompatible (tanto la macromolécula como sus posibles productos de degradación), ser fácilmente funcionalizable en la periferia y ser flexible, con un volumen hidrodinámico cercano a una esfera.

Los dendrímeros son macromoléculas bien definidas, globulares, con un alto grado de uniformidad molecular y monodispersidad. Estas macromoléculas poseen propiedades únicas de solubilidad, viscosidad y flujo (propiedades reológicas), así como de potencial multifuncionalización, gracias al elevado número de grupos terminales. En el área de reconocimiento molecular, los dendrímeros⁴ se han probado exitosamente como agentes acarreadores de diferentes moléculas hidrofóbicas y estudios dinámicos ponen de manifiesto que la biodistribución y el paso a través de las células se favorecen en presencia de estas macromoléculas globulares, ya que existe una interacción efectiva con las membranas celulares.⁵

En los últimos años en el Instituto de Investigaciones en

Materiales hemos realizado trabajo tanto teórico como experimental que involucra la arquitectura dendrímica⁶⁻¹⁰ y el conocimiento generado nos ha servido como punto de partida para plantear nuevos diseños de dendrímeros para encapsular y acarrear fármacos, tanto en las cavidades como en la periferia de los mismos.

En la figura se observa un prototipo diseñado en nuestro laboratorio, en el que se incluyen moléculas “anzuelo”, tanto de ácido fólico como de glucosa, ambos metabolitos involucrados en procesos de división celular. Intercaladas entre las moléculas anzuelo se encuentran moléculas de fármaco quimioterapéutico (metotrexato en el esquema), unidas al dendrímero vía enlaces covalentes tipo éster.

Bibliografía

- ¹ Datos y estadísticas sobre el cáncer en los hispanos/latinos http://www.cancer.org/docroot/STT/content/STT_1x_Datos_y_Estadsticas_sobre_el_Cancer_en_los_HispanosLatinos_2006-2008.asp
 - ² Gupta *et. al*, *Biomacromolecules*, **7** (2006), 649-658.
 - ³ M.P. Constatinos *et. al.*, *Macromol. Biosci.*, **6** (2006), 161-169.
 - ⁴ Gupta *et. al*, *Biomacromolecules*, **7** (2006), 649-658.
 - ⁵ S. Kannan, P. Kolhe, V. Raykova, M. Glibatec, R. Kankan, M. Lieh-Lai y D. Bassett, *J. Biomater. Sci. Polymer Edn.*, **15** (2004), 311-330.
 - ⁶ P. Guadarrama, S. Fomine y R. Salcedo, *J. Mol. Mod.*, **9** (2003), 273-282.
 - ⁷ D. Soto-Castro y P. Guadarrama, *J. Comput. Chem.* **25** (2004), 1215-1226.
 - ⁸ A. Evangelista-Lara y P. Guadarrama, *Int. J. Quantum Chem.* **103** (2005), 460-470.
 - ⁹ D. Soto-Castro, A. Evangelista-Lara y P. Guadarrama, *Tetrahedron*, **62** (2006), 12116-12125.
 - ¹⁰ J.A. Cruz-Morales y P. Guadarrama, *J. Mol. Structure*, **779** (2005), 1-10.
- *patriciagua@iim.unam.mx



Elena Somonte, 2002, *Sobrepoblación*, Xilografía, 80 × 40 cm, (detalle).

Materiales porosos y altamente ordenados

Enrique Lima,* Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Los materiales porosos son actualmente el objeto de muchas investigaciones debido a sus aplicaciones en diversos campos como la catálisis, la liberación controlada de sustancias biológicamente activas o los procesos de separación, por sólo mencionar algunos. Los materiales porosos se obtienen en estos días por métodos como sol-gel o precipitación, comunes para cualquier químico o persona relacionada con la química. No obstante, la investigación científica actual requiere nuevos materiales porosos, que contengan, por ejemplo, grupos funcionales accesibles a uno o varios adsorbatos o que posean áreas específicas de miles de m^2/g . Así, los métodos convencionales ya no bastan y es necesario buscar nuevas rutas de síntesis, procurando que éstas sean amigables con el medio ambiente minimizando la cantidad de desechos generados. Una vez que se prepara un material poroso surgen preguntas como ¿cuál es la geometría real de los poros?, ¿cuánto tarda en difundirse un adsorbato por la red porosa del material?, ¿es el material apto para separar un gas específico de una mezcla? Estas y otras preguntas se responden mediante técnicas de caracterización, muchas veces no convencionales.

Por supuesto, los materiales porosos no se limitan a los inorgánicos más conocidos como las zeolitas, alúminas o sílices sino que incluyen materiales híbridos orgánico-inorgánicos y algunos sistemas biológicos, como las proteínas, que pueden verse como una red de canales y cavidades.

Pigmentos y adsorbentes

La investigación se enfoca en el desarrollo de materiales porosos que sean potencialmente aplicables en situaciones particulares. Por ejemplo, es un objetivo del proyecto preparar materiales porosos que adsorban irreversiblemente tintas en solución para generar así pigmentos estables. En algunos casos, como en el tratamiento de agua es necesario sintetizar materiales que también retengan tintas, pero esta vez de forma reversible, (figura 1), para que el adsorbente se use en repetidas ocasiones y sea económicamente viable a escala industrial.¹⁻³

Directores de biomoléculas

En este campo se busca producir materiales capaces de hospedar moléculas con un interés biológico, como proteínas o péptidos. La interacción de las moléculas con las paredes de los



Lucinda Urrusti, 2006, *En los cables*, grafito, pastel/papel, 30 × 40 cm (detalle).

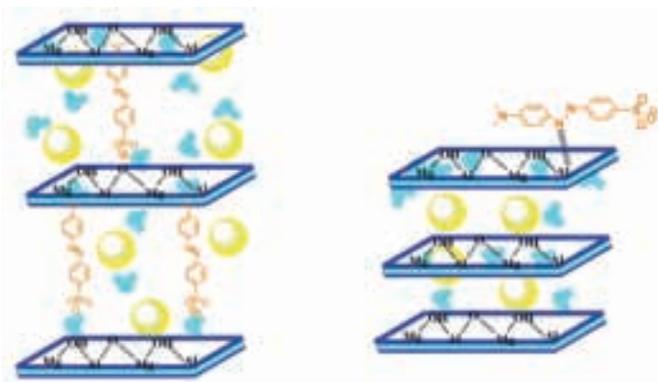


Figura 1. Hidróxidos doble laminares como receptores de anaranjado de metilo para formar pigmentos estables (arreglo de la derecha) y para recuperar anaranjado de metilo de aguas contaminadas (arreglo de la izquierda).

poros es determinante para estabilizar con mayor o menor fuerza las biomoléculas y entonces pensar en su liberación controlada en un medio biológico, o en su protección frente a ataques químicos o tratamientos térmicos,^{4,5} (figura 2). Actualmente el trabajo se enfoca en la liberación controlada de colágena tipo I, entrecruzada con polivinil pirrolidona (PVP). Este sistema colágena/PVP, irradiado con energía gamma, es eficiente en algunos tratamientos de cicatrización y artritis y, con su liberación controlada, se lograría disminuir la cantidad y frecuencia con la que la colágena se inyecta actualmente a los pacientes.

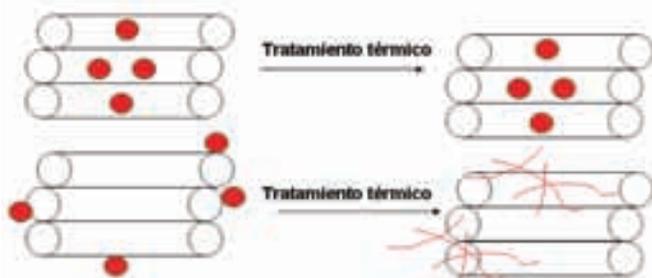


Figura 2. La hemoglobina (representada por los círculos rojos) encapsulada en silice mesoporosa (tubos) no se desnatura bajo tratamientos térmicos moderados.

¿Qué ocurre dentro de los poros?

El desarrollo de materiales porosos necesita del conocimiento profundo de sus propiedades fisicoquímicas. Una finalidad del proyecto es caracterizar los poros, es decir su forma y tamaños, su dimensión fractal (grado de rugosidad), su gradiente de campo eléctrico, etc. Para evaluar los parámetros mencionados se recurre a la adsorción de moléculas sonda y su seguimiento por técnicas espectroscópicas. Por ejemplo, supóngase que el objetivo es determinar el gradiente de campo eléctrico en un

poro. En este caso, la única técnica útil es la que actualmente se implementa en nuestro instituto: la resonancia magnética nuclear (RMN) de xenón en fases adsorbidas.^{6,7} En efecto, el xenón tiene dos isótopos observables en RMN, el 129 y el 131, que difieren en que el primero carece de un momento cuadrupolar (espín nuclear 1/2) y el segundo sí lo tiene (espín nuclear 3/2). Así, el desplazamiento químico del isótopo 131 puede expresarse en función del correspondiente al isótopo 129 y una contribución δ_{soqs} , debida a los efectos cuadrupolares, es decir: $\delta_{131\text{Xe}} = \delta_{129\text{Xe}} + \delta_{\text{soqs}}$. Los desplazamientos químicos se pueden obtener experimentalmente y calcular entonces el término δ_{soqs} , que a su vez se relaciona con el gradiente de campo eléctrico, eq , según la ecuación siguiente:

$$\delta_{\text{soqs}} = -\frac{3}{10} \frac{eqeQ}{\omega_0^2} \left[\frac{eqeQ}{2I(2I-1)\hbar} \right] \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right] \left[1 + \frac{\eta^2}{3} \right]$$

donde: η es un factor de asimetría, eQ es el momento cuadrupolar, ω_0 es la frecuencia de Larmor, I es el número de espín nuclear y es la constante de Planck.

Bibliografía

- I.A. Ibarra, S. Loera, H. Laguna, E. Lima, V. Lara, "Irreversible Adsorption of an Aztec Dye on Fractal Surfaces", *Chem. Mater.*, **17** (2005), 5763-5769.
- H. Laguna, I. Ibarra, S. Loera, E. Lima, V. Lara, "Hydrotalcite-Like Compounds Hosting Azoic Dyes: Non Toxic Hybrid Pigments", *Micr. Mes. Mater.*, **98** (2007), 234-241.
- E. Lima, P. Bosch, S. Loera, I.A. Ibarra, H. Laguna, V. Lara, "Non-toxic hybrid pigments: Sequestering betanidin chromophores on inorganic matrices", *Applied Clay Science*, **42** (2009), 478-482.
- Y. Urabe, T. Shiomi, T. Itoh, A. Kawai, T. Tsunoda, F. Mizukami, K. Sakaguchi, "Encapsulation of Hemoglobin in Mesoporous Silica (FSM) -Enhanced Thermal Stability and Resistance to Denaturants", *ChemBioChem.*, **8** (2007), 668-674.
- Q. Yuan, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, "Preparation and Investigation of Thermolysis of L-Aspartic Acid-Intercalated Layered Double Hydroxide", *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004), 12381-12387.
- E. Lima, J. Balmaseda, E. Reguera, "¹²⁹Xe NMR spectroscopy study of porous cyanometallates", *Langmuir*, **23** (2007), 5752-5756.
- E. Lima, A. Guzmán-Vargas, J. Méndez-Vivar, H. Pfeiffer, J. Fraissard, "Fe-ZSM-5 catalysts: Preparation in organic media, Fe-particle morphology and NOx reduction activity", *Catalysis Letters*, **120** (2008), 244-251.

lima@iim.unam.mx



Programa de
Maestría y Doctorado en

CIENCIAS QUÍMICAS

Entidades participantes:

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

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



Registro al examen de admisión
en septiembre y mayo

Información detallada en:
<http://cienciasquimicas.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 Pacifico 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