

MATERIALES avanzados

Instituto de Investigaciones en Materiales ■ UNAM

Año 6 ■ Núm.12 ■ Febrero 2009

ISSN 1665-7071



Escarchas milagrosas de la parroquia de Santa Ana en Mérida ■ Conducción y superconducción en compuestos orgánicos ■ Técnicas para recubrir prótesis e implantes ■ Membranas de zeolita para desalación ■ Zeolitas SiO_2 ■ Premio 2008 a la mejor tesis doctoral en el área de Ciencia e Ingeniería de Materiales



MATRIZ
TREVIÑO 1233 PTE. CENTRO
C.P. 64000 MONTERREY, N.L.
TEL: (81) 83-74-18-50 FAX: (81) 83-75-62-66
E-MAIL pona@infosel.net.mx

SUCURSAL MÉXICO
INSURGENTES CENTRO 132-303
C.P. 06470 MÉXICO, D.F.
TEL: (55) 55-66-48-50 FAX: (55) 55-66-44-66
E-MAIL ponamex@infosel.net.mx

SUCURSAL GUADALAJARA
VIOLETA 226 INT. 8 COL. SAN CARLOS
C.P. 44421 GUADALAJARA, JAL.
TEL/FAX: (33) 36-50-04-50
E-MAIL ponagd@prodigy.net.mx



Programa de
Maestría y Doctorado en

CIENCIAS QUÍMICAS

Entidades participantes:

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

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



Registro al examen de admisión
en septiembre y mayo

Información detallada en:

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

Presentación

MATERIALES avanzados es una revista de divulgación cuya finalidad es difundir, entre investigadores y estudiantes de posgrado, las últimas noticias del mundo de los materiales. Los artículos se presentan en un lenguaje accesible e inteligible para aquellos que estamos acostumbrados a hablar y leer sobre ciencia.

Mil disculpas, otra vez, mil disculpas a los lectores y a los autores de nuestra revista porque **MATERIALES avanzados** número 12 aparece con un poco de retraso, no siempre se logra lo que se programa.

Los artículos de este número abordan el extenso campo de las zeolitas (Fluoración de zeolitas), las propiedades de los polímeros, tema inagotable (Conducción y superconducción en compuestos orgánicos) y, como nota extravagante y por eso muy interesante, la caracterización de unas “escarchas milagrosas” (Los materiales de Dios: escarchas milagrosas de la parroquia de Santa Ana, en Mérida, Yucatán).

En la sección correspondiente a Nuestros Proyectos aparece una propuesta esencial para la desalación de aguas (uno de los proyectos IMPULSA de la UNAM): la obtención de membranas zeolíticas. Finalmente, en nuestra sección de técnicas y métodos publicamos el artículo: Técnicas para recubrir prótesis e implantes para uso biomédico.

Además, publicamos la reseña de los mejores trabajos de doctorado: se trata de las tesis premiadas en nuestro instituto en el certamen del año pasado. Este número de Materiales Avanzados es, por lo tanto, diverso, interesante y original, y habría que añadir que, como siempre, buen provecho.

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:

a) Artículos cortos, de un máximo de 8,000 caracteres (contando espacios), que ocuparán cuatro páginas de la revista.

b) 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:

laz@servidor.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.

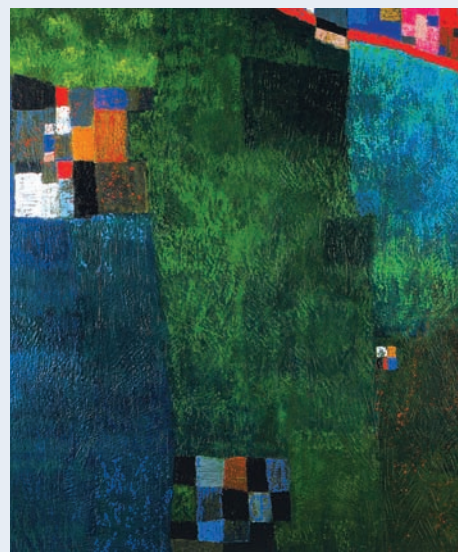
Ilustraciones

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

- a) Originales en papel fotográfico.
- b) Digitales, con resolución de 300 dpi y en archivos eps o tiff.

Información adicional:

Larissa Alexandrova
Editora responsable de
MATERIALES avanZados
Instituto de Investigaciones en Mate-
riales, Ciudad Universitaria,
UNAM.
04510, México, D.F. México.
Tel. +52 (55) 5622 4582
laz@servidor.unam.mx



Nuestra portada: Carlos Pellicer López, *Terreno de juego* (detalle), 2004, encáustica sobre madera prensada.



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

Luis Enrique Sansores Cuevas
Director del Instituto de Investigaciones en Materiales

Larissa Alexandrova
Editora Responsable

Comité Editorial
Ana Martínez Vázquez
Pedro Bosch Giral
Roberto Escudero Derat
Enrique Sansores Cuevas
Juan Hernández Cordero

Producción
Editorial Terracota, S.A. de C.V.
Edición: Pilar Tapia
Diseño: Jeanette Vázquez

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 Editorial Color, S.A. de C.V. Naranjo 96-bis, Santa María la Ribera, 06400 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 Alex Leurs, Patricia Mosqueira Chávez y Gilda Castillo por permitir la reproducción de sus obras.

Impreso en México

MATERIALES avanzados

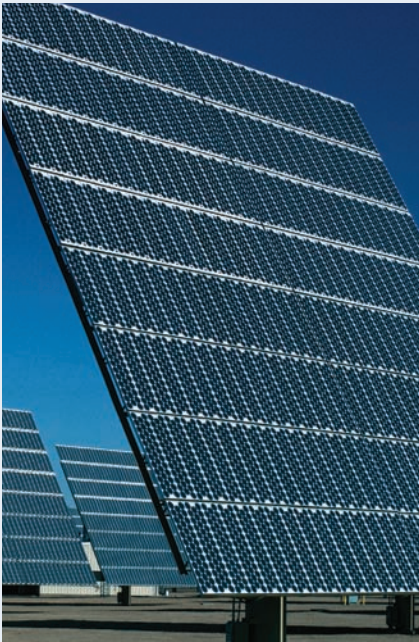
Contenido

Presentación	1
Instrucciones para los autores	2
Noticias	4
Escarchas milagrosas de la parroquia de Santa Ana en Mérida	9
Carlos Argáez García	
Conducción y superconducción en compuestos orgánicos	15
Javier Illescas y Ernesto Rivera	
Técnicas para recubrir prótesis e implantes	23
Héctor Hugo Rodríguez	
Membranas de zeolita para desalación	29
Cindy Rodríguez, Alvaro Sampieri, Iván Martínez, Salvador Alfaro	
Zeolitas SiO ₂	37
Miguel A. Cambor	
Premio 2008 a la mejor tesis doctoral en el área de Ciencia e Ingeniería de Materiales	45

NOTICIAS

Cortinas solares flexibles

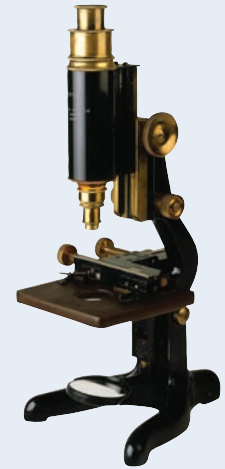
En años recientes se han intensificado los esfuerzos para obtener energía limpia y renovable. La tecnología de celdas solares es una de las que ha experimentado un crecimiento muy rápido, a pesar de que su capacidad de generación representa únicamente 0.04% de la energía global consumida. Sin embargo, se ha desarrollado una nueva técnica que podría contribuir a la expansión del aprovechamiento de la energía solar con esta tecnología: se basa en la integración de módulos de microceldas solares de silicio en sustratos poliméricos flexibles y ligeros. Los dispositivos fotovoltaicos de silicio son la tecnología dominante en el mercado de las celdas solares, principalmente debido a la gran abundancia de este material (lo que implica un costo bajo), alta confiabilidad, facilidad de procesamiento y alta eficiencia. La integración de módulos de silicio en polímeros permite obtener dispositivos fotovoltaicos cristalinos, flexibles y con propie-



dades que pueden ajustarse durante el proceso de fabricación. Las microceldas solares se fabrican con técnicas litográficas convencionales y posteriormente se transfieren a una “estampilla” o capa polimérica suave y elástica; finalmente, se fijan en sustratos de vidrio o plástico. Si se utiliza una combinación adecuada de espesores para las microceldas con retroreflectores, la eficiencia de conversión de energía individual (esto es, por microcelda) puede variar entre 4 y 13%. La característica singular de estas microceldas en sustratos transparentes es que su transparencia puede ajustarse entre valores de 35 y 70% mediante ajustes en el espaciamiento entre las microceldas. Esto podría tener gran influencia en algunas aplicaciones en las que es deseable tener celdas con algo de transparencia (por ejemplo, en ventanas de edificios). Otra característica importante es que la mayoría de los pasos involucrados en el proceso de fabricación se llevan a cabo en sustratos de silicón de bulto con procedimientos muy bien establecidos para el procesamiento de silicio. El desarrollo de esta nueva técnica ha demostrado una estrategia efectiva para producir celdas solares de alta eficiencia, ligeras, de bajo costo y con flexibilidad mecánica. *Nature Materials*, noviembre de 2008.

Microscopios optofluídicos del tamaño de un chip

Científicos norteamericanos y suizos han construido por primera vez un microscopio en un chip y predicen que proveerá a analistas clínicos con un instrumento de alta resolución que puede cargarse en el bolsillo. El sistema reemplaza los lentes convencionales con un sensor CMOS combinado con un canal microfluídico para lograr un diseño extremadamente compacto. Esta combinación permite transportar fácilmente células en suspensión y realizar su detección mediante técnicas ópticas. El principio de operación se basa en la microscopia optofluídica (OFM) y utiliza flujo microfluídico para llevar los especímenes a través de un arreglo de canales micrométricos grabados en un



sensor CMOS con recubrimiento metálico. La fuente de luz que se utiliza es una lámpara de halógeno de baja intensidad y la detección de especímenes se basa en identificar los cambios en la transmisión de luz generados por el flujo. Hasta ahora, el instrumento ha alcanzado una resolución de 800 nm, pero sus creadores piensan que puede ser mejorada hasta 500 nm. El desempeño de este microscopio es comparable con el de uno de 20x, pero tiene ventajas muy significativas en costo, tamaño y producción en masa (potencialmente diez dólares por chip). Se estudia también el uso de técnicas de fluorescencia y fase para ser incorporadas en OFM, lo que incrementaría las aplicaciones para estos dispositivos. *Optics and Lasers Europe*, octubre de 2008, California Institute of Technology.

Fibras ópticas para pulsos ultracortos

Hasta ahora no existe otro tipo de guía de onda que sea mejor que una fibra óptica para transportar rayos láser o información codificada a través de grandes distancias. En los últimos diez años han surgido nuevos tipos de fibras basadas en un núcleo con índice de refracción bajo rodeado de una red estructurada de agujeros o celdas fabricados en un material con alto índice de refracción que actúa como revestimiento. Estas fibras ópticas se conocen como fibras de cristal

fotónico (PCF, por sus siglas en inglés). En contraste con las fibras convencionales, que funcionan gracias a la reflexión total interna, las PCF transmiten luz de ciertas longitudes de onda debido al acoplamiento resonante entre subresonadores producidos por las interfaces entre los agujeros y el material con índice de refracción alto. A pesar de que presentan propiedades muy atractivas para aplicaciones de óptica lineal y no lineal, la propagación de pulsos ultracortos ha sido una de sus limitaciones, pues estas fibras presentan una dispersión muy grande en su banda de transmisión. Este problema se ha resuelto recientemente mediante un diseño especial de la red que forma el revestimiento alrededor del núcleo, que utiliza una variación radial en la periodicidad de la estructura de agujeros. Esta variación se conoce como chirp, que en el contexto científico se refiere a una variación continua de una frecuencia espacial o temporal. El chirp en estructuras fotónicas se emplea con mucho éxito desde hace tiempo para desarrollar estructuras difractivas como las rejillas de Bragg. A pesar de que la PCF con chirp radial requiere todavía perfeccionarse para minimizar las pérdidas de transmisión, sus creadores han demostrado que un pulso de 13 fs (13×10^{-15} s) se ensancha sólo por un factor de dos después de propagarse a lo largo de una fibra de un metro de lon-



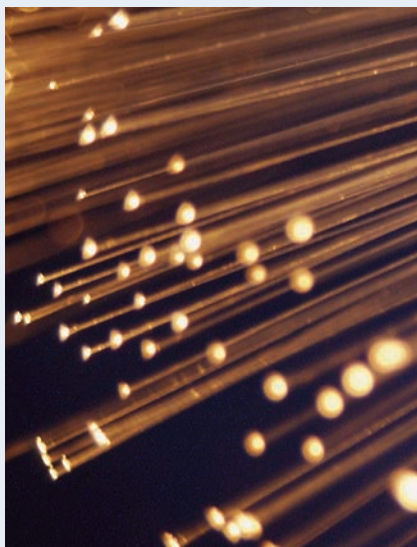
gitud. Este resultado es impresionante si se considera que en PCF tradicionales un pulso con las mismas características se ensancha más de cien veces su duración original. El transporte y entrega de pulsos menores de 100 fs de duración es de gran interés para usos médicos y biológicos y para generar efectos ópticos no lineales. *Nature Photonics*, noviembre de 2008.

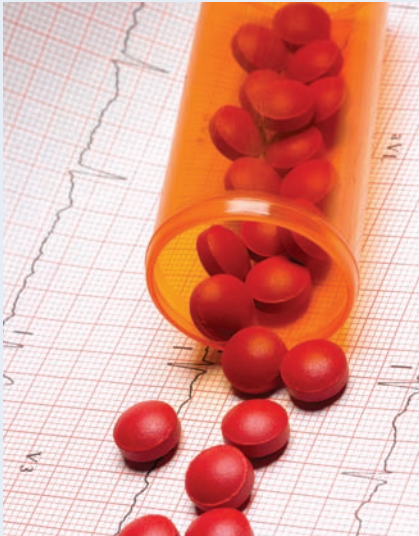
Apretón de luz

Científicos de la Universidad Pierre y Marie Curie, en París, han propuesto “apretar” luz con el fin de medir la distancia entre objetos en el espacio de manera más precisa. El método clásico utilizado para esto, llamado protocolo de Einstein, se basa en el rebote de la luz entre dos objetos. Sin embargo, en el ámbito cuántico, la luz es ruidosa y añade pequeños errores que pueden ser significativos cuando se requiere exactitud extrema. Los físicos involucrados en el proyecto calculan que apretar la luz (esto es, moldear pulsos láser de femtosegundos de duración para reducir fluctuaciones cuánticas que inducen ruido) será de gran ayuda. Si su esquema funciona, deberá proveer un mayor control para posicionar flotillas de vehículos espaciales como el *Darwin*, u observatorios espaciales como *LISA*, ambas misiones intentan detectar y observar exoplanetas similares a la Tierra y ondas gravitacionales. *Nature, Research Highlights*, octubre de 2008.

Transporte de medicamentos: llegando al corazón del problema

Una de las técnicas empleadas para el transporte y depósito controlado de medicamentos se basa en embeberlos en un material hidrolíticamente degradable de dimensiones micrométricas. Generalmente, se utilizan polímeros que se erosionan cuando se inyectan, es decir sufren un efecto muy parecido al que ocurre en una barra de jabón cuando ésta se sumerge en agua. La razón de la erosión del material es el factor que controla el depósito del medicamento en la región de interés y una de las limitaciones para algunas aplicaciones médicas es la inflamación local causada por los productos arrojados durante la degradación del polímero. Una inflamación no deseada en el miocardio, por ejemplo, puede generar fibrosis de tejidos y disminuir la función cardíaca si esta técnica de transporte de medicamentos se utiliza para tratar un infarto del miocardio. Casi siempre se utilizan polímeros muy biocompatibles, esto es, que el cuerpo metaboliza fácilmente. El ejemplo principal de esto es el poliéster basado en ácido láctico y ácido glicólico (PLGA), aunque a pesar de que sus productos de degradación se metabolizan, pueden causar inflamación local por ser de ácidos. Recientemente se ha demostrado el uso de un vehículo de dimensiones micrométricas fabricado a base de un polyketal. Estos polímeros se degradan en productos que no son ácidos, lo que genera una respuesta local inflamatoria mínima. Este nuevo transportador de medicamentos promete ser una solución efectiva para tratar el infarto del miocardio y ha sido probado en animales con un desempeño muy superior al observado con PLGA. El mejor desempeño del polyketal se atribuye a la gran disminución en la formación de fibrosis en el tejido gracias a la degradación neutral de sus productos durante la erosión. Con este vehículo podrían tratarse todos los padecimientos de carácter inflamatorio, como fallas pulmonares o hepáticas. A pesar de que los resultados





son muy alentadores, aún no se conocen los efectos que este tipo de tratamientos pueden tener en el organismo a largo plazo. Otros retos incluyen la administración del tratamiento, que resulta particularmente complicado en problemas como un infarto en la parte posterior del corazón. De cualquier forma, este método para depositar materiales dosificados representa una forma creativa y única para tratar infartos del miocardio. *Nature Materials*, marzo de 2008.

Se expanden las zonas marinas muertas

El incremento en los niveles de bióxido de carbono podría aumentar el volumen de “zonas muertas” privadas de oxígeno en los océanos tropicales. Se estima que antes de que acabe el siglo este incremento podría llegar hasta 50%, con consecuencias muy graves para la salud de los ecosistemas en algunas de las zonas piscícolas más productivas del planeta. Un grupo de científicos alemanes ha utilizado un modelo global que incorpora ciclos climáticos, circulación oceánica y ciclos biogeoquímicos para extrapolar los resultados experimentales existentes sobre los efectos del carbón alterado y la química de los nutrientes en el oxígeno disuelto en el océano. Los resultados muestran que, mientras que un mundo con alto contenido de CO_2

tendrá una influencia pequeña en aguas de medianas y altas latitudes, todos los océanos tropicales incrementarán sus zonas con contenidos mínimos de oxígeno. La causa sería el incremento en la producción de algas generado por los niveles elevados de CO_2 , lo que a su vez favorecería la producción de bacterias que se encargarían de consumir el oxígeno y finalmente los nutrientes de la flora oceánica. Los niveles de oxígeno en el océano han variado considerablemente a lo largo de la vida del planeta. Durante el final del periodo Permiano, hace aproximadamente 250 millones de años, las pérdidas catastróficas de oxígeno generaron la extinción masiva de la vida terrestre y marina. *Nature News*, noviembre de 2008.

Displays electrocrómicos

La demanda creciente para desplegar información con textos e imágenes ha generado que los fabricantes de pantallas o displays busquen maneras efectivas para fabricarlos en cantidades masivas, con áreas grandes y métodos simples. Además, se espera que la nueva generación de displays sea flexible, como los que se utilizan en los periódicos y libros electrónicos (e-books, e-paper). El uso de materiales poliméricos como componente activo en displays ha sido una elección natural para el desarrollo de



tecnologías tanto emisivas (LEDs) como no emisivas (electrocrómicos). En este ámbito, se ha mostrado recientemente un polímero electrocrómico capaz de conmutar entre el negro y un estado transmisor sin color, abriendo nuevas posibilidades para desarrollar displays de fácil procesamiento. En los displays electrocrómicos, las propiedades ópticas del material cambian en respuesta a la oxidación o a la reducción del material electrocrómico. Su funcionamiento se basa en la diferencia de color entre las formas neutra y oxidada (o reducida); los polímeros electrocrómicos, basados en materiales conjugados, generalmente se colorean en su forma neutra y adquieren transparencia cuando se oxidan (o se reducen). Algunos ejemplos de estos polímeros incluyen los óxidos inorgánicos MoO_3 , $\text{Ir}(\text{OH})_3$ y NiO , pero presentan limitaciones como conmutación lenta y eficiencias de coloración pobres. El nuevo material polimérico se basa en el concepto de donador-receptor, y es negro en su estado neutro y transmisor en su estado oxidado. Durante la oxidación, la absorción del material disminuye en todo el rango espectral visible y el material se vuelve transparente sin ningún tono particular de color. Los tiempos de conmutación son bajos, lo cual proporciona un cambio muy grande en la transmitancia óptica. Este material es excelente para aplicaciones en las que se requieran displays con áreas grandes y en las cuales los tiempos de conmutación no sean críticos, por ejemplo, señalizaciones de caminos y carreteras, relojes y displays para tiendas. *Nature Materials*, octubre de 2008.

Mi familia y otros animales

Pedro Bosch

¿Qué puede ser menos interesante que la autobiografía de un adolescente inglés, en una de las islas jónicas, Corfú, entre 1935 y 1939? ¿Cómo construir un relato literario a partir de observaciones científicas y de anécdotas que, en el mejor de los casos, son sólo graciosas para los integrantes de la familia? El cómo no lo sé, y menos aún el por qué, pero Gerald Durrell (1925-1995) en su libro *Mi familia y otros animales* (1956) logra justamente eso. Durrell retiene la atención del lector que no está interesado en la biología como por arte de magia, lo cual demuestra la calidad literaria de este libro único en su género.

A partir de su afición por las plantas y por los animales, Durrell describe la vida familiar en Corfú echando mano del humorismo, de la exageración y de la sorpresa. Así, aparecen personajes tan pintorescos como el doctor T. Stephanides, científico y poeta, o historias tan desmesuradas como las clases de francés que le obligan a tomar. La ingenuidad y la pasión del joven Durrell lo llevan a meter en su casa alacranes, búhos y ranas, bajo la mirada condescendiente de su madre, una mujer bondadosa y muy, pero muy, británica. Vivimos con Gerry, paso a paso, una infancia envidiable, con el campo y el mar como única escuela, seguimos con él el descubrimiento de un nido de arañas con la misma intensidad que la observación de la vida sexual de las tortugas griegas.

La exageración cómica de las debilidades familiares, sobre todo las de su hermano mayor Lawrence Durrell (1912-1990),

que después se convirtió en un novelista famoso (es el autor de *El cuarteto de Alejandría*), hace de este libro un relato muy divertido, en cambio, la explicación de la fauna existente en Corfú lo hace interesante. Las páginas se suceden al ritmo de la vida de la familia Durrell, a pleno sol, salpicadas por los latines de las especies que viven en la isla, nombres que apenas empieza a manejar y a entender Gerry. Pero, justamente, Durrell, en la introducción de su libro, explica que su intención es la descripción de la flora y la fauna de Corfú. Al final, y gracias a Gerald Durrell, el lector se ha convertido en un fino conocedor de la naturaleza mediterránea.

Sin duda, es un libro muy recomendable desde cualquier punto de vista. Es más, es un libro que para los que nos dedicamos al estudio y a la divulgación de la ciencia debería ser una lectura obligada. Hay que aprender a presentar información científica de manera alegre y ágil, y para eso *Mi familia y otros animales* es una referencia obligada, un modelo a seguir. No sorprende entonces que existan varias adaptaciones de este libro para la televisión. En la más reciente, la de 2005, para la BBC, actúa espléndidamente Eugene Simon como el joven Gerry. *Mi familia y otros animales* es el primero de una trilogía que comprende además *Bichos y demás parientes* y *El jardín de los dioses*.

Gerald Durrell, *Mi familia y otros animales*, Alianza Editorial, Madrid, 2002.



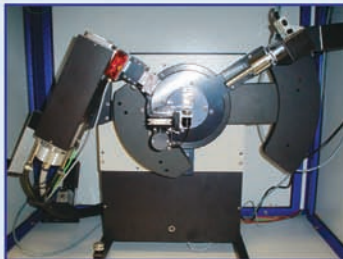
SPECTRAMEX, S.A. DE C.V.

CTO. CIRCUNVALACIÓN PONIENTE NO. 1-302,
CD. SATÉLITE, EDO. DE MÉXICO, CP. 53100, MÉXICO.
E-MAIL 1: gpicco@compuserve.com TEL: +52 (55) 55629289
E-MAIL 2: spectramex@aol.com FAX: +52 (55) 53930318



VENTA Y SERVICIO DE EQUIPOS ANALÍTICOS DE RAYOS X

JEOL, GBC, OXFORD DIFFRACTION, ANTON PAAR, HERZOG, CLAISSE, EDMUND BÜHLER, KATANAX



DIFRACTÓMETROS DE RAYOS X PARA SÓLIDOS, POLVOS, LÍQUIDOS, TERMODIFRACCIÓN
DIFRACTÓMETROS DE RAYOS X MULTIPROPÓSITOS
DIFRACTÓMETROS DE RAYOS X PARA MONOCRISTALES OXFORD DIFFRACTION
DIFRACTÓMETROS DE RAYOS X PARA BAJO Y GRANDES ÁNGULOS
DETECTORES SENSIBLES A LA POSICIÓN
ESPECTRÓMETROS DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X, MARCA JEOL
EQUIPOS DE PREPARACIÓN DE MUESTRAS (PRENSAS, MOLINOS Y EQUIPOS DE FUSIÓN)

UNAM POSGRADO Ciencias e Ingeniería de Materiales



Universidad Nacional Autónoma de México
Convoca a los aspirantes a ingresar al Programa de Estudios
de Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales,
Doctorado y Maestría
Semestre Escolar 2009-1
(del 11 de agosto al 11 de diciembre, 2008)
El Posgrado cuenta con áreas de conocimiento en materiales:
cerámicos, complejos, electrónicos, metálicos y poliméricos

Sedes:

- Ciudad Universitaria, ubicada en la Ciudad de México, Distrito Federal pceim@www.posgrado.unam.mx
- Centro de Ciencias de la Materia Condensada, ubicado en la Ciudad de Ensenada, Estado de Baja California heiras@ccmc.unam.mx
- Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, ubicado en Campus UNAM de Juriquilla, Qro. castano@fata.unam.mx
- Centro de Investigación en Energía, ubicado en la Ciudad de Temixco, Estado de Morelos. wrgf@cie.unam.mx

CALENDARIO

Publicación de la convocatoria: **febrero, 2008**
Inscripción a cursos propedéuticos: **febrero, 2008**
Inicio del semestre: **11 de agosto, 2008**
Fin de curso: **11 de diciembre, 2008**

REGISTRO DE ASPIRANTES:

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM,
Ciudad Universitaria, Apdo. Postal 70-360, Coyoacán, 04510,
México, D. F.
Tel: 56224731, Fax: 56224730

Escarchas milagrosas de la parroquia de Santa Ana en Mérida

Carlos Argáez García, Facultad de Ciencias, UNAM.

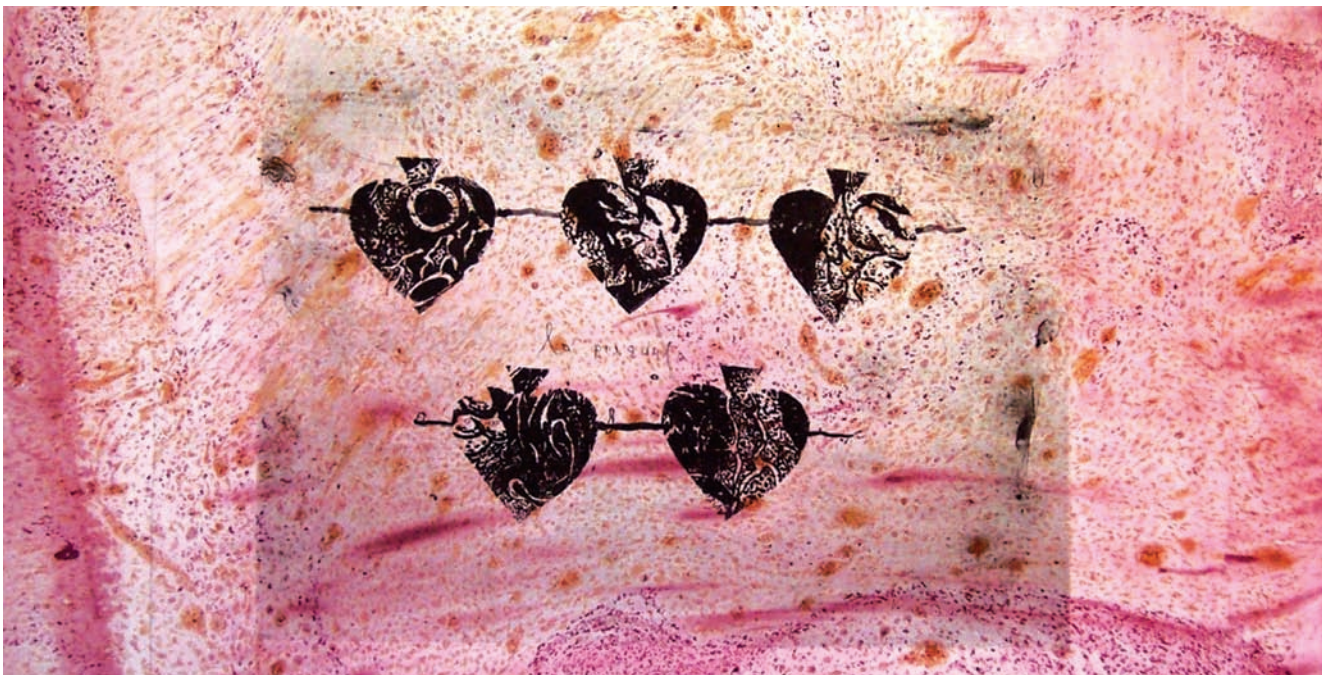
Introducción

En todas las culturas del mundo la religión juega un papel importante en el intento de entender lo que va más allá de nuestro conocimiento cotidiano de las cosas que nos rodean.

En casi todas las culturas antiguas, ver las estrellas en el cielo nocturno era una manifestación de los dioses.¹⁻³ Algunas de esas estrellas tenían significado religioso y otras eran sólo la imagen de la grandeza milagrosa de un dios o de muchos dioses que observaban y dirigían el destino desde un sitio más lejano que el fin del universo. Sin embargo, la humanidad siempre se ha preguntado si las estrellas, los huracanes, el día y la noche, la lluvia o cualquier fenómeno de la naturaleza es una manifestación de los dioses y si el destino está regido por algo incomprensible. Tal es el caso de los astrónomos egipcios,

que aprendieron a reconocer el cielo nocturno y la periodicidad de los fenómenos con tanta precisión que cuando la estrella Sirio aparecía en el horizonte sabían que las lluvias estaban por llegar y con ellas el desbordamiento de los ríos. Los mayas, en Yucatán, construyeron un observatorio que les permitía seguir cada noche el movimiento de los astros y con ayuda de su avanzada matemática pudieron calcular calendarios tan precisos como los de ahora y predecir las fases de Venus, Venus siendo una deidad.

Parece inherente a nuestra condición pensar que los remolinos de polvo, frecuentes cuando la tierra está seca y que se forman de abajo hacia arriba, son cosa del diablo o de los demonios, pues son muchas las culturas que explican así este fenómeno. A veces, las manifestaciones que no entendemos



Patricia Mosqueira Chávez, "Graficardias", *La pregunta*, litografía/lámina.



Patricia Mosqueira Chávez, "Graficardias", *Cardiografía del alma*, aguatinta y aguafuerte.

dejan de ser terrenales y pasan al mundo milagroso, que tampoco entendemos. Muchos de estos milagros se asocian con deidades o con religiones específicas y entre los más comunes están los milagros de carácter cristiano en nuestro país y en la mayor parte de Europa y América del Sur. Estos milagros pueden curar, socorrer, hacernos sentir mejor con nosotros mismos y con quienes nos rodean y nos dan paz y tranquilidad para seguir adelante... ¡al menos así parece!

Actualmente también existen manifestaciones que según los creyentes son milagros porque no tienen una explicación evidente y van contra nuestra experiencia, tal es el caso de la virgen que escarcha y sana tanto en Venezuela,^{4,5} como en el norte de Italia.⁴ Muchos fieles de Mérida, Yucatán, afirman que cuando están rezando o están en armonía con el ser al que ellos reconocen como superior, éste se manifiesta depositando unas brillantinas (escarchas) de

Muchos fieles de Mérida han recibido una lluvia de escarchas o brillantinas de vivos colores, muy pequeñas, de forma hexagonal

En nuestra nación existe una fuerte tradición religiosa basada en la aceptación de ciertos milagros famosos, como el de San Juan Diego, indígena náhuatl a quien se le apareció la Virgen de Guadalupe para pedirle que se construyera un centro donde adorarla. Una historia similar pero anterior existe en Cáceres, Extremadura, en la península ibérica. No olvidemos que la tierra de la mayor parte de los conquistadores y en particular la de Hernán Cortés era Extremadura.

vivos colores, muy pequeñas, de forma hexagonal, parecidas a las escarchas comerciales para fiestas, que a simple vista parecen estar hechas de papel aluminio. También las hay de tamaño similar al de una uña, que *a priori* parecen ser de plástico, según el testimonio de una feligresa.

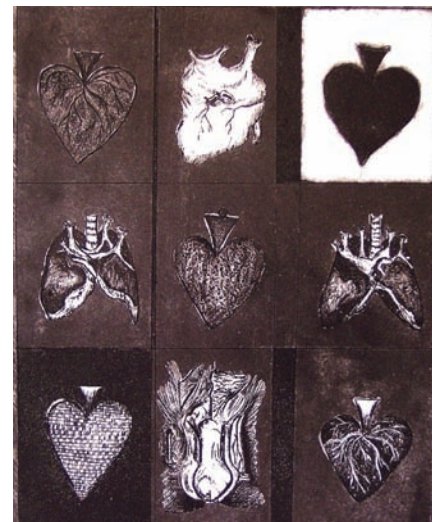
Es más, el 14 de marzo de 2008 se publicó en el *Diario de Yucatán* un artículo titulado "Invitan a visitar y orar a la Virgen de Medjugorje", en el que se explica cómo en casa de una familia cre-

yente, en la ciudad de Mérida, ocurrió este fenómeno.⁶

El objetivo de este artículo es analizar unas pequeñas muestras de estas brillantinas recogidas en la parroquia de Santa Ana, en Mérida, para entender cuáles son los materiales que maneja Dios.

Métodos y equipos

Las brillantinas recogidas en la iglesia de Santa Ana en Mérida son de dos tipos, unas en forma de pequeñas uñas y otras hexagonales. Las primeras se denominarán como M1 y las segundas como M2. Para poder caracterizarlas se recurrió al Instituto de Investigaciones en Materiales, en donde se utilizaron los siguientes equipos y técnicas: *a*) fluorescencia de Rayos X (FRX), que permitió un análisis elemental de bulto, del que se extrajo información sobre la composición elemental de las muestras; *b*) difracción de Rayos X (DRX), para identificar los compuestos cristalinos de la muestra; *c*) microscopía electrónica de barrido (MEB), con la que se obtuvieron imágenes de las muestras muy amplificadas y se llevó a cabo un análisis por EDS de pequeñas regiones de las muestras para conocer la composición química local y superficial y *d*) microscopía de fuerza atómica (MFA), para obtener imágenes de la superficie de la muestra en donde se reconoce el relieve.



Patricia Mosqueira Chávez, "Graficardias", *Es un juego* (detalle), aguatinta y aguafuerte.

Resultados y discusión

Análisis elemental (FRX)

Mediante fluorescencia de rayos X se determinaron los elementos químicos presentes en las muestras. Después de sustraer el ruido, se obtuvo que los elementos que contiene la muestra son los que se muestran en la tabla 1.

Este resultado se obtuvo con fluorescencia de rayos X, utilizando el software Spectra/At.

Los estudios realizados con fluorescencia de rayos X en este equipo son semicuantitativos. Los elementos cuyo porcentaje era menor a 1% no se consideraron. El cloro resultó ser el elemento representado en mayor cantidad (cerca de 90 %).

Muestra	Elementos						
M1	K	Sn	Si	Al	Mg	Bi	Cl
M2	K	Sn	Si	Al	Mg		

la muestra M1 era $Sr_2Cl_2(OH)_2 \cdot 8H_2O / SrCl_2 \cdot Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ y que en la muestra M2 era $LiAlH_4$.

Análisis local (MEB y EDS)

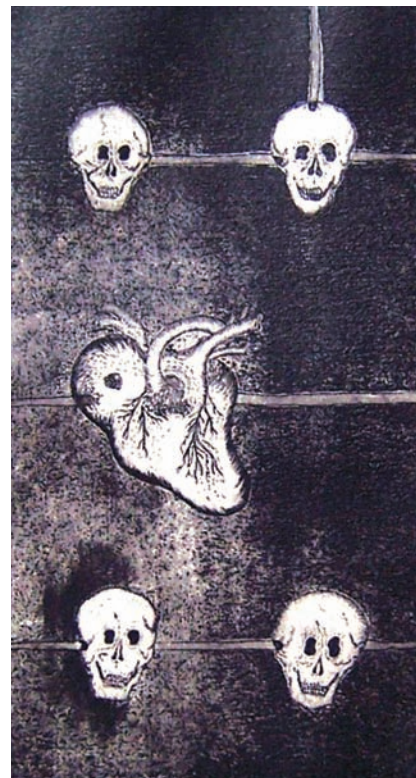
Se hizo un análisis con MEB acoplado a una microsonda para determinar la composición superficial (véanse figuras

Con rayos X se determinaron los elementos que componen las escarchas

Identificación de compuestos (DRX)

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras presentan algunos picos intensos y bien definidos, una porción de material amorfo significativa representada por el pico ancho que abarca de 10 a 40° (2θ), además de un fondo no despreciable (véanse figuras 1 y 2). A partir de los picos de difracción se comprobó que el compuesto cristalino presente en

3 y 4). Los elementos mayoritarios identificados en ambas muestras fueron C, O y Cl junto con algo de Al. Como el análisis es local, para asegurarnos de su representatividad estadística se midieron muchas regiones escogidas al azar. En todas las zonas estudiadas el resultado fue el mismo para cada una de las muestras, así que se puede concluir que la superficie de cada muestra es homogénea en su composición.



Patricia Mosqueira Chávez, "Graficardias", Tzompantli (detalle), agua y aguafuerte.

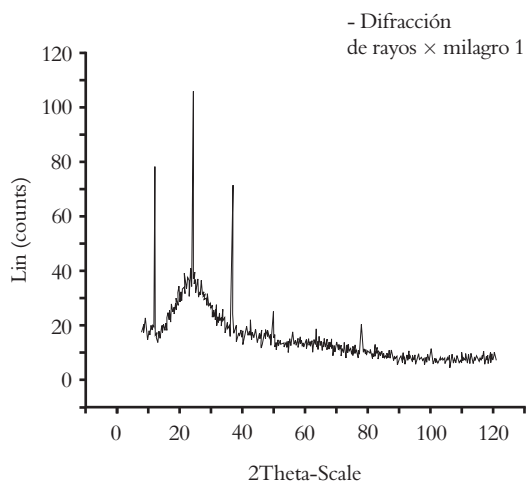


Figura 1. Patrón de DRX de la muestra M1.

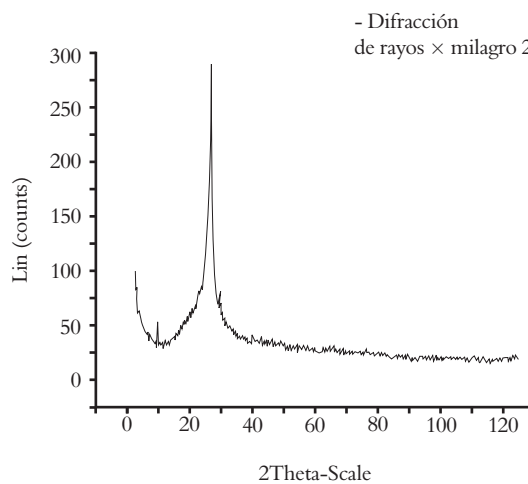


Figura 2. Patrón de DRX de la muestra M2.

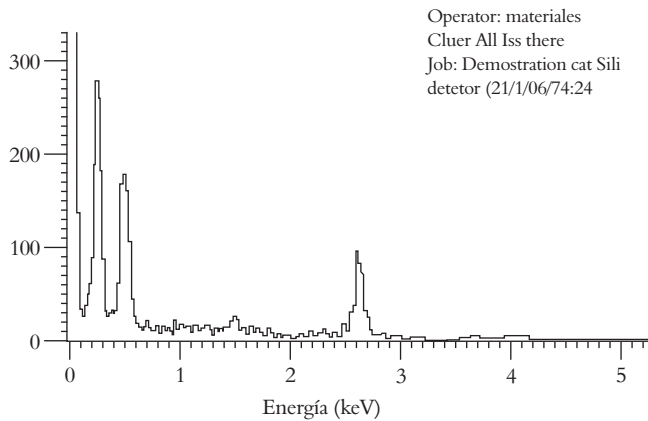


Figura 3. Análisis EDS de la superficie de la muestra M1. Se comprueba la presencia de C, O, Al y Cl.

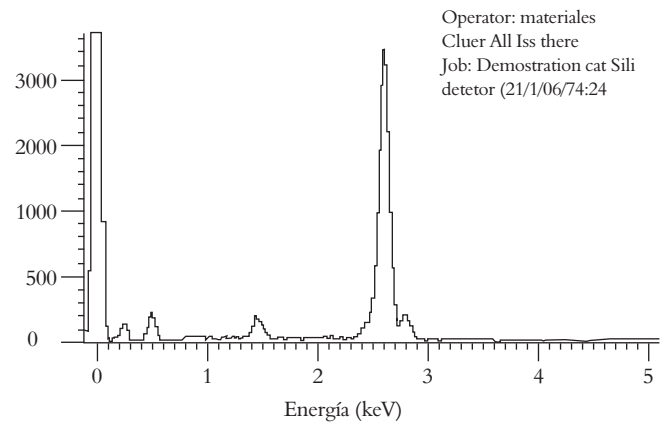


Figura 4. Análisis EDS de la superficie de la muestra M2. Se comprueba, como en la muestra M1, la presencia de C, O, Al y Cl.

En apariencia, los resultados obtenidos por MEB y por FRX están en desacuerdo. Para aclarar esta discrepancia es necesario tomar en cuenta que FRX proporciona un análisis de bulto y no un análisis de la superficie y menos aún local, además esta técnica sólo proporciona información sobre elementos como el flúor o más pesados que él, de modo que el C y el O no se pueden detectar por FRX.

En cambio, MEB proporciona información sobre la presencia de elementos menos pesados que el flúor. Por esta razón en los datos proporcionados por MEB con la microsonda se observa la presencia de C y O. Por lo tanto las muestras están constituidas ante todo

por carbono y oxígeno que forman el compuesto amorfo observado en la difracción de rayos X. También por difracción de rayos X se determinó la presencia de un compuesto cristalino formado por cloro, estroncio, hidrógeno y oxígeno. Si se estudia con cuidado el espectro de la figura 3, se comprueba que, además del pequeño pico de aluminio, en 1.8 eV aparece el pico del estroncio, lo cual confirma la observación de la difracción de rayos X. En ambas muestras por EDS se detectó una cantidad variable de aluminio, en la M1 es mucho menor que en la M2. Como en la M1 no aparece el compuesto crista-

lino identificado por DRX, el aluminio debe estar incorporado en el material amorfo. En cambio, en la muestra M2, el compuesto cristalino fue LiAlH_4 , es decir que el aluminio forma parte de dicho compuesto cristalino. Nótese que tanto el litio como el hidrógeno son elementos muy ligeros que no se detectan por EDS ni por fluorescencia.

Morfología de la superficie (MFA)

Debido a que las muestras M1 y M2 son aparentemente planas y lisas, se llevó a cabo un estudio por MFA para determinar si el material cristalino detectado por DRX se encontraba depositado sobre la superficie. Las imágenes obtenidas se muestran a continuación.

De la muestra M2 se obtuvieron las siguientes imágenes, a las mismas am-

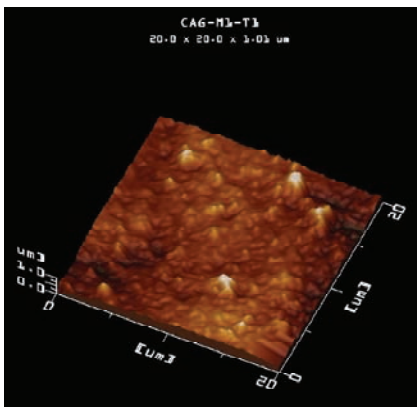


Figura 5. Superficie de la muestra M1 obtenida por MFA. En ella observa un patrón amorfo sobre el cual se encuentran rocas nanométricas incrustadas de contraste blanco y de alrededor de 100 a 700 nm, son los picos que sobresalen.

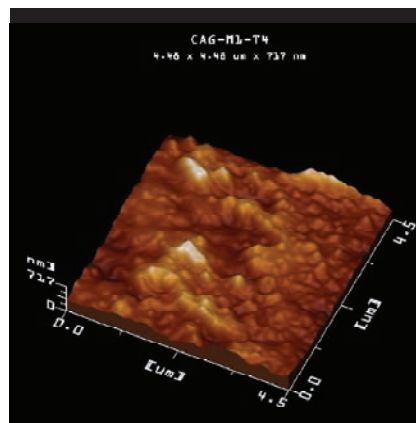


Figura 6. Esta imagen de la superficie de la muestra M1 a mayor amplificación muestra con más claridad la rugosidad de la superficie, sobre la cual hay cúmulos de rocas incrustadas. Aquí se aprecia que los picos tienen una altura del orden de 700 nm y se encuentran distribuidos sin homogeneidad sobre la superficie.

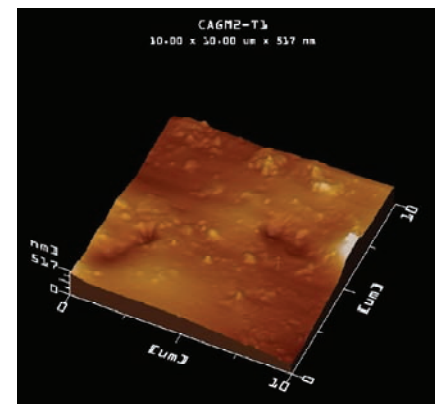


Figura 7. Superficie de la muestra M2. Es muy lisa aunque con algunos cúmulos sobre su superficie.

plificaciones que las anteriores. Se comprueba que en esta muestra la superficie es más lisa y suave, sólo sobresalen unos cuantos cúmulos distribuidos al azar:

Se comprueba entonces que se trata de materiales cuyas superficies son amorfas y lisas. Sobresalen algunos cristales nanométricos que son seguramente el material cristalino identificado con difracción de rayos X (DRX), que miden entre 100 y 700 nm.

Conclusiones

De los análisis hechos a las muestras M1 y M2 se concluye que su composición consiste básicamente de carbono, oxígeno, cloro, estroncio y cantidades variables de otros elementos mostrados en la tabla 1. A través de la DRX se demostró que la mayor parte del material es amorfo, lo que explica su flexibilidad, y que además se encuentran fracciones cristalinas identificadas como $\text{Sr}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ / $\text{SrCl}_2 \cdot \text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y LiAlH_4 , respectivamente. Morfológicamente, se trata de una muestra no homogénea (puntos, partículas de diferentes tamaños).

Las muestras observadas no presentan nada extraordinario en su composición.

Las escarchas están formadas por carbono, oxígeno y cloro, además de cantidades variables de otros elementos

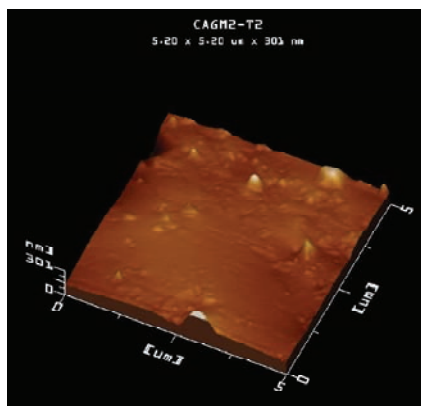


Figura 8. Superficie de la muestra M2 a mayor amplificación. Se observan con más claridad las rocas nanométricas sobre la superficie plana.

Patricia Mosqueira Chávez, "Graficardias", *Corazón dragón* (detalle), xilografía.



De ser de origen industrial, la razón por la cual M2 es hexagonal es porque el hexágono tiene la propiedad de ser capaz de maximizar una superficie disminuyendo el material usado, la naturaleza

la maestra Leticia Baños, en microscopía electrónica de barrido del doctor José Guzmán y en microscopía de fuerza atómica de Carlos Flores. Este trabajo se llevó a cabo en el marco de mi servicio social. "Huesos negros de Tlatelolco y Tlapacoya". Agradezco al doctor Pedro Bosch Giral por su ayuda en el desarrollo del trabajo.

Bibliografía

¹ E. Rauscher, "Petit florilège de prodiges chrétiens", *Science et Vie*, **236** (2006), 18-19.

² P. Haderac, "Quand la science appri-voisait les miracles", *Science et Vie*, **236** (2006), 20-27.

³ I. Hacking, "Le miracle une singularité scientifique", *Science et Vie*, **236** (2006), 58-63.

⁴ La virgen que escarcha y sana: <http://www.atravesdevenezuela.com/mistico/modules.php?name=News&file=article&sid=174>

⁵ La gracia de las escarchas: http://espanol.geocities.com/almas_consagradas/escarcha.htm

⁶ "Invitan a visitar y orar a la Virgen de Medjugorje", en el *Diario de Yucatán*, 14 de marzo de 2008.

misma utiliza este diseño en los cristales de hielo y en los panales de las abejas. La forma de M1 se explica de la misma manera que la de M2. Se trata de materiales que con el conocimiento actual son identificables, es más, se podrían sintetizar. Resulta curioso pues que la tecnología divina vaya siempre a la zaga de la terrena.

Agradecimientos

Agradezco mucho la colaboración de los feligreses de la parroquia de Santa Ana, en Mérida, por su disponibilidad y sus testimonios. El trabajo técnico en difracción y fluorescencia de rayos X de

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

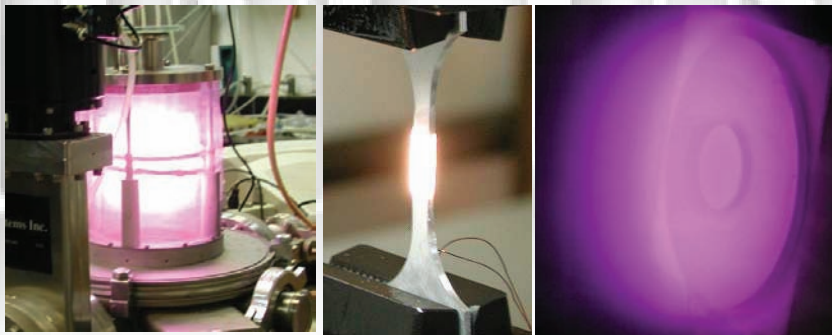
Vinculación: ialfonso@iim.unam.mx Tel. (55) 5622 4502



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**

Conducción y superconducción en compuestos orgánicos

Javier Illescas y Ernesto Rivera,* Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Introducción

La conducción y superconducción eléctrica en metales ha sido objeto de un amplio estudio a lo largo de los años. No obstante, no fue sino hasta fechas recientes cuando estas propiedades se estudiaron con detalle en compuestos orgánicos ya que, debido a su naturaleza, se pensaba que se comportaban principalmente como aislantes.

En este artículo se describe brevemente el fenómeno de conductividad eléctrica, así como el diseño y las características principales de los superconductores orgánicos. También se describe el fenómeno de superconducción eléctrica en los compuestos orgánicos, se presentan algunos ejemplos y se anotan las condiciones necesarias para que ocurra este fenómeno.

Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica en polímeros se ha estudiado con más ahínco que en compuestos orgánicos cristalinos, ya que aparentemente los polímeros pueden emplearse como materiales. La mayoría de los polímeros conocidos son plásticos o aislantes, no obstante, algunos como el poli(N-vinilcarbazol) son fotoconductores, es decir, conducen la electricidad bajo la influencia de la luz. Un importante descubrimiento en los años setenta fue que ciertos polímeros, sobre todo el poliacetileno, pueden ser altamente conductores en presencia de agentes dopantes oxidantes o reductores. Este descubrimiento desencadenó una serie de investigaciones para elucidar el mecanismo de conducción y aplicarlo a la tecnología de las baterías. Aunque el mecanismo de conducción no se



Gilda Castillo, "El espacio de los paisajes", *Alta velocidad*, 1993, óleo sobre tela.



Gilda Castillo, "El espacio de los paisajes", *Carretera verde* (detalle), 1993, óleo sobre tela.

ha esclarecido totalmente, se descubrió que ciertas características estructurales son necesarias en un material orgánico, polimérico o no polimérico, para elevar considerablemente su grado de conductividad:

Deslocalización: un sistema π -conjugado extendido generalmente es necesario para promover la conductividad a través de él. No obstante, en algunos casos las cargas pueden migrar a través del apilamiento de grupos aromáticos, como en el caso del poli(N-vinilcarbazol), que posee grupos aromáticos pendientes en su estructura, o de algunos sólidos orgánicos cristalinos, en los que las moléculas se ensamblan y forman arreglos apilados.

Dopado: los agentes dopantes pueden ser aceptores de electrones como el pentafluoruro de arsénico, halógenos o donadores de electrones como los metales alcalinos. La conductividad varía con la concentración de éstos. El dopado también puede afectar el arreglo de los enlaces sencillos y dobles en sistemas no conjugados.

Morfología: en moléculas orgánicas, la conductividad se ve altamente influida tanto por factores de configuración como por la cristalinidad. La conducti-

vidad de compuestos orgánicos aromáticos, ya sea en cristal o pastilla, varía en función de la distancia entre los planos aromáticos, el contraíón y la proporción de grupos donador-aceptor.

La conductividad (σ) se expresa en unidades de siemens (S) por centímetro (un siemens es el recíproco de un ohm). Los materiales se clasifican de acuerdo con su nivel de conductividad, como se muestra en la tabla 1.

Cuando el material posee valores de conductividad entre 10^{-1} y 10^2 Scm^{-1} , se considera como un material débilmente conductor.

Tabla 1. Clasificación de los materiales de acuerdo con su conductividad

Aislantes	$\sigma < 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$
Semiconductores	$\sigma = 10^{-7} - 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$
Conductores	$\sigma > 10^2 \text{ Scm}^{-1}$

El fenómeno de superconducción

Definición del estado de superconducción y reseña histórica

De manera simple, se considera la superconducción como la posibilidad que tienen los electrones de fluir a través de un conductor sin pérdida de energía. En 1908 Kammerlingh Onnes logró la licuefacción del helio en su laboratorio de Leiden, Holanda. Tres años después, en 1911, encontró que la resistencia eléctrica del mercurio (Hg) decaía a cero a temperaturas por debajo de 4.19 K. Sorprendentemente, esta caída en la

se conoce como temperatura de transición (T_c) y este nuevo estado en el metal se denominó superconducción.

Posteriormente, Onnes descubrió transiciones similares en el plomo (Pb) y el estaño (Sn). Entre otros elementos, el niobio (Nb) presenta la T_c más alta, alrededor de 9.3 K. No obstante, el fenómeno de superconductividad, en particular la T_c , depende sobre todo del material en el que se observa este fenómeno,¹ por eso a través de los años se han descubierto nuevos metales y aleaciones metálicas en los que el valor de la T_c aumenta considerablemente, hasta alcanzar un valor máximo aparente de alrededor de 24 K. Los cambios en la temperatura crítica y la superconductividad de algunos compuestos orgánicos, así como de compuestos metálicos simples y complejos se muestran en la figura 1.²

Aunque hasta 1957 se carecía de una teoría que explicara satisfactoriamente el estado de superconducción, esto no impidió sacar provecho de sus aplicaciones; sin embargo, éstas se encontraban limitadas al uso de helio líquido como agente refrigerante, el cual era indispensable para estabilizar el estado de superconductividad. Esto cambió en 1986, cuando Bednorz y Müller descubrieron nuevos tipos de óxidos de cobre que aumentaban drásticamente su valor de T_c . Este gran hallazgo fue el resultado de investigaciones para el diseño de nuevos materiales que permitieran mostrar el estado de superconductividad bajo condiciones lo más cercanas posibles a la temperatura ambiente.²

La mayoría de los polímeros son plásticos o aislantes, pero existen algunos que son conductores de electricidad

resistencia era discontinua, por lo que parecía claro que se producía una transición de fase a un estado cualitativamente nuevo con un valor de resistencia cero. La temperatura de esta transición de fase

La otra característica magnética importante de un superconductor en masa es el campo termodinámico crítico H_c . Éste se tiene que distinguir de los campos críticos de las películas

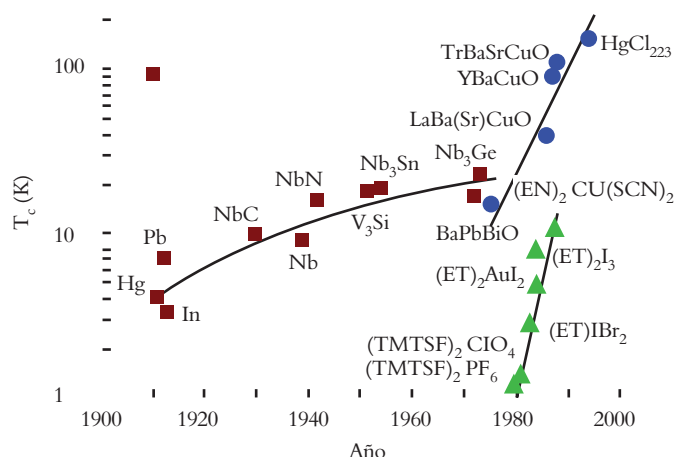


Figura 1. Evolución de la temperatura crítica de superconductividad en metales y compuestos intermetálicos, cupratos y conductores orgánicos (conductores en una y en dos dimensiones).

delgadas, filamentos delgados, pequeñas esferas, etc. Meissner y Ochsenfeld descubrieron en 1933 que cuando un superconductor se enfría por debajo de su temperatura crítica T_c en un campo magnético débil $H < H_c$, el campo es expulsado de la muestra. Este diamagnetismo perfecto es una propiedad fundamental de cualquier superconductor y recibe el nombre de efecto Meissner. La ilustración física es que las supercorrientes fluyen en la capa superficial delgada de una muestra y cancelan de manera exacta el campo externo. Como resultado, el campo magnético dentro de un superconductor es cero. En un campo en el que $H > H_c$ la espacialidad homogénea del estado superconductor es inestable y ocurre una transición a un estado normal con resistencia finita. La dependencia de H_c con respecto a la temperatura se describe con la siguiente ecuación:

$$H_c(T) = H_c(0) \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right)$$

Como los valores para elementos de $H(0)$ son casi siempre menores de 10^3 Oe, el campo crítico desaparece mientras la T se acerca a la T_c . Debido a eso un superconductor puede caracterizarse mediante estas dos propiedades: conductividad perfecta y diamagnetismo perfecto.¹

Superconductores orgánicos Surgimiento de los conductores orgánicos

Por otro lado, también se buscó la posibilidad de llegar al estado de superconducción en otro tipo de materiales que no fuesen metales, es decir, compuestos orgánicos. En 1937, London fue el primer investigador que sugirió que los compuestos aromáticos polinucleados en estado cristalino, como el naftaleno y el antraceno, entre otros, bajo el efecto de un campo magnético pueden exhibir superconductividad a través del sistema π -conjugado de los anillos aromáticos.

Aunque los materiales orgánicos se consideraron durante mucho tiempo como aislantes eléctricos, en la década de los cuarenta la conducción en cristales orgánicos empezó a llamar la atención de los científicos. La movilidad de

los electrones y su mecanismo, así como la síntesis de materiales de más alta conductividad, despertaron el interés de varios grupos de investigación. En 1954 se encontró que el complejo de bromo con perileno mostraba un marcado incremento en su conductividad comparado con otros materiales orgánicos previamente estudiados. Esto condujo al desarrollo de materiales orgánicos altamente conductores, tales como los “metales orgánicos”. En las sales de TCNQ (7,7,8,8-Tetraciano-p-quinondimetano) se observó una alta concentración de portadores de carga, los cuales, de acuerdo con los principios de la física del estado sólido, se consideran como un prerequisite para la conducción en metales. Estos compuestos presentan una alta conductividad eléctrica, una energía de activación cercana a cero y un paramagnetismo independiente de la temperatura. Con este descubrimiento, el número de “metales orgánicos” sintetizados creció rápidamente. Entre éstos se encuentran diferentes tipos de sales orgánicas ricas en transferencia de carga, tales como los compuestos intermoleculares estabilizados por transferencia parcial de electrones entre sus constituyentes moleculares. En la figura 2 se observan las estructuras de algunas moléculas, empleadas en la preparación de conductores orgánicos. Entre éstas, el TCNQ es una molécula aceptora mientras que el TTF, el TMTSF y el BEDT-TTF (ET) son moléculas donadoras de electrones.

En 1973, la conductividad eléctrica

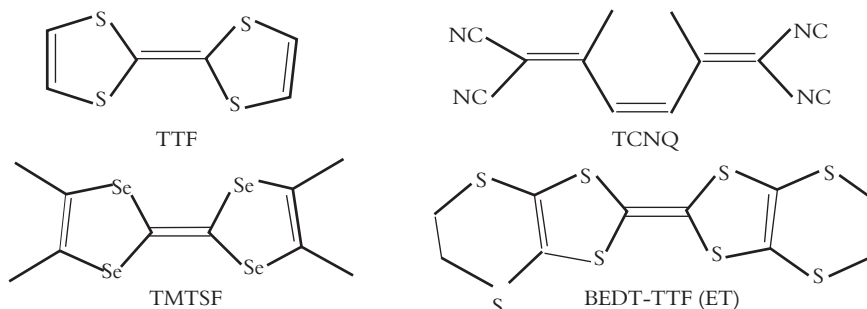


Figura 2. Moléculas orgánicas que presentan conducción eléctrica. Se conocen como “metales orgánicos”: tetratiofulvaleno (TTF), tetracianoquinondimetano (TCNQ), tetrametiltetraselenfulvaleno (TMTSF) y bis-etilenditio-tetratiofulvaleno (BEDT-TTF o ET).

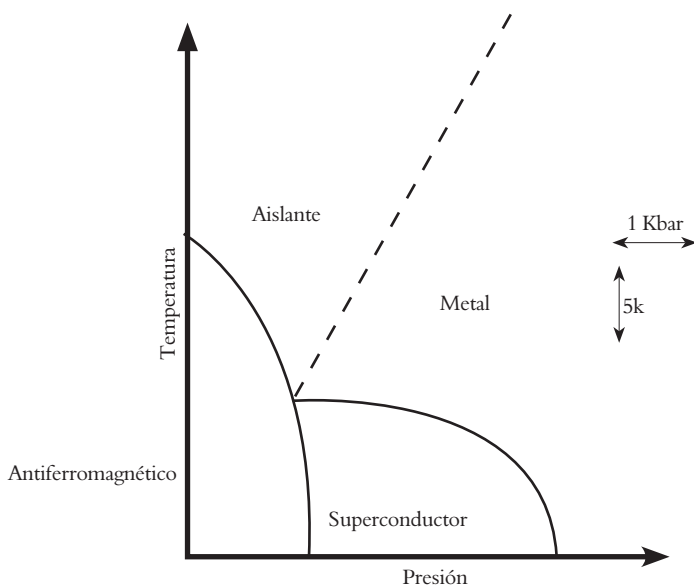


Figura 3. Diagrama de fases de los conductores orgánicos.

extraordinariamente alta encontrada en el complejo tetratiofulvaleno–tetracianoquinodimetano (TTF-TCNQ) aumentó el interés por los conductores orgánicos, no sólo por su enorme conductividad eléctrica a 60 K, que es de 10^4 Scm^{-1} , sino también por la posibilidad de una variación en la superconductividad a una temperatura crítica (T_c) alta. Aunque algunos científicos refutaron la interpretación de la variación de la superconductividad, estudios intensivos sobre la muy alta conductividad anisotrópica y la conductividad cuasi unidimensional abrieron la puerta al campo de los conductores dimensionalmente restringidos.

Propiedades generales de los superconductores orgánicos

Los superconductores orgánicos generalmente están constituidos por sales de moléculas orgánicas insaturadas planas, en algunos casos aromáticas. Éstas forman apilamientos verticales, colocándose una sobre otra, donde existe un traslape de los orbitales π de los dobles enlaces o de los anillos aromáticos (cuando los hay). Debido a este arreglo y a la naturaleza de los orbitales involucrados en el movimiento de los electrones, dichas sales muestran una gran anisotropía en propiedades como conductividad eléctrica y susceptibilidad

magnética. Hay que recordar que la anisotropía se define como la característica que presentan algunas moléculas que muestran variaciones en algunas de sus propiedades según el eje direccional en el que se midan, este fenómeno es producto del ordenamiento particular de los átomos en la red cristalina.

Los superconductores orgánicos están constituidos por sales de moléculas orgánicas insaturadas planas

Debido a esta anisotropía, los conductores orgánicos tienen un comportamiento asociado con su dimensionalidad bien definida y generalmente cuando se enfrían se comportan como aislantes. Al aplicar suficiente presión a estos materiales, a la temperatura a la cual ocurre la transición metal–aislante, la fase aislante se suprime por completo y se observa una fase superconductor.

En la figura 3 se aprecian las diferentes fases de los conductores orgánicos. A temperaturas y presiones bajas se observa un estado antiferromagnético aislante, mientras que a presiones significativamente elevadas se observa un estado superconductor; a valores de presión

extremadamente altos se aprecia un estado de conducción normal.

Los superconductores orgánicos, a excepción de los fulerenos, son por lo regular cristales compuestos por una molécula con carácter electro–donador, como el TMTSF o el BEDT–TTF y un contraión inorgánico. Existen tres métodos para sintetizar estos cristales: electrocristalización, reacción directa de las moléculas donadoras con el anión y precipitación de mezclas de las moléculas donadoras con otros aniones, o bien el anión con una molécula donadora diferente, de manera tal que se forme el cristal deseado. El método más práctico es la electrocristalización, que permite tener un control más preciso sobre el crecimiento del cristal y es casi siempre el más rápido.

Ondas de densidad de carga⁵

Existen estructuras electrónicas moduladas que corresponden a una modulación de la densidad electrónica y reciben el nombre de onda de densidad de carga. Ya que ésta se acompaña de una modulación de la red, a través del acoplamiento electrón–fonón, la onda de la densidad de carga se considera como un modo colectivo de acoplamiento de los sistemas electrón y la red.

Existen dos tipos de onda de la densidad de carga: la primera es la onda de ordenamiento de los enlaces, en la cual la densidad de carga es espacialmente modulada de acuerdo con la distribución de enlace de los electrones. La segunda es la onda de ordenamiento de la carga, que se encuentra en las sales de transferencia de carga unidimensionales, donde la densidad de la carga se determina por la distribución de los electrones de conducción. La forma como ocurre este fenómeno se puede explicar

con el descubrimiento de la conductividad en el complejo TTF-TCNQ. Esta sal de transferencia de carga consiste de arreglos en columnas de TTF y TCNQ. En promedio, una carga de $0.59(e)$ se transfiere de cada molécula de TTF a cada molécula de TCNQ, por lo tanto la columna de TTF es conductora de cargas positivas, mientras que la columna de TCNQ conduce electrones. La conductividad muestra que el complejo de transferencia de carga TTF-TCNQ tiene un comportamiento metálico por debajo de 60 K y uno aislante por debajo del punto de transición de fase a 52 K.

Con toda esta información se concluye que en el estado metálico las ondas de densidad de carga son las que contribuyen a la conducción eléctrica tan bien como los electrones sencillos de acuerdo con los siguientes hechos: cuando se asume que los electrones desapareados son los que dominan la conductividad, éstos deben moverse con una trayectoria relativamente libre, comparada con el espaciamiento que hay en la red a lo largo del eje que presenta la conductividad más alta, mientras que en la dirección perpendicular sólo deben dar pequeños saltos.

Desarrollo de los superconductores orgánicos

La búsqueda de un superconductor con alta temperatura crítica (T_c) ha sido una de las metas principales en las investigaciones sobre conductores orgánicos. Little⁸ fue uno de los pioneros que comenzó esta búsqueda, siguiendo los pasos de Bardeen, Cooper y Schriffer (BCS), cuya teoría de la superconductividad se basaba en el movimiento coherente de un par de electrones con una interacción atractiva mediada con un fonón. Little indagó un poco más y

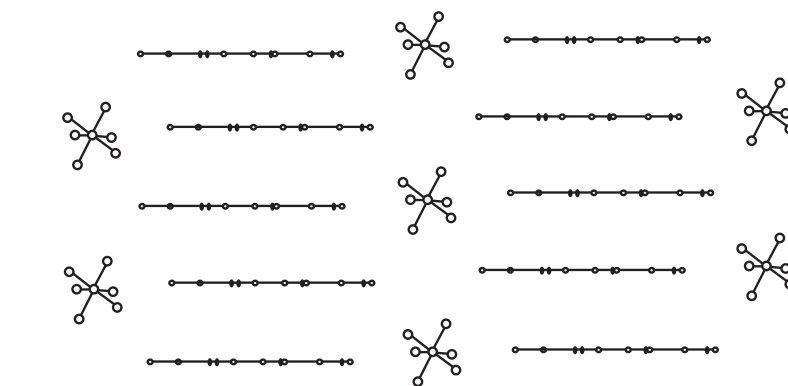


Figura 5. Vista lateral de los apilamientos en un cristal de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$.

propuso el mecanismo del par electrónico para describir el movimiento de los electrones a lo largo de un polímero orgánico con cadenas laterales altamente polarizables. Además, sugirió un diseño para promover una alta polarizabilidad de los sustituyentes unidos a los polímeros conductores. A continuación se ofrecen tres ejemplos de moléculas orgánicas que presentan el estado de superconducción y se mencionan sus características más importantes.

Ejemplos de moléculas orgánicas que presentan superconducción

Sales de TMTSF.^{3,4} Uno de los primeros superconductores orgánicos fue el $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ (bistetrametil-tetrase-lenfulvaleno-hexafluorofosfato), reportado en 1979 y cuya estructura se ilustra en la figura 4.

Al reemplazar el contraión PF_6^- por otros aniones tales como AsF_6^- , SbF_6^- , BF_4^- , SCN^- , NO_3^- , ClO_4^- , etc., se descubrió una nueva serie de superconductores orgánicos (véase la tabla 2). En estas especies $(\text{TMTSF})_2\text{X}$, X representa un contraión de los mencionados anteriormente y las moléculas de TMTSF están apiladas y forman

columnas a lo largo de las cuales ocurre el fenómeno de conductividad. Una de las características más importantes de estos compuestos es que las sales de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ y todas las sales análogas poseen conductividades elevadas del orden de 10^5 Scm^{-1} cuando se encuentran por debajo de una temperatura de 15 K a 10 kbar de presión hidrostática. Una ligera dimerización de las moléculas de TMTSF se observa a temperatura ambiente, pero a diferencia de los análogos isomorfos de azufre $(\text{TMTSF})_2\text{X}$, éstos parecen no presentar ninguna influencia en las propiedades electrónicas, como se puede inferir por la alta conductividad a bajas temperaturas. Cabe señalar que la transferencia de carga en el sistema de una cadena de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ está determinada por la estequiometría 1:2, considerando la enorme afinidad electrónica del anión PF_6^- ; en contraste con la que presentan materiales análogos con una estequiometría 1:1, como el complejo TTF-TCNQ. En éste, la transferencia de carga puede cambiar en los sustituyentes de las moléculas y el porcentaje de dopado óptimo oscila alrededor de 60%.

Además, cabe mencionar que es indispensable un acoplamiento transversal considerable entre las columnas, primero porque esto favorece una buena conductividad metálica a bajas temperaturas y segundo, porque impide la aparición de una fase aislante.

Sales de ET (BEDT-TTF)⁵. El segundo tipo de materiales orgánicos que presentan superconductividad son

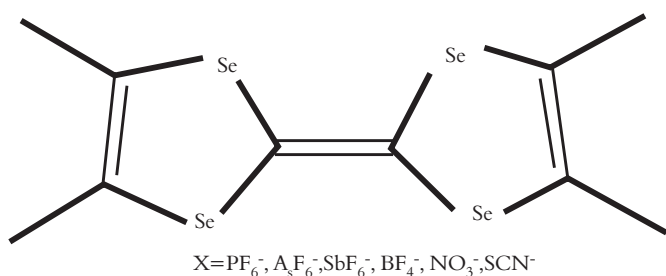


Figura 4. Estructura del primer superconductor orgánico $(\text{TMTSF})_2\text{X}$, sintetizado por el grupo de K. Bechgaard en 1979.

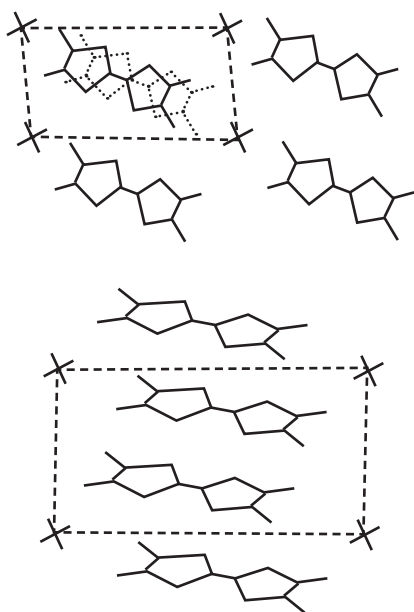


Figura 6. Vista de un cristal de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ en los ejes a y b.

las sales de BEDT-TTF (bis-etilenditio-tetratiofulvaleno), también abreviado como ET. El primer superconductor consistente derivado de esta molécula fue el $(\text{ET})_4(\text{ReO}_4)_2$. Estos compuestos presentan características diferentes de la primera generación de superconductores, $(\text{TMTSF})_2\text{X}$, ya que, a diferencia de la molécula de TMTSF, que forma estructuras cristalinas isomorfas con diferentes grupos sustituyentes X, la molécula de ET forma diferentes tipos de complejos superconductores de composición variable, cuya estructura cristalina esta representada por la fórmula $(\text{ET})_m\text{X}_n$. Sin embargo, en la mayoría de estos superconductores predomina la estequiometría 2:1, es decir, $(\text{ET})_2\text{X}$, aunque sus estructuras cristalinas son muy diversas.

Entre las sales de ET, la mayoría son conductoras en una sola dimensión, pero gran parte de ellas presenta carácter no metálico a temperatura ambiente. Las sales que exhiben comportamiento metálico a bajas temperaturas son en su mayoría conductores eléctricos en dos dimensiones. Entre ellas, un cristal de $(\text{ET})_2\text{I}_3$ llamado tipo β muestra superconductividad a presión atmosférica;

inclusive se encontró que al aplicar presiones moderadas del orden de 1 kbar a este complejo, la temperatura crítica aumentaba hasta $T_c = 8$ K.

Transferencia de carga en las sales de ET

Para un sistema conductor casi unidimensional, tal como el de las sales de $(\text{TMTSF})_2\text{X}$, se puede alcanzar la unidimensionalidad total al promover interacciones laterales entre columnas lineales de TMTSF vecinas. Esto se logra al aplicar presión para comprimir las moléculas y lograr un mayor contacto entre ellas. También se puede incrementar el número de átomos adyacentes, los cuales serán una fuente adicional de electrones π en el plano de la molécula, por lo que el traslape lateral entre moléculas adyacentes aumenta considerablemente.

volucrados, ya que el azufre pertenece al tercer nivel de la tabla periódica.

Sales de BET-TTF. ⁶ La razón por la cual los derivados de TTF se usan ampliamente como constructores de bloques de moléculas conductoras y magnéticas reside en sus características estructurales y electrónicas. Por eso, los TTF son buenos donadores de electrones que forman especies tipo lámina abierta, estables al transferir un electrón π del nivel HOMO. Por otro lado, estas moléculas tienen una forma plana que promueve el apilamiento como consecuencia del traslape intermolecular de los orbitales π . Dependiendo del empaque de las moléculas en estado sólido, la interacción electrónica intermolecular varía y, como consecuencia, el volumen electrónico y las propiedades magnéticas del sólido molecular pueden modificarse. Además, a través de diferentes rutas

Es importante diseñar y sintetizar moléculas π donadoras cíclicas planas

Para el caso de las sales de ET, la molécula se forma al añadir anillos que contengan átomos de azufre (S) en los extremos de la molécula de TTF, con el fin de preparar sales con un alto carácter de transferencia de carga y un elevado nivel de conductividad metálica; este catión radical se considera una molécula más donadora que el mismo TMTSF. Esto se debe a que el ET presenta un potencial de ionización menor y una mayor polarizabilidad, debido al aumento del tamaño de los orbitales moleculares in-

sintéticas es posible introducir un gran número de sustituyentes en las posiciones 2, 3, 6 y 7 de la unidad de TTF, para modificar no sólo las características electrónicas sino también las supramoleculares de los derivados de éste. Uno de estos derivados es el BET-TTF (bis-etilendio-tetratiofulvaleno), que se obtiene al eliminar uno de los átomos de azufre de los anillos fusionados de seis miembros, como se puede observar en la figura 7.

En el BET-TTF los grupos etileno

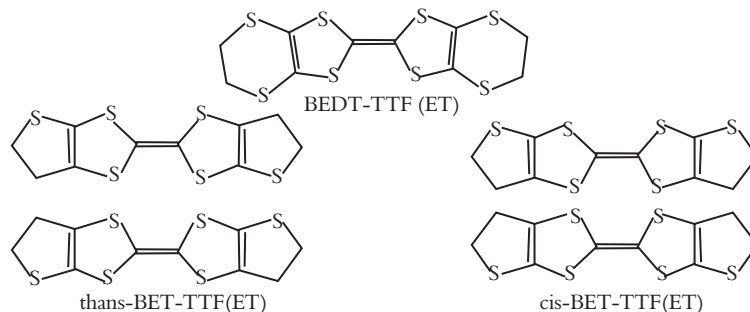


Figura 7. Estructuras moleculares de las sales de transferencia de carga basadas en TTF y los grupos sustituyentes etilendio.

y uno de los átomos de azufre permanecen en la misma posición que en el caso del BEDT-TTF. No obstante, los anillos de cinco miembros en la sal BET-TTF son mucho más rígidos que los anillos de seis miembros de la sal precursora y el isomerismo conformacional debido a los grupos etileno no es posible. Como se puede apreciar en la figura 7, la sal BET-TTF presenta dos isómeros estructurales: los isómeros *cis* y *trans*.

Sales de (BDY)⁺X⁻.⁷ Esta serie de compuestos orgánicos, que posee superconductividad, se desarrolló en la era post-TTF y recibe el nombre de sales de 1,3-ditiol-2-ilideno.

Los estudios realizados con este tipo de sales demostraron que esta unidad por sí misma es un sistema π suficientemente conjugado para formar sales de transferencia de carga, que exhiben conductividad metálica e incluso superconductividad.

Esta observación, junto con el descubrimiento de que los donadores fusionados DHTTF comprimen dos unidades de DT (véase figura 9) y producen sales metálicas estables con varios aniones, promovió el desarrollo de una nueva serie de moléculas donadoras que contienen dos unidades DT totalmente distintas de los donadores TTF. Con este fin, los trabajos enfocados a la síntesis de esta serie de compuestos orgánicos se han dirigido a sintetizar sistemas π -conjugados, en los cuales la unión de dos unidades DT es diferente de la de sus análogos que contienen unidades TTF. Entre los principales candidatos se encuentra la serie BDY, que incluye a los donadores simétricos BDH-TTP: 2,5-bis(1,3-ditiolan-2-ilideno)-1,3,4,6-tetratiopentaleno, BDA-TTP: 2,5-bis(1,3-ditian-2-ilideno)-1,3,4,6-tetratiopentaleno (figura 9) y a los donadores asimétricos: DHDA-TTP: 2-(1,3-ditiolan-2-ilideno)-5-(1,3-ditian-2-ilideno)-1,3,4,6-tetratiopentaleno y DHDE-TTP: 2-(1,3-ditiolan-2-ilideno)-5-(1,3-ditiefan-2-ilideno)-1,3,4,6-tetratiopentaleno, cuya estructura no se muestra ni se discute en este artículo.

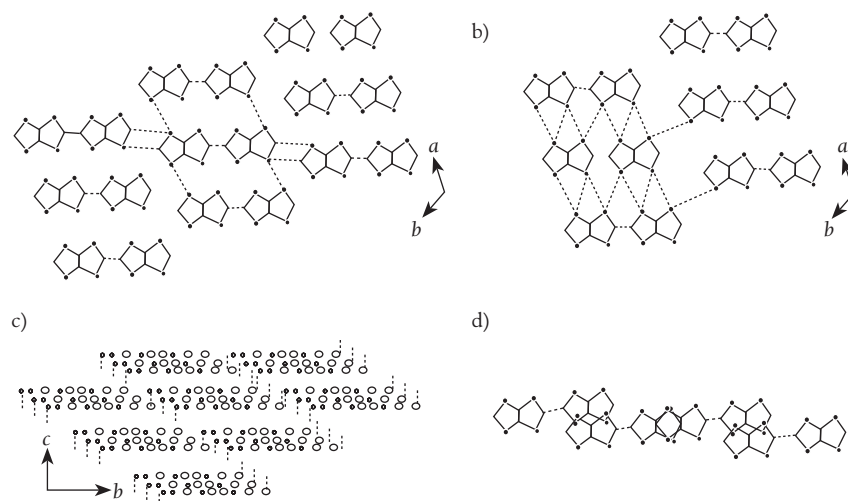


Figura 8. Estructura cristalina del BET-TTF: a) vista proyectada a lo largo de la dirección perpendicular al plano molecular BET-TTF, que muestra todas las interacciones C-H...S de una molécula en el plano ab; b) la misma proyección muestra las interacciones S...S entre moléculas; c) proyección del apilamiento de las láminas, y d) arreglos superpuestos de las moléculas.

Conductores del tipo BDH-TTP

Las diferentes conductividades de los complejos de transferencia de carga y sales basadas en BDH-TTP se muestran en la tabla 2.

El compuesto BDH-TTP reacciona con el TCNQ y su análogo tetrafluorado (TCNQF₄) a temperatura ambiente para formar complejos de transferencia de carga, pero sus conductividades son bajas. Por el contrario, los aniones lineales tetraédricos y octaédricos muestran el comportamiento típico de las sales metálicas estables, con valores de temperaturas críticas de conducción extremadamente bajos.

Conductores del tipo BDA-TTP

Los valores de conductividad de los complejos de transferencia de carga derivados del BDA-TTP aparecen en la tabla 3. A diferencia de la forma-

ción de un complejo del TCNQ con el BDH-TTP a temperatura ambiente, el compuesto BDA-TTP no produce un complejo de transferencia de carga cristalino a temperatura ambiente con el TCNQ, debido probablemente a su alto potencial de oxidación comparado con el del BDH-TTP.

Conclusiones

Es importante diseñar y sintetizar moléculas π -donadoras cíclicas planas que puedan generar interacciones intermoleculares con distancias pequeñas entre los planos. La mayoría de las moléculas donadoras, que poseen heteroátomos como el azufre (S), son fáciles de oxidar y por lo tanto apropiadas para preparar materiales funcionales moleculares. Es necesario considerar la estequiometría entre las moléculas donadoras y acep-

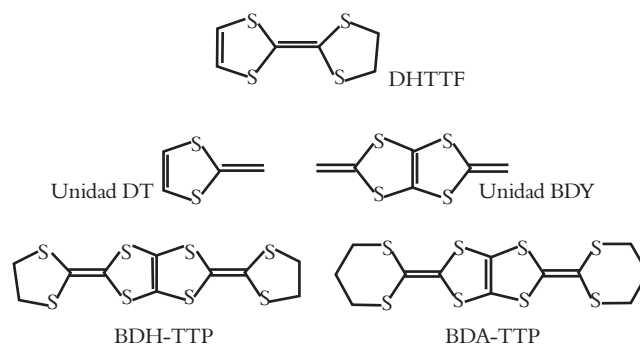


Figura 9. Estructuras moleculares de las sales de transferencia de carga basadas en la unidad TTF y los grupos BDH-TTP y BDA-TTP.

Tabla 2. Comportamiento conductor de los compuestos de transferencia de carga basados en la molécula BDH-TTP

Molécula aceptora	Relación estequiométrica donador : aceptor	Conductividad σ (Scm ⁻¹)
TCNQ ⁻	1:1	2×10^{-7} ($E_a = 430$ meV)
TCNQF ₄ ⁻	3:2	5.6×10^{-5} ($E_a = 420$ meV)
Br ⁻	1:0.88	98 [metálico ($R_{min} \approx 150$ K)]
I ₃ ⁻	2:1	230 (metálico > 2.0 K)
AuI ₂ ⁻	2:1	49 (metálico > 2.0 K)
BF ₄ ⁻	2:1	33 (metálico > 2.0 K)
ClO ₄ ⁻	ND	106 (metálico > 2.2 K)
FeCl ₄ ⁻	2:1	39 (metálico > 1.5 K)
PF ₆ ⁻	2:1	102 (metálico > 2.1 K)
AsF ₆ ⁻	2:1	49 (metálico > 2.0 K)

ND. No se determinó porque esta sal podía explotar durante su análisis.

*Valores de conductividad determinados a temperatura ambiente por medio de la técnica de cuatro puntos en un cristal simple.

toras, pues con diferentes arreglos se favorece el fenómeno de la superconductividad. El contraión (especie aniónica) juega un papel muy importante en el apilamiento entre las láminas de moléculas donadoras, pues los estudios realizados demuestran que cuanto más pequeño sea el anión, mejor será el apilamiento y menor será la distancia entre las moléculas cíclicas planas; por lo tanto, el fenómeno de conductividad se verá altamente favorecido.

Bibliografía

- ¹ B. Seeber, *Handbook of applied superconductivity*, Vol. 1: *Fundamental Theory, basic hardware and low Temperature Science and Technology*, Institute of Physics Publishing, Londres, 1998.
- ² D. Jérôme, "Organic conductors: from charge density wave TTF-TCNQ to superconducting (TMTSF)₂PF₆", *Chem. Rev.*, **104** (2004), 5565-5591.
- ³ D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard. "Superconductivity in a synthetic organic conductor

(TMTSF)₂PF₆", *J. Physique Letters*, **41** (1980), L95.

⁴ S.G. Allen, J.C. Bevington, *Comprehensive polymer science. The synthesis, characterization, reactions & applications of polymers*, Vol 2. *Polymer properties*, Pergamon Press, Londres, 1989.

⁵ T. Ishiguro, K. Yamaji. "Organic superconductors", *Springer Series in Solid-State Sciences*, Vol. 88, Berlín, 1998.

⁶ C. Rovira. "(BET-TTF) and related dissymmetrical electron donors", *Chem. Rev.*, **104** (2004), 5289-5317.

⁷ J.I. Yamada, H. Akutsu, H. Nishikawa, K. Kikuchi, "New trends in the synthesis of π -electron donors for molecular conductors and superconductors", *Chem. Rev.*, **104** (2004), 5057-5083.

⁸ Conference Proceedings: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **78**, núm. 1-4 (1982) (Boulder 1981); *J. Physique* **44**, C3-1983 (1983) (Les Arcs 1982); *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 117-121 (1985) (Abano Terme 1984); *Physica*, **143B** (1986) (Yamada 1986); *Synth. Metals*, **17-18** (1987) (Kyoto 1986); *Synth. Metals*, **27** (1989) (Santa Fe 1988).

*riverage@iim.unam.mx

Tabla 3. Conductividades de los complejos de transferencia de carga derivados del BDA-TTP

Molécula aceptora	Relación estequiométrica donador : aceptor	Conductividad σ (Scm ⁻¹)
TCNQ ⁻	2:1	< 10 ⁻⁶
TCNQF ₄ ⁻	1:1	1.2×10^{-5}
I ₃ ⁻	2:1	18 ($E_a = 54$ meV)
BF ₄ ⁻	2:1	19 ($E_a = 25$ meV)
BF ₄ ·H ₂ O ⁻	2:1	3.3
ClO ₄ ⁻	2:1	7.2×10^{-1} ($E_a = 45$ meV)
ClO ₄ ·H ₂ O ⁻	2:1	2.4 ($E_a = 3$ meV)
GaCl ₄ ·PhCl ⁻	3:1	3.3×10^{-3} ($E_a = 150$ meV)
FeCl ₄ ·PhCl ⁻	3:1	2.0×10^{-2} ($E_a = 110$ meV)
ReO ₄ ·PhCl ⁻	3:1	150 ($E_a = 120$ meV)

*Valores de conductividad determinados a temperatura ambiente por medio de la técnica de cuatro puntos en un cristal simple.

Técnicas para recubrir prótesis e implantes

Héctor Hugo Rodríguez,* Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Introducción

El uso de aleaciones metálicas como medios pasivos de sustitución de tejidos óseos, para el reemplazo total de cadera o de rodilla, aún es inevitable. Las aleaciones como el acero 316L y el Ti6Al4V han sido específicamente desarrolladas para su uso en humanos; sin embargo, algunos de los componentes de estas aleaciones, como el Fe y el Co, se consideran esenciales, ya que intervienen en funciones celulares de la sangre y en la síntesis de la vitamina B₁₂ respectivamente; su inconveniente es que el organismo deja de tolerarlos cuando aumentan considerablemente sus cantidades.¹

Actualmente se consideran tres mecanismos que interactúan para provocar la falla de los implantes o prótesis: la transferencia de carga, la corrosión y el crecimiento óseo.²

Cuando se produce la transferencia de carga, el implante se ve sujeto a cargas mecánicas durante diferentes periodos, lo que a la larga puede inducir el desgaste y la falla debido a fatiga. Durante el desgaste se puede generar metalosis en los tejidos adyacentes y los iones de éstos pueden entrar al torrente sanguíneo y llegar hasta órganos importantes. Por otro lado, la intolerancia a los componentes del acero inoxidable (Cr, Ni, Mo) y a las aleaciones de titanio (Al, V) se ha incrementado en la gente joven en los últimos años.²

Además, el medio bioquímico —que está constituido por los componentes de la sangre, el fluido extracelular, las hormonas, las enzimas y otras sustancias—, al estar en contacto con la superficie del implante puede interactuar con éste y generar su corrosión y con ello la migración de los componen-



Carlos Pellicer López, *La tarde en el valle* (detalle), 2003, encáustica sobre madera prensada.

tes de los sustratos metálicos. Los iones de Cl, P y S son los que más dañan los implantes.²

Los cambios de pH del medio bioquímico como respuesta del organismo ante eventos como infecciones (pH>8), heridas (pH≈5.2) y hematomas (pH≈4) también afectan la superficie de los implantes al ser expuestos a medios alcalinos o ácidos según el caso.³

Aunado a lo anterior, las fracturas óseas pueden presentar reabsorción ósea y empeorar cuando se presentan microgrietas producidas al preparar el hueso en donde se fijará el implante o prótesis; cuando este hueso contiene tejido necrosado, crecen dichas microgrietas y se provoca la falta de fijación de dispositivos cuya funcionalidad es permitir la oseoconducción u oseoinducción para remediar la fractura.² Ante esto, el hueso deja de crecer y el exceso de movimiento en la fractura produce que se aumente el esfuerzo mecánico que debe soportar el implante y a largo plazo la prótesis o implante puede fallar.¹

En conjunto, los procesos descritos producen desgaste, fatiga y finalmente la falla del implante o prótesis.

Las cerámicas bioinertes, como la alúmina y la circonita, y las bioactivas, como la wollastonita y la hidroxiapatita, son inmunes al medio bioquímico pero vulnerables a la transferencia de carga. Por el contrario, aleaciones como el acero inoxidable 316L y las de titanio, entre otras, pueden soportar las cargas, pero las afecta el medio bioquímico debido a las propiedades de cada material.

Métodos para recubrir implantes y prótesis

Para lograr implantes o prótesis permanentes que no se vean afectados por la transferencia de cargas y la corrosión, los científicos tratan de desarrollar técnicas mediante las cuales a las aleaciones se les forme un recubrimiento, cuya función sea proteger el implante metálico del medio bioquímico sin que decrezcan sus propiedades mecánicas. Actualmente las técnicas más empleadas para



Carlos Pellicer López, *Cuando septiembre* (detalle), 2003, encáustica sobre madera prensada.

formar recubrimientos de cerámicas sobre aleaciones de uso biomédico son el espreado térmico por plasma, el anodizado y el *sputtering*. La mayoría de estas técnicas y su clasificación se muestran en la figura 1. De acuerdo con el procedimiento utilizado, se pueden clasificar por fase vapor, solución y superficies tratadas.⁴

Para aplicar el recubrimiento por fase de vapor se tiene la PVD (deposición física de vapor) que comprende el *sputtering* y la evaporación por haz de electrones^{1,4} y la CVD (deposición química de vapor) que incluye el plasma CVD⁴ frío y caliente. Para poner el recubrimiento por solución existen las técnicas de deposición electroforética, *sol-gel*¹ y coprecipitación asistida electroquímicamente,⁵ mientras que para hacerlo por superficies tratadas se usan los métodos de láser e implantación iónica.¹ Adicionalmente está el método biomimético. Algunas otras técnicas se encuentran en vías de desarrollo y no se producen a escala industrial.

Para determinar qué técnica es la que debe utilizarse para la formación del recubrimiento, deben considerarse tanto las características mecánicas y físicas del sustrato como las propiedades que se desean del recubrimiento, y con base en eso analizar cómo pueden resultar

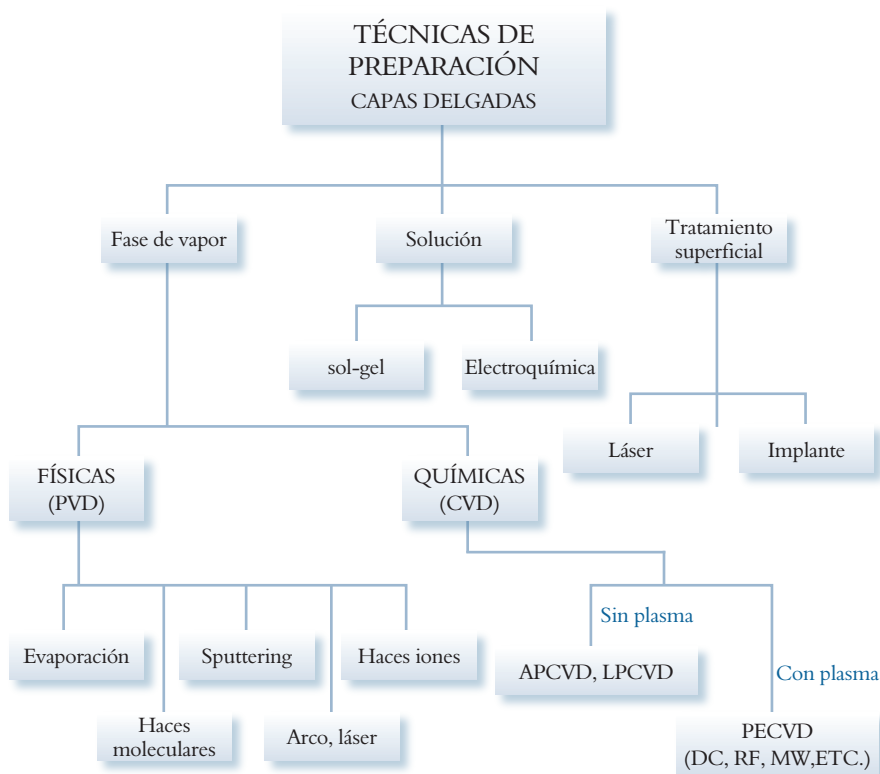


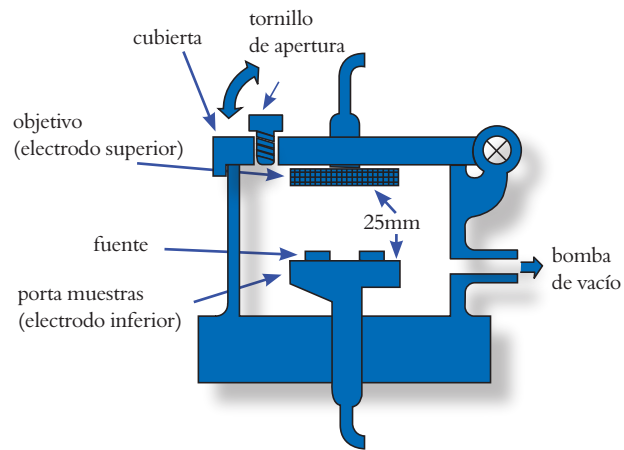
Figura 1. Técnicas para formar recubrimientos sobre sustratos metálicos.

afectadas dichas propiedades durante el proceso de formación del recubrimiento. También debe evaluarse el coeficiente de expansión térmica del sustrato y del material del recubrimiento, ya que sí existe una gran diferencia entre éstos en los procesos de calentamiento y enfriamiento, el recubrimiento puede fracturarse.

Para implantes que requieren capas delgadas de recubrimiento, suele usarse el anodizado y la implantación iónica.³ En el caso de implantes o prótesis de huesos largos o para reemplazo total de cadera y rodilla se prefieren las técnicas de deposición electroforética, el *sputtering* y el esparado térmico.³

En la oxidación anódica,⁶ los implantes se sumergen en una solución electrolítica —el implante funciona

Figura 2. Esquema de un equipo para deposición por *sputtering*.



electrolítica adecuada donde los colores se forman entre 20 y 110 voltios; el tiempo requerido para alcanzar el color o sellado es de uno a tres minutos; d)

se genera una interface sustrato/recubrimiento debido a la inclusión forzada de los iones bombardeados hacia el sustrato.³ Así se logra obtener recubrimientos duros y muy resistentes a la corrosión sin afectar las propiedades del sustrato. La interface generada modifica la red cristalina del sustrato al sellar su superficie y no permite la movilización de iones metálicos por difusión, también limita la movilidad de defectos cristalinos en los planos más densos, por lo que se obtiene un recubrimiento muy duro y resistente al desgaste.³

Cuando se requieren capas compactas y de dimensiones muy restringidas se utiliza el *sputtering* o la ablación con láser (*pulse laser deposition*). En el *sputtering* se crea un plasma en una atmósfera controlada de baja presión que, aunado a un flujo de energía inducido por radiofrecuencia o mediante el magnetrón, desprende partículas de la fuente de recubrimiento que se depositan sobre el sustrato³ como se muestra en la figura 2.

Las técnicas más empleadas para recubrir aleaciones con cerámicas son el esparado térmico por plasma, el anodizado y el *sputtering*

como ánodo—, en dicha solución se coloca un electrodo con carga positiva, se hace pasar una corriente eléctrica a través de éstos y se empieza a formar una capa pasiva en la superficie del implante. En el caso de aleaciones de titanio, se forma la titania (TiO_2), un óxido translúcido que, dependiendo de su espesor, permite ver coloraciones que van desde el azul hasta el rojo metálico en los implantes.⁶

Esta técnica puede tener varias etapas: a) limpieza alcalina ultrasónica: a 60 °C en una lavadora ultrasónica durante cinco minutos para quitar aceites de máquina e impurezas en general; b) limpieza ácida: con agitación permanente en solución ácida 0.4 M HF/ 1 M HNO_3 , también se puede utilizar H_2SO_4 . Esta etapa tiene la finalidad de eliminar impurezas y quitar la capa de óxido pasiva natural de la pieza, ya que puede interferir en el proceso de oxidación anódica; c) anodizado: a 20 o 30 °C en una solución

aclarado: las piezas se sumergen en agua desmineralizada y luego en un aclarado final de agua desionizada.

En cuanto a la implantación iónica, se cuenta con dos métodos, la implantación iónica simple y la asistida, la diferencia entre ambas es la densidad iónica y el voltaje utilizado. En la primera se obtiene una capa menor de 2 μm que no penetra al sustrato metálico, mientras que con la implantación iónica asistida



Carlos Pellicer López, *Verde Hungría* (detalle), 2005, encáustica sobre madera prensada.

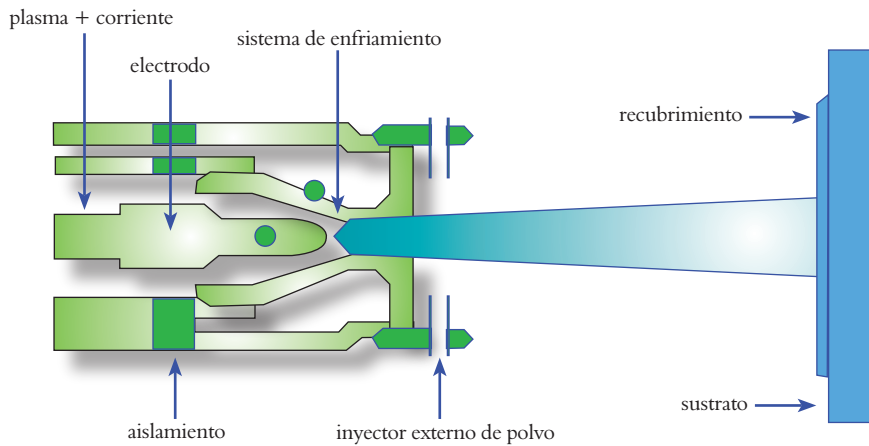


Figura 3. Esquema de la pistola utilizada en APS.

En la ablación con láser, se irradia una fuente del material con el que se desea formar el recubrimiento, para obtener un plasma entre la fuente del material de recubrimiento y el sustrato, lo que permite la formación de una capa del material fuente sobre el sustrato.³

En la formación de recubrimientos de mayor espesor para vástagos de implante de cadera se utilizan las técnicas de deposición electroforética y proyección térmica.

El método de deposición electroforética consiste de una celda donde las partículas que formarán el recubrimiento se mantienen en suspensión en un disolvente que les permite cargarse superficialmente. Se controlan la temperatura, la concentración, el voltaje y el tiempo de deposición. El sustrato funge como un electrodo de carga opuesta al de las partículas a depositar, con una separación mínima se localiza otro electrodo que en general es de platino y que se cargará con una carga eléctrica opuesta a la del sustrato.⁷ Al pasar corriente a través de los electrodos, las partículas cargadas en suspensión emigran hacia el sustrato y se depositan en él. Debido a que no hay reacción química entre las partículas y el sustrato, es necesario mejorar la adherencia mediante un proceso secuencial de sinterizado, que no debe reducir las propiedades mecánicas del sustrato ni las del recubrimiento. Cuando el material depositado posee alta temperatura de fusión, se recomien-

da usar una interface entre el sustrato y el recubrimiento que permita un sinterizado en fase líquida, que mantenga adherido el recubrimiento al sustrato; además, debe considerarse la diferencia entre el coeficiente térmico del sustrato y el material depositado, ya que si existiese gran diferencia, durante el calentamiento o enfriamiento el recubrimiento puede fracturarse.⁷

La co-precipitación asistida electroquímicamente,⁵ al igual que la electroforesis, requiere una celda donde se dejan en suspensión los reactivos que formarán el compuesto que dará origen al recubrimiento cuando éste se precipite en el sustrato.

En la proyección térmica se confiere al material del recubrimiento suficiente energía térmica (obtenida por combus-

tión de gases, arco voltaico o recombinación de gases plasmógenos) como para que se funda o semifunda y se proyecte sobre el sustrato, donde formará recubrimientos compactos.

Existen dos versiones de dicho procedimiento: el APS⁸ (plasma spray atmosférico) y el HVOF⁸ (proyección por oxicomcombustible de alta velocidad). El primero se basa en gases plasmáticos a alta temperatura como fuente de calor para proyección; usa impulsos eléctricos para ionizar los gases y crear un plasma que alcanza temperaturas de hasta 15000 °C y una proyección de partículas de 500 m/s. Estas altas temperaturas pueden provocar en el recubrimiento diferencias de cristalinidad o incluso su degradación, lo que modificaría su reactividad, además de que las altas temperaturas llegan a dañar el sustrato metálico. La figura 3 muestra la pistola utilizada en esta técnica.

El HVOF se considera una proyección "fría", ya que alcanza 900 °C. Las partículas no llegan a fundirse durante la proyección, por lo que no se afecta su cristalinidad; además, la velocidad de proyección de las partículas es de 600 a 800 m/s, lo que permite una estancia en la llama más corta, que no afecta sus propiedades. La figura 4 muestra la pistola que se utiliza en esta técnica.

Una técnica superficial alternativa es la llamada biomimética,⁹ en la cual sustratos de Ti, CoCrMo o TiNi con acabado mate se tratan química y/o tér-

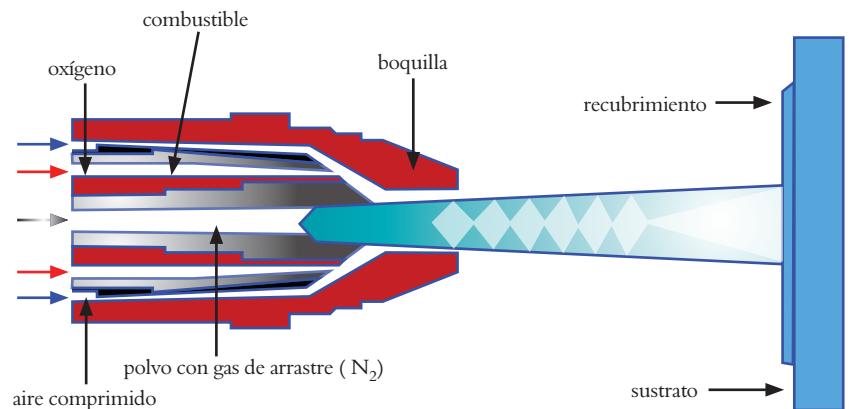


Figura 4. Esquema de la pistola utilizada en HVOF.

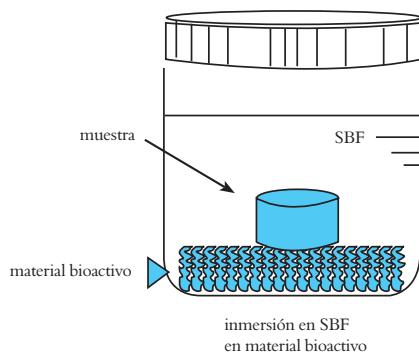


Figura 5. Esquema de la bioactivación de una probeta metálica en una solución SBF con material oseointductor.

micamente. La figura 5 muestra la disposición de las muestras, la fuente del material bioactivo y el contenedor usado en la aplicación con esta técnica.

Las prótesis pueden bioactivarse de modo fijo o en movimiento al hacer transitar una solución fisiológica simulada en el reactor

Para bioactivar los implantes, se sumergen en una solución fisiológica simulada (SBF) con concentración iónica cercana a la del plasma sanguíneo humano. El procedimiento puede ser el siguiente:⁹ a) preparación de los sustratos: la superficie del sustrato se desbasta y se pule con lijas de carburo de silicio de números 120, 320, 500 y 800; b) tratamiento químico: las muestras se sumergen en 50 ml de una solución alcalina de NaOH 5 M a 60 °C durante 24 horas, posteriormente se lavan con agua desionizada y se someten a una etapa de secado a 40 °C durante 24 horas; c) trata-

miento térmico: después del tratamiento químico, se pueden tratar térmicamente a 600 °C durante una hora; d) inmersión en soluciones fisiológicas simuladas. Los sustratos se colocan sobre 1.5 gr de material bioactivo (HA, wollastonita o biovidrio) y se sumergen en 50 ml de la solución simuladora seleccionada (SBF o 1.5 SBF) a 37 °C durante 21 días. La tabla 1 muestra la composición iónica de una solución SBF.⁹

Las piezas pueden bioactivarse de modo fijo o en movimiento al hacer transitar SBF en el recipiente o reactor. La diferencia entre estos métodos es el tiempo de bioactivación, que se acelera en el medio dinámico.

Se recomienda hacer pruebas de resistencia mecánica a los implantes y prótesis, de dureza y de resistencia al corte,

las normas ASTM F-1501 y F-1044 regulan los procedimientos. También se recomiendan pruebas de bioactivación para determinar cualitativamente estos depósitos en la superficie de los recubrimientos; se realiza un microanálisis mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectrometría por dispersión de energía (EDS). La presencia de Ca y P indica que los depósitos pueden ser fosfatos de calcio. Con base en su relación (Ca/P) se determina si es HA (Ca/P = 1.67) o si la apatita formada es similar a la ósea ($1.2 \leq \text{Ca/P} \leq 1.5$). Es necesario realizar análi-



Carlos Pellicer López, *Cuando septiembre* (detalle), 2003, encáustica sobre madera prensada.

sis de difracción de rayos X (DRX) para determinar si el compuesto formado corresponde a la apatita. Con el empleo de MEB se realiza el mapeo y barrido en línea del recubrimiento, para asegurarse de que no hay presencia de iones metálicos en el interior de éste. En general debe confirmarse que las características que posee el recubrimiento son las requeridas para su uso en biomedicina.

Cada una de las técnicas para formar recubrimientos tiene sus ventajas y desventajas tecnológicas y económicas, algunas de ellas se describen en la tabla 2.

La técnica más utilizada es el espreado térmico por plasma pese a que degenera las propiedades cristalinas de la HA y la transforma en otros compuestos de fosfato de calcio.⁸

Las adherencias reportadas ascienden a 40 MPa por recubrimiento anódico de Ti/HA (Masahiko Inagoki, 2005); de 10 a 20 MPa por deposición de HA por plasma (R.Y. Witthead, 1993); de >10 MPa por deposición electroforética de wollastonita: hay un biovidrio sobre Ti6Al4V y acero 316L (H.H.R.S. 2006) y de 9.5 MPa por un proceso biomimético de HA sobre CoCrMo (D.A. Cortés, 2004).

El éxito de un implante o prótesis no sólo depende de su calidad como producto, también se deriva de la experiencia y habilidad del médico así como de la aceptación y empeño del paciente por sanarse.

Tabla 1. Composición química (mM/l) de los iones que componen la solución FFS y el plasma sanguíneo

Fluido	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²	HCO ⁻³	Cl ⁻	HPO ₄ ⁻²	SO ₄ ⁻²
Plasma sanguíneo	142.0	5.0	2.5	1.5	27.0	103.0	1.0	0.5
FFS	142.0	5.0	2.5	1.5	4.2	148.0	1.0	0.5

Tabla 2. Ventajas e inconvenientes de las técnicas usadas para formar recubrimientos en prótesis e implantes

Técnica	Espesor	Ventajas	Inconvenientes
Deposición por <i>sputtering</i> de haz de electrones	0.5–3 μm	Recubrimientos con espesores uniformes Recubrimientos densos	Tiempos largos Recubrimientos amorfos
Ablación láser	0.05–5 μm	Recubrimientos densos y porosos Recubrimientos cristalinos	Técnica en desarrollo
Métodos dinámicos de mezclado	0.05–1.3 μm	Alta adherencia entre el recubrimiento y el sustrato	Técnica en desarrollo Caro Recubrimientos amorfos
Deposición electroforética	0.1–2.0 mm	Recubrimientos con espesores uniformes Velocidad de deposición elevada Recubre diferentes geometrías	Recubrimientos que presentan fisuras Altas temperaturas de sinterización Descomposición HAp
Recubrimientos biomiméticos	<30 μm	Recubrimientos con espesores uniformes Velocidad de deposición elevada Recubre diferentes geometrías	Tiempos largos Control de la solución SBS (pH) y continua regeneración
Prensado isostático en caliente (HIP)	0.2–20 mm	Recubrimientos densos	No recubre diferentes geometrías Temperaturas elevadas Desajuste en expansión térmica Diferencias en las propiedades elásticas Caro
Proyección térmica	50 μm –2mm	Recubre diferentes geometrías Relativamente económico	Temperaturas elevadas Descomposición HAp

Conclusiones

Para mejorar los implantes y prótesis se conjuntan las propiedades de los materiales cerámicos y de las aleaciones metálicas. Las cerámicas se usan como el recubrimiento que estará en contacto con los fluidos fisiológicos corporales y reaccionarán con éstos de manera oseoconductiva y oseoinductiva, mientras que las aleaciones metálicas son las partes recubiertas que dan la fortaleza mecánica necesaria a los dispositivos. Para recubrirlos se emplean varias técnicas en función del espesor y el tipo de recubrimiento requerido,

que pueden consistir en la deposición física y química de vapor, el tratamiento superficial y la aplicación de soluciones. La técnica más utilizada es la de plasma térmico, mientras que la que mayor adherencia reporta es la de oxidación por anodizado.

A pesar de los esfuerzos realizados hasta el momento y de la tecnología desarrollada, aún no se ha logrado una técnica que asegure la adherencia, la resistencia a los fluidos fisiológicos corporales, la resistencia al desgaste y que el implante funcione de manera integral con el cuerpo. Factores como la habili-

dad del cirujano y la actitud del paciente hacia los implantes o prótesis pueden influir sobre la vida útil y la funcionalidad de dichos dispositivos. Es innegable el gran avance alcanzado hasta el momento por la ciencia y la tecnología, sin embargo todavía no se ha podido igualar a la naturaleza.

Bibliografía

- ¹ M.J. Grimm, "Selection of materials for biomedical applications", *Handbook of Materials Selection*, Myer Kutz (ed.), John Wiley & Sons, Nueva York, 2002, pp. 1165-1192.
- ² R.P. Frankental, "Encyclopedia of Materials", *Science and Technology*, **1** (2003), 6776-6781.
- ³ J.B. Park, Y. Kon, *The biomedical engineering handbook*, CRC Press LLC, 2002, pp 1-18.
- ⁴ M. Inagaki, Y. Yokogawa, T. Kameyama, "In vivo apatite formation on surface-modified titanium coatings prepared by reactive plasma spraying", *Key Engineering Materials*, **284** (2005), 255-258.
- ⁵ X. Chenga, M. Filiaggib, S.G. Roscoe, "Electrochemically assisted co-precipitation of protein with calcium phosphate coatings on titanium alloy", *Biomaterials*, **25** (2004), 5395-5403.
- ⁶ J. Apesteguy, G.S. Duffo, "Películas anódicas sobre titanio. Caracterización para su aplicación en implantes oseointegrables", *Jornadas SAM 2000, IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga*, 2000, pp. 759-765.
- ⁷ B. Ferrari, R. Moreno, "Conformado de materiales cerámicos por electroforesis en medios acuosos", *Bol. Soc. Esp. Cerám, Vidrio*, **38** [5] (1998), 369-381.
- ⁸ L. Sun, C. Berndt, K.A. Gross, K. Kucuk, "Material fundamentals and clinical performance of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings: a review", *J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomaterials)* **58** (2001), 570-592.
- ⁹ D.A. Cortés, A. Medina, J.C. Escobedo, S. Escobedo, M.A. López, "Uso de sistemas bioactivos en la formación de apatita en la superficie de aleaciones base cobalto", *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, **43** [5] (2004), 863-868.

*ekkodnam@hotmail.com

Membranas de zeolita para desalación

Cindy Rodríguez, Instituto de Ingeniería, UNAM; Alvaro Sampieri, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM; Iván Martínez, Instituto de Ingeniería, UNAM, y Salvador Alfaro, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, IPN.

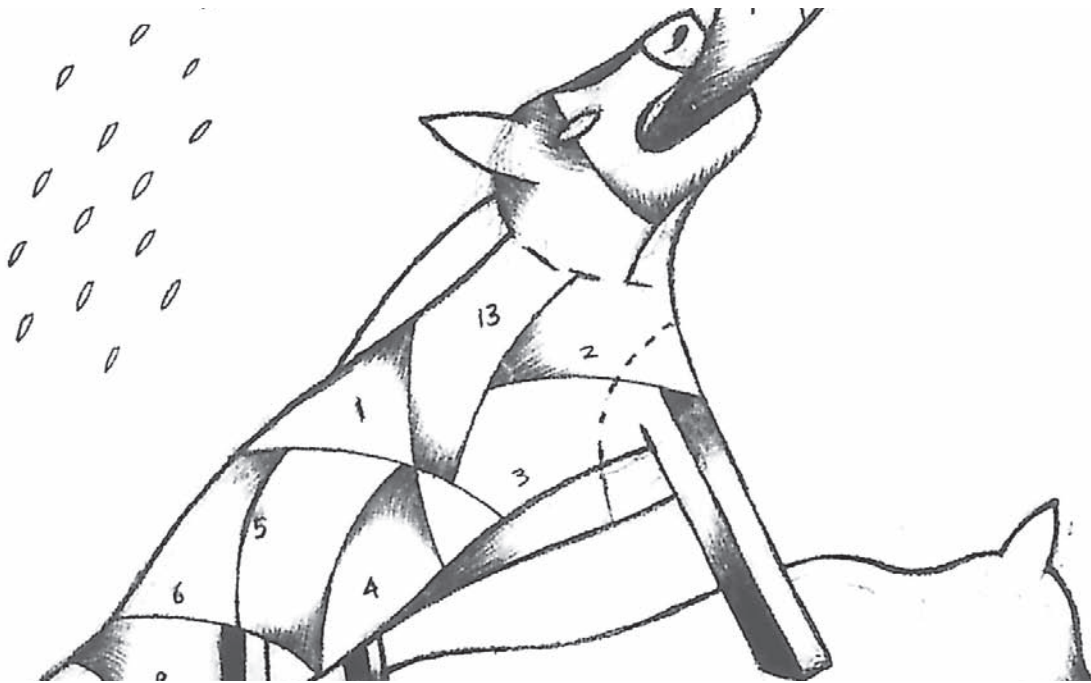
Introducción

La carencia de agua se ha convertido en un problema muy grave en el ámbito mundial, debido principalmente al gran crecimiento demográfico, industrial y agrícola, al mal uso del agua y a los cambios climáticos. El carácter de la “crisis del agua” que enfrentamos los seres humanos es esencialmente moral y político, y asume expresiones concretas en la destrucción ecológica, el atraso en el desarrollo de la infraestructura básica, la corrupción y la debilidad institucionales, la exclusión social, la enfermedad y la muerte causadas por la falta de servicios de agua esenciales.

El futuro en México no es muy alentador; de acuerdo con las estadísticas, la demanda de agua se incrementa día a día. Por otro lado, se utiliza muy poca agua para el consumo

humano, ya que 97% del agua está en los mares, 2% es hielo localizado principalmente en los polos y sólo 1% de toda el agua del planeta es dulce y se encuentra en ríos, lagos y mantos subterráneos. Se estima que en los océanos existen 1.5×10^{21} litros de agua de los cuales 3.5% en peso está constituido por materiales disueltos. La tabla 1 muestra la concentración de siete sustancias que juntas representan más de 99% de los constituyentes disueltos en el agua de los océanos.¹

Para satisfacer las demandas crecientes de agua dulce, especialmente en las áreas desérticas y semidesérticas, se han llevado a cabo numerosas investigaciones con el fin de conseguir métodos eficaces para eliminar las sales del agua de mar; así, una alternativa es el proceso de desalación. En este artículo se presenta una breve revisión de los diferentes pro-



Saúl Kaminer, *Sentido y cantidad* (detalle), 2006, grafito y carbón/papel.

Tabla 1. Composición del agua de mar

Aniones	Peso	Cationes	% Peso
Cloruro (Cl ⁻)	55.29	Sodio (Na ⁺)	30.75
Sulfato (SO ₄ ²⁻)	7.75	Magnesio (Mg ²⁺)	3.70
Bicarbonato (HCO ₃ ⁻)	0.41	Calcio (Ca ²⁺)	1.18
Bromuro (Br ⁻)	0.19	Potasio (K ⁺)	1.14
Flúor (F ⁻)	0.0037	Estroncio (Sr ²⁺)	0.022
Molécula no disociada		Ácido bórico (H ₃ BO ₃)	0.076

cesos de desalación, enfocándose en el proceso de ósmosis inversa, que es una buena alternativa en la desalación del agua de mar. Asimismo, se enfatizará la importancia que tienen las membranas semipermeables en dicho proceso y cómo las zeolitas son una excelente opción en la tecnología de membranas para desalación.

La desalación consiste en separar el agua salina para que pase de un estado con alta concentración de sales a otro de baja

Proceso de desalación

El proceso de desalación implica, básicamente, separar el agua salina de tal forma que pase de un estado con alta concentración de sales a otro de baja concentración (agua producto), que luego se trata para convertirla en agua potable. La instalación de una planta desaladora requiere energía para funcionar, que se aplica de formas diferentes en función de la tecnología utilizada. Principalmente existen dos tipos de procesos que se llevan a cabo en las plantas desaladoras: en primer lugar están los procesos térmicos, que incluyen la destilación y la congelación,¹ en segundo, los procesos con membranas, como la ósmosis inversa y la electrodiálisis.²

Destilación

El proceso de destilación imita el ciclo natural del agua y consiste en calentar

el agua salada hasta producir un vapor que posteriormente se condensa y forma el agua producto. En este proceso es necesario calentar el agua hasta alcanzar su punto de ebullición de la forma más económica posible, lo que se consigue al controlar dicho punto de ebullición mediante la reducción sucesiva de la presión de trabajo existente en el recipiente

donde se calienta el agua. Por un lado, este control hace posible la evaporación múltiple y, por otro, inhibe las incrustaciones en los intercambiadores de calor. Este procedimiento de desalación se puede llevar a cabo de tres maneras: la destilación de efectos múltiples (MED, *multiple effect distillation*), la destilación flash de etapas múltiples (MSF, *multiple stage flash*) y la compresión mecánica o térmica de vapor (MVC, *mechanical vapor compression* y TVC, *thermal vapor compression*).

Congelación

Este método se basa en el hecho de que cuando se congela una disolución acuosa, en este caso agua de mar, el sólido que se separa de la disolución es agua casi pura. Así, los cristales de hielo obtenidos del agua de mar congelada en las plantas de desalación podrían decantarse

y derretirse para producir agua dulce.

La desalación por congelación se ha desarrollado durante muchos años, pero el precio comercial no es accesible. Las principales desventajas de la congelación se relacionan con el lento crecimiento de los cristales de hielo y con la eliminación de los cristales de los depósitos salinos.

Tanto la destilación como la congelación implican cambios de fase del agua líquida (vapor o sólido) que requieren energía, de forma que el costo para producir agua dulce se eleva notablemente.

Electrodiálisis

A diferencia de los procesos térmicos, la electrodiálisis emplea membranas semipermeables sin cambios de fase.

Es importante que se comprenda bien lo que es una membrana para desalación. Una membrana es un material parecido a una hoja delgada que forma una barrera física entre dos fluidos, al mismo tiempo que guarda cierto grado de comunicación entre ellos. La característica crucial en una membrana es su permeabilidad selectiva a ciertas especies iónicas.

Ahora bien, el proceso de electrodiálisis se introdujo en los años sesenta para el tratamiento exclusivo de agua salobre (aquella cuya proporción de sales la hace impropia para la bebida y otros usos).

En este proceso las sales disueltas en una solución tienen cargas eléctricas neutralizadas; cuando se induce una diferencia de potencial en la solución mediante dos electrodos, los iones tienden a migrar hacia el electrodo de carga opuesta (figura 1).

Al interponer dentro de esta solución y de forma alternada pares de membranas aniónicas-catiónicas, es decir, cargadas negativa-positivamente, éstas permiten de forma selectiva únicamente el paso de los aniones-cationes a través de ellas, con lo que se produce la división de la alimentación en dos flujos que contienen dos soluciones, una diluida (agua reducida en iones) y la otra concentrada (agua concentrada en iones).

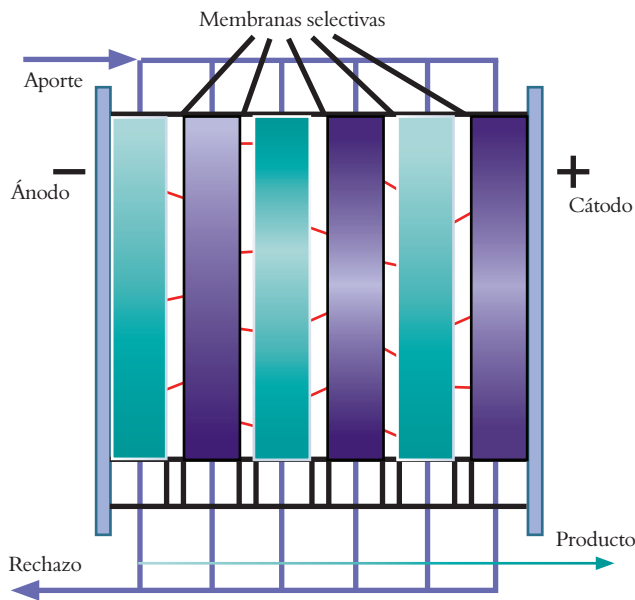


Figura 1. Proceso de la electrodiálisis.

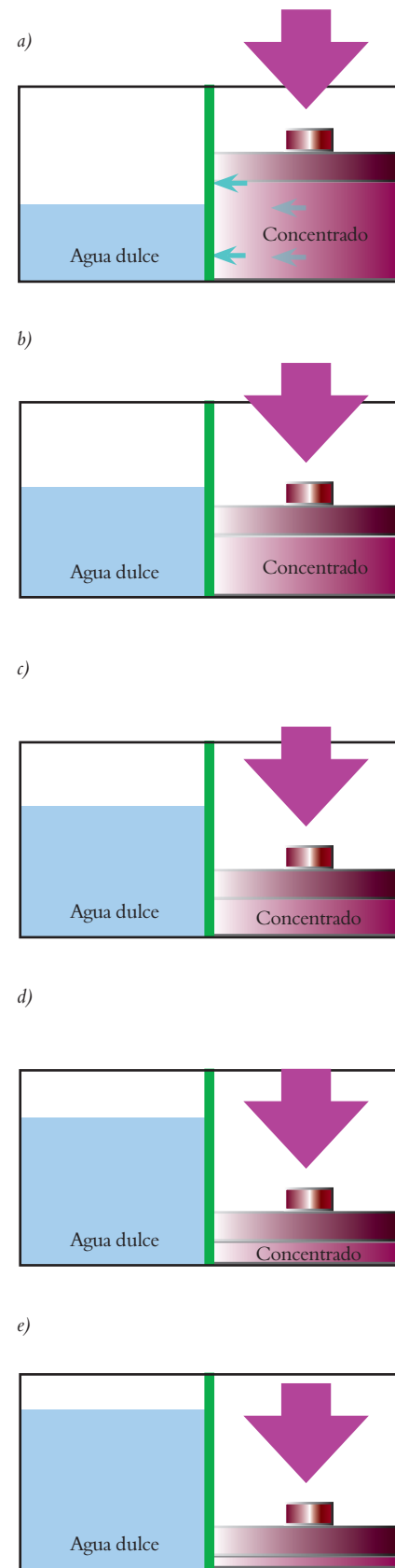


Figura 2: Proceso de ósmosis inversa.

Ósmosis inversa

Este proceso se ha convertido en la alternativa más popular debido a su alto rendimiento y bajo costo, ya que requiere un mínimo de energía.² La ósmosis es el fenómeno natural en el cual el agua pasa a través de una membrana semipermeable, desde una solución menos concentrada en soluto a una más concentrada, con el propósito de igualar las concentraciones. En el caso de la ósmosis inversa es necesario inducir cierta presión al agua para hacerla pasar a través de la membrana, desde una solución más concentrada a una menos concentrada.³ Esta presión debe ser superior a la osmótica, que es la presión necesaria para mantener la misma concentración en cada lado de la membrana.

En la figura 2 se muestra de manera gráfica la explicación del proceso de ósmosis inversa para la desalación del agua de mar.

Un sistema de ósmosis inversa está compuesto básicamente por: pretratamiento, bombeo de alta presión, bastidores de membranas, recuperador de energía y postratamiento.

El pretratamiento consiste en la eliminación de los gases y de los sólidos suspendidos en el agua de alimentación por filtración, además de una dosifica-

ción química como en el caso de los ácidos y de los antiincrustantes para inhibir la precipitación de sales en la superficie de la membrana y así evitar la obstrucción de los poros de la misma. Por último, se ajusta el pH en función de las características fisicoquímicas de la membrana.

El bombeo proporciona la presión necesaria para hacer posible el paso del agua a través de los bastidores de membranas; el intervalo de presiones habitual para aguas salobres oscila entre 15 y 27 bares, y para aguas marinas entre 55 y 70 bares.

El postratamiento consiste en el reajuste del pH del agua producto y la dosificación química necesaria para poder potabilizarla y, posteriormente distribuirla para el consumo humano.

Membranas para desalación

Uno de los avances más importantes en el tratamiento del agua por ósmosis inversa es el empleo de nuevas membranas. Cada vez son más finas, por lo que el agua las atraviesa más rápidamente y con menor consumo de energía. Hoy se fabrican membranas con espesores de sólo unas decenas de nanómetros, reforzadas con una lámina porosa para que no se deterioren.^{2,3}

Como se dijo antes, las membranas deben poseer una permeabilidad selectiva a ciertas especies iónicas. En el proceso de desalación, dichas membranas deben ser impermeables para las sales y permeables para el agua. Según su composición, las membranas se pueden clasificar en orgánicas e inorgánicas.³

Membranas orgánicas. Las membranas orgánicas de celulosa y de poliamidas son las de mayor uso en la desalación.^{3,4} Las membranas de celulosa tienen una alta permeabilidad, son hidrofílicas y pueden presentar un rechazo de sales de hasta 99%. Además presentan otras ventajas, como su baja tendencia al ensuciamiento, la alta resistencia al cloro y el bajo costo. En algunos casos incluso pueden eliminarse pequeñas cantidades de sílice contenidas en el agua.

Sin embargo, las membranas de celulosa presentan muchos inconvenientes durante el proceso de desalación, como su tendencia a la compactación y a la pérdida de flujo de permeado. Además, son susceptibles a la degradación química, es decir al cambio de pH, que en operación continua debe estar comprendido entre 4 y 7. También resultan térmicamente afectadas, ya que su límite de temperatura de trabajo es de sólo 35 °C. Estas membranas pueden asimismo ser atacadas biológicamente por las bacterias presentes en el agua. Otra desventaja es que el agua de alimentación debe estar libre de oxidantes fuertes: H₂O₂, O₃, KMnO₄, Na₂SO₄, CH₃CO₃H. Por si fuera poco, el contenido necesario de cloro no debe ser superior a 1 mg/L.⁴

Las membranas de poliamidas aromáticas tienen mejor estabilidad química, ya que soportan un intervalo de pH mayor (entre 2 y 10) que las de celulosa. Su estabilidad térmica es ligeramente superior (hasta 40 °C) y son más resistentes al ataque de bacterias.

Las principales desventajas de este tipo de membranas son que no pueden biodegradarse y, al igual que las anteriores, son muy sensibles a oxidantes fuertes. Además, con el tiempo de operación se incrementa el paso de sales y disminuye la calidad del agua producto. También son muy susceptibles a la li-

beración del cloro, por lo que pueden degradarse fácilmente.

Membranas inorgánicas. Las membranas inorgánicas son materiales porosos, químicamente estables, que soportan altas temperaturas y cuya compresibilidad es mínima, por lo que no hay deformación de la estructura porosa del material.³

con diferentes capas y cada capa tiene un tamaño de poro diferente (figura 3). La capa con el menor tamaño de poro está del lado de la alimentación (interior de la membrana) para conseguir una mayor permeoselectividad y los poros grandes están del lado de la permeación (exterior de la membrana). Este tipo de membranas se fabrica con óxidos como

Las membranas, orgánicas o inorgánicas, deben tener una permeabilidad selectiva a ciertas especies iónicas, como las zeolitas

Este tipo de membranas porosas se pueden clasificar, de acuerdo con la IUPAC, como microporosas, mesoporosas y macroporosas (tabla 2) dependiendo del tamaño de los poros, y según la estructura del poro las membranas pueden ser simétricas y asimétricas. Las membranas simétricas tienen poros homogéneos a lo largo de toda la membrana y normalmente se fabrican de vidrio Vycor (SiO₂) o de acero inoxidable con tamaños de poro en el intervalo de meso y macroporos.

Por el contrario, las membranas asimétricas presentan una variación en el tamaño de los poros a lo largo del espesor de la membrana, la disminución del tamaño del poro es gradual y forma poros de forma cónica. En muchos casos estas membranas se fabrican

sílice (SiO₂), alúmina gama (γ -Al₂O₃), alúmina alfa (α -Al₂O₃), zirconia (ZrO₂) o carbón.

Ahora bien, para obtener membranas microporosas selectivas, las zeolitas son una alternativa importante. Las membranas se fabrican mediante el depósito de capas zeolíticas sobre soportes, o bien mediante el relleno de los poros del soporte, para bloquearlos parcialmente.

A continuación nos enfocaremos en las membranas zeolíticas debido a varias e importantes ventajas que se detallarán en los siguientes párrafos.

Las zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos y se ubican dentro de la categoría de materiales microporosos debido a que su tamaño de

Tabla 2. Clasificación, composición y aplicación de las membranas inorgánicas porosas

Tipo	Diámetro de poro (nm)	Aplicaciones	Material de fabricación
Macroporosa	dp > 50	Microfiltración	α -Al ₂ O ₃
Mesoporosa	2 < dp < 50	Ultrafiltración	γ -Al ₂ O ₃ ZrO ₂ SiO ₂ (Vycor)
Microporosa	dp < 2	Nanofiltración Separación de gases Membranas catalíticas	C SiO ₂ Zeolitas
Densa	dp << 1	Separación de gases Membranas catalíticas	Aleaciones de Pd Ag, ZrO ₂

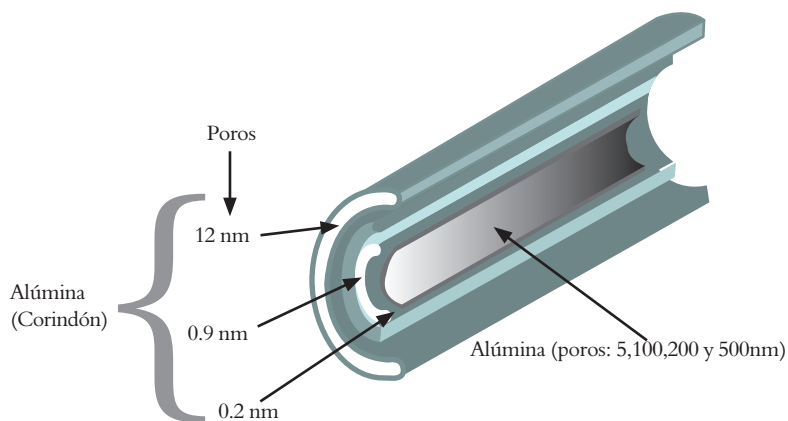


Figura 3. Capas de una membrana asimétrica y tubular de alúmina con sus respectivos tamaños de poros.

poro oscila entre 0.3 y 1.5 nm; además, poseen importantes aplicaciones en catálisis heterogénea y en adsorción de gases y líquidos.⁵

Zeolitas naturales. En México, las zeolitas naturales se encuentran en rocas volcánicas a lo largo de todo el país, notablemente en Agua Prieta, El Cajón, Tetuachi, Arizpe y San Pedro en el estado de Sonora. También se pueden

en una autoclave a presión autógena y a una temperatura de entre 100 y 250 °C. El método más común para preparar zeolitas es la cristalización hidrotérmica, en la que los geles precursores de síntesis contienen una fuente de sílice, una de aluminio, otra alcalina (hidróxidos y/o bases orgánicas) y agua.⁶

Gracias a la variación en las condiciones de síntesis, es posible controlar

En el caso de las zeolitas sintéticas, es posible controlar el tamaño de los poros y modificar el grado de hidratación

encontrar en Oaxaca, San Luis Potosí, Puebla y Guanajuato. De acuerdo con los análisis por difracción de rayos X, estas tobas son abundantes en heulandita, chabasita y clinoptilolita, tres minerales que pertenecen al grupo de las zeolitas. En Tetuachi, en el municipio de Michoacán, afloran riolitas, tobas de lícitas, ignimbrinas, andesitas, conglomerados y basaltos de los periodos Jurásico, Cretácico y Terciario. En ellas se encuentran principalmente zeolitas de tipo clinoptilolita, mordenita y heulandita.

Zeolitas sintéticas. Si bien las zeolitas existen en la naturaleza, también se pueden sintetizar en el laboratorio a partir de una solución *sol-gel*, que se cristaliza

tanto el tamaño de los poros, de las cavidades o ventanas, alterar su composición, como intercambiar cationes o modificar el grado de hidratación. Así, la naturaleza de la zeolita queda determinada por las concentraciones de los reactivos precursores, el pH, el tiempo, la temperatura y la naturaleza de otras sustancias, como agentes estructurantes y/o aditivos funcionales.

Existen muchas familias de zeolitas, pero las más interesantes para la desalación son las de tipo MFI. En este tipo de zeolita los poros se encuentran en forma de canales, cuyo diámetro es menor de 1 nm. Dentro de este tipo se incluye la zeolita ZSM-5, cuya estructura cristalina se detalla en la figura 4.

Desalación a alta temperatura con membranas de zeolita

Como se comentó, una de las principales características de las membranas para desalación del agua de mar a través de la ósmosis inversa es su baja temperatura de operación (35 o 40 °C). Existen zonas marinas cuyas aguas presentan temperaturas superiores a 40 °C; estas regiones de agua de mar caliente son una alternativa para su aprovechamiento en un proceso de desalación, por ejemplo de ósmosis inversa, pero para lograrlo es necesario contar con membranas capaces de soportar temperaturas más altas que las que aguantan las membranas de celulosa y las poliamidas.

Sabemos que en México existe una gran demanda de agua potable, sobre todo en los estados del noroeste del país. En un intento por encontrar la mejor alternativa, se analizaron todas las posibilidades que existen de utilizar las fuentes disponibles de agua de mar. Entre ellas se encontraron pozos de agua caliente, cuya temperatura está comprendida entre 60 y 120 °C, ubicados en lugares como Los Cabos y Bahía Concepción en Baja California Sur, Punta Banda en



Saúl Kaminer, *Sentido y cantidad*, 2006, grafito y carbón/papel.

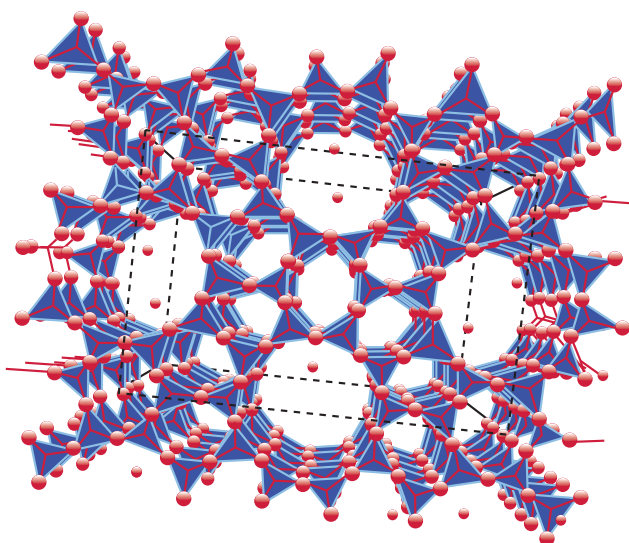


Figura 4: Estructura de la zeolita ZSM-5 (tetraedros azules: Si-O, esferas rojas: oxígenos).

Baja California y Punta Mita en Nayarit. En estas regiones la tasa de crecimiento de la población es grande, de tal forma que los requerimientos de agua potable van en aumento, por lo que es necesario utilizar todas las fuentes de agua disponibles.

En comparación con las membranas de celulosa y poliamida, las membranas inorgánicas, específicamente las de zeolitas, son una alternativa para desalar agua de mar a temperaturas superiores a 35 o 40 °C.

Además de la resistencia a la temperatura, las zeolitas presentan otras ventajas para su uso como membranas. En efecto, las zeolitas, debido a sus microporos, son permeables y presentan una buena capacidad de intercambio iónico, que es una característica fundamental para la retención de sales. Debido a su

buena resistencia a los ambientes corrosivos, a las variaciones de presión y a la degradación microbiológica, las zeolitas son mucho mejores que las membranas de celulosa y poliamida.

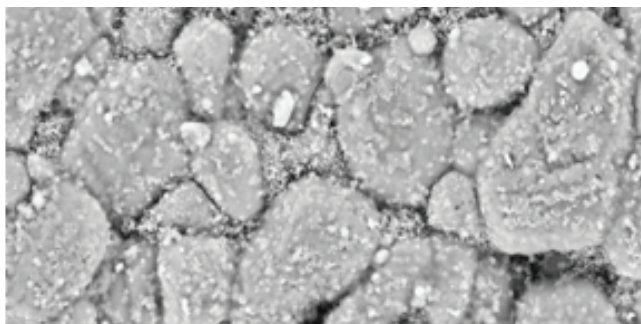
A pesar de las múltiples ventajas que tienen las zeolitas para su empleo como membranas en la desalación del agua de mar, es necesario tomar ciertas medidas en su preparación y su aplicación.⁷ Por ejemplo, hay que preparar membranas microporosas a gran escala con un mínimo de defectos e impurezas, así como encontrar las condiciones de presión adecuadas de ósmosis inversa a fin de obtener una buena selectividad durante el proceso.⁸

Una membrana de zeolita

La silicalita es una zeolita sintética hidrofóbica (repele el agua) y organofílica

(retiene material orgánico), que además presenta una alta capacidad de intercambio catiónico y, por lo tanto, una alta retención de cationes presentes en el agua salada. Topológicamente, la silicalita es similar a la zeolita ZSM-5 y no contiene aluminio, por lo que está considerada como el último miembro de la serie MFI. En su estructura cristalina la silicalita presenta dos tipos de canales cuyas ventanas están constituidas por diez átomos de oxígeno, el tamaño de sus poros es comparable al de moléculas orgánicas como el metano, el n-butano, el n-ocitano o el etanol; además, su estabilidad térmica y química es elevada.

Con la finalidad de obtener una membrana homogénea, se necesita un material inerte que sirva como soporte para la zeolita. En muchos experimentos se ha demostrado que la alúmina (fases alfa y beta) es un excelente soporte para preparar membranas de zeolitas. Así, una membrana de forma geométrica tubular, como se muestra en la figura 3, está constituida por tres capas de alúmina alfa (corindón) con poros de diferentes tamaños: 12, 0.9, 0.2 nm de afuera hacia adentro respectivamente. El interior está recubierto con una capa fina de alúmina gamma cuyos tamaños de poro son de 5, 10, 200 y 250 nm. Sobre la superficie del soporte tubular se depositan los cristales de silicalita para bloquear parcialmente los macroporos del soporte y tener una membrana microporosa. En efecto, la microscopía electrónica de barrido (MEB) muestra claramente los cristales de silicalita dentro de los macroporos de la alúmina (véanse las figuras 5a y 5b). La



a)



b)

Figura 5. Cristales de silicalita soportados en alúmina alfa (corindón): a) vista general b) distribución de los cristales de zeolita entre los granos de alúmina.

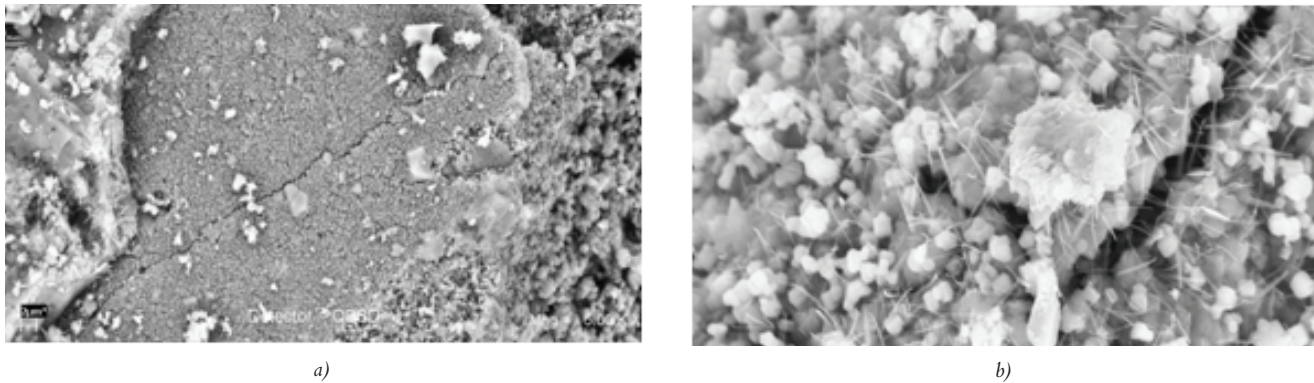


Figura 6. a) Capa de silicalita depositada sobre el soporte alúmina alfa; b) detalle de la parte silicalita.

zeolita depositada forma una capa densa de aproximadamente $4 \mu\text{m}$ (figura 6a), cuyo tamaño de cristal es en promedio de $0.66 \mu\text{m}$ (figura 6b).

Es importante mencionar que la deposición de la silicalita o de otra zeolita sobre el soporte (alúmina) es una etapa esencial para obtener una dispersión homogénea en la superficie del mismo.

Las zeolitas pueden trabajar a altas temperaturas, superiores a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, si se encuentra la presión adecuada

Una vez obtenidas las membranas, se procede a su evaluación en la desalación del agua. Ahora, las variables a monitorear serán temperatura, presión, flujo del agua producto y de la de rechazo, concentración y pH, de las cuales la variación de la concentración a lo largo del tiempo es la que indicará el rendimiento de la membrana, para determinar su aplicación en la desalación de fuentes de agua de caliente.

Conclusiones

La escasez de agua en México aumenta cada día, por lo que es importante explorar nuevas opciones para hacer frente a este problema y ofrecer soluciones acordes con los recursos naturales existentes en cada región, de tal forma que vale la pena invertir en propuestas y desarrollos innovadores que proporcionen

alternativas para el abastecimiento de agua dulce.

Como principal conclusión se puede afirmar que, después de lograr el manejo de las bases teóricas relacionadas con la tecnología de membranas aplicadas a la desalación de agua, se puede desarrollar un modelo representativo de la concentración del producto a través de una

membrana zeolítica bajo condiciones específicas de temperatura y concentración inicial. Así, se logrará plantear un diseño de experimentos adecuado para comprobar en la práctica los datos arrojados por el modelo teórico.

La necesidad de explorar más a fondo el uso de las membranas de zeolitas para la desalación del agua de mar cobra cada vez más importancia, ya que en el ámbito mundial no existe suficiente información acerca de las propiedades de transporte de este tipo de membranas.

Una vez llevada a cabo la caracterización de estas membranas se pueden plantear, explorar y desarrollar nuevas aplicaciones adicionales a la desalación, como la separación de mezclas de sustancias líquidas, lo que incluye sistemas azeotrópicos como el etanol-agua, reactores con lecho sólido, en los que

en el seno de la membrana se obtengan nuevos productos por medio de una reacción química, como podría ser la obtención de hidrógeno o la eliminación de metales pesados en el tratamiento de aguas residuales.

Bibliografía

¹ R. Chang, *Química*, McGraw Hill, Nueva York, 2001.

² M. Fariñas, "Novedades introducidas en los últimos años en la desalación de agua de mar por ósmosis inversa", *Noticias de la Asociación Española de Desalación y Reutilización*, **3** (2001), 13-16.

³ M.C. Porter, *Handbook of industrial membrane technology*, Noyes Publications, Park Ridge, 1990.

⁴ M. Mulder, *Basic principles of membrane technology*, Kluwer Academic, Dordrecht, 1996.

⁵ P. Bosch, I. Schifter, *La zeolita: una piedra que hierve*, Fondo de Cultura Económica, México, 2003.

⁶ C. Cundy, P. Cox, "The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time", *Chemical Reviews*, **103** (2003), 663-701.

⁷ L. Li, J. Dong, T. Nenoff, R. Lee, "Desalination by reverse osmosis using MFI zeolite membranes", *Journal of Membrane Science*, **243** (2004), 401-404.

⁸ F. Urrutia, "Evolución global de la capacidad instaladora de plantas desaladoras", *Noticias de la Asociación Española de Desalación y Reutilización*, **1** (2001), 2-5.

The Mexican Materials Research Society - MRS Mexico

Lo invita a participar en el:



<http://www.mrs-mexico.org.mx/>

Si usted participa en la vinculación academia industria visite el Symposium

Strategies for Academy-Industry Relationships

Se tratarán temas como:

- Investigación aplicada
- Patentes
- Aplicaciones industriales de innovaciones
- Servicios tecnológicos especializados
- Proyectos de investigación academia-industria
- Transferencia de tecnología
- Mecanismos de vinculación
- Convenios
- Otros afines

Zeolitas SiO₂

Miguel A. Cambor, Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus Cantoblanco, 28049 Madrid, España.

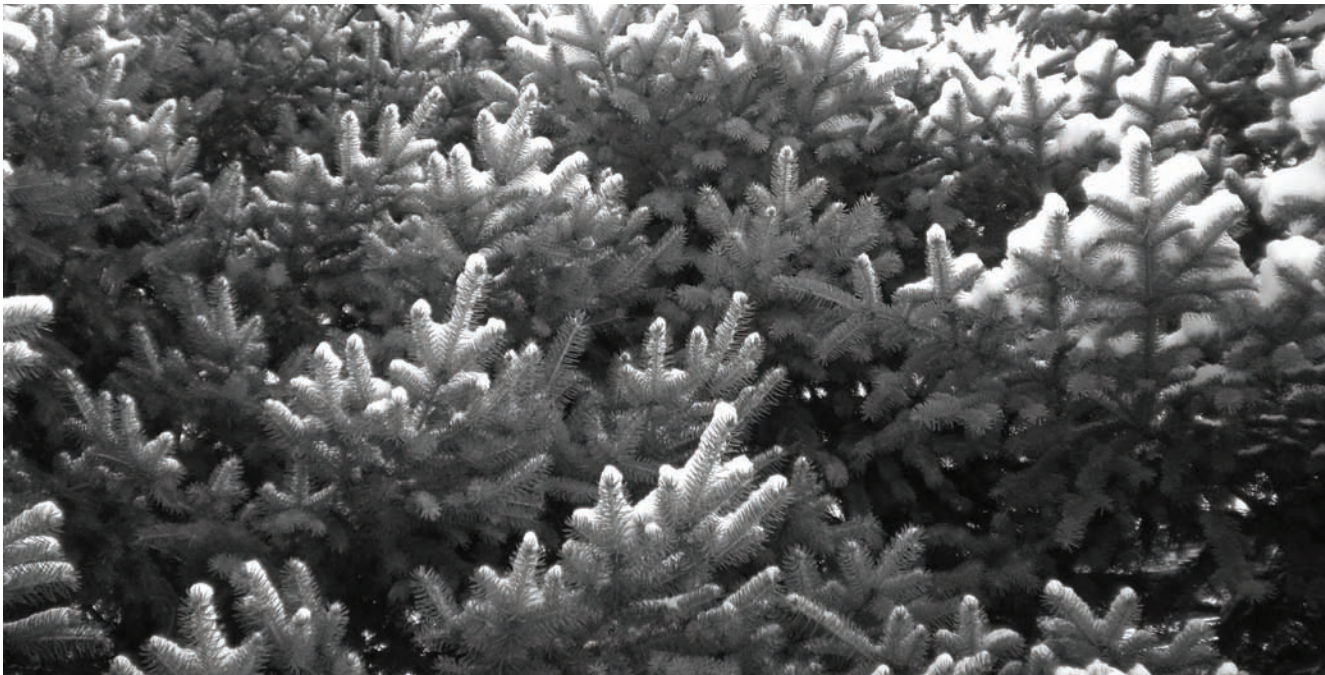
Resumen

Con ocasión de un supuesto, y a todas luces inverosímil, sexagésimo cumpleaños del profesor Vicente Fernández Herrero he querido comentar aquí, muy brevemente, algunos hechos que creo que serán de interés, todos ellos relacionados con zeolitas que poseen una red puramente silíceas. Es, en parte, culpa de Vicente el que yo me haya dedicado a las zeolitas, pues me puso en contacto con Joaquín Pérez Pariente, que terminó dirigiendo mi tesis (a Joaquín le echaremos el resto de la culpa). Cuando las zeolitas SiO₂ se preparan por la “ruta del fluoruro”, el material antes de calcinarse contiene aniones F⁻ encapsulados en pequeñas cavidades específicas de la red silíceas (y cationes orgánicos u organometálicos en otras cavidades mayores). Dependiendo del material, el F⁻ puede

interaccionar fuertemente con un silicio concreto y producir especies pentacoordinadas [SiO_{4/2}F]⁻ con geometría de bipirámide trigonal distorsionada, o interaccionar con varios átomos de Si, para crear un intercambio entre especies tetra y pentacoordinadas, o puede, por último, estar tan alejado de cualquier Si que sólo se observe Si tetracoordinado. En general, es posible eliminar el fluoruro y sus contracciones para obtener SiO₂ con una estructura cristalina microporosa.

Introducción

En su definición clásica, las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos del grupo de los tectosilicatos con canales y/o cavidades de dimensiones moleculares. Supongo que algo así nos diría Vicente Fernández a sus alumnos de la especialidad de quími-



Alex Leurs, 2008, fotografía, Serie Montreal.

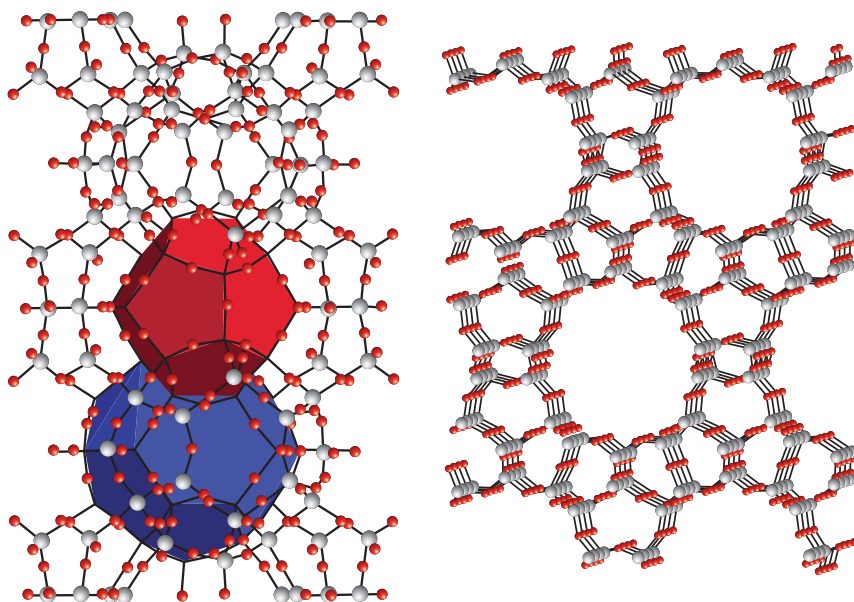


Figura 1. Estructura de dos polimorfos de la sílice con similar densidad de red (FD) y diferente porosidad. A la izquierda el “clatrasil” natural melanoflogita (MEP, FD: 18.9 Si/nm³), con cavidades poliédricas [5¹²] (poliedro rojo) y [5¹²6²] (poliedro azul) y sin canales. A la derecha, la zeolita sintética CIT-5 (CFI, FD: 18.2 Si/nm³) con un canal unidimensional delimitado por anillos de 14 tetraedros (poro “extra grande”). Si = gris, O = rojo.

ca inorgánica hacia 1983 o 1984, cuando, por primera vez, oí la palabra zeolita. La carga de los tetraedros [AlO_{4/2}]⁻ se compensa mediante cationes orgánicos o inorgánicos que residen en los canales o cavidades. Es posible, sin embargo, preparar materiales zeolíticos sin Al, en los que la red está constituida exclusivamente por tetraedros [SiO_{4/2}] neutros, es decir, polimorfos de la sílice con una estructura cristalina microporosa. En la mayoría de los casos esto sólo se consigue después de calcinar un material silíceo que sí contiene cationes orgánicos en sus cavidades.¹ Antes de la calcinación existe, por lo tanto, carga negativa en la red, que puede deberse a “defectos de conectividad” de los tetraedros (es decir, algún enlace Si-O-Si está abierto y existen grupos silanolato, Si-O⁻) o a la presencia de aniones fluoruro.

Que la carga provenga de silanolatos o fluoruros depende de las condiciones de síntesis: la cristalización en presencia de una alta concentración de iones hidróxido da origen a la existencia de silanolatos, en tanto que una cristali-

zación a pH próximo a neutro en presencia de aniones fluoruro produce la oclusión de este anión en la zeolita. La diferencia no es trivial, puesto que la calcinación, necesaria para eliminar el catión orgánico y obtener un material microporoso, produce normalmente materiales diferentes: en el primer caso se obtienen típicamente sílices con una alta concentración de defectos de conectividad que son, propiamente, hidroxisilicatos SiO_(2-x)(OH)_{2x}; en el segundo, se obtiene, en general, sílice SiO₂ sin defectos de conectividad.

Sílice cristalina natural

En la naturaleza existe una sílice que hay que considerar zeolítica. El raro mineral melanoflogita, código estructural MEP,² encontrado hasta ahora únicamente en cinco lugares, es una sílice cristalina con una estructura de tipo clatrato isomorfa a la del “hidrato de gas” I, con dos tipos de cavidades en donde se alojan gases de pequeño tamaño molecular (N₂, CH₄, CO₂) y que no presenta poros que permitan la difusión de gases a tempera-

tura ambiente. Este tipo de materiales de composición SiO₂ carentes de poros pero dotados de cavidades suelen denominarse “clatrasiles” y se conocen varios de tipo sintético que presentan diversas estructuras. La melanoflogita, que también puede ser sintetizada en el laboratorio, es el único polimorfo zeolítico de la sílice que se encuentra en la naturaleza, ya que las demás sílices, incluyendo las diversas formas del cuarzo, tridimita, cristobalita, coesita, moganita, estishovita y keatita, son fases densas. Todas ellas, excepto la última, se han encontrado en la naturaleza.

La “densidad de red” (FD, número de tetraedros por nm³)³ puede servir para caracterizar y distinguir las fases densas de las zeolíticas. La densidad de la melanoflogita, 18.9 Si/nm³, es similar a la de la CIT-5 (CFI, 18.2), una zeolita SiO₂ con un poro unidireccional de 14 tetraedros, por lo que la melanoflogita se clasifica normalmente entre las zeolitas. La figura 1 muestra ambas estructuras.

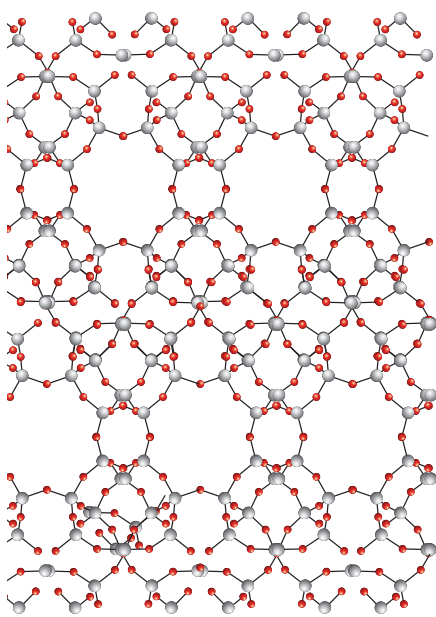
Podemos, arbitrariamente, considerar que las fases densas de la sílice tienen una densidad de red igual o superior a la de la tridimita (22.61 Si/nm³). Esta densidad es sólo un poco mayor que la densidad de red de MCM-35 (SiO₂ MTF, 20.6 Si/nm³), que es claramente zeolítica (poro abierto a través de anillos de ocho tetraedros, volumen de microporo de 0.07 cm³/g), por lo que la



Alex Leurs, 2008, fotografía, Serie Montreal.

“frontera”, si es que queremos que exista, entre sílices densas y sílices zeolíticas estará en algún punto entre ambas. La figura 2 muestra estas estructuras.

En el otro extremo de densidad, el caso de la estishovita ($FD=42.95 \text{ Si/nm}^3$) es especial, ya que su enorme densidad se debe a una estructura tipo rutilo en la que el Si se coordina octaédricamente con el O y el número de coordinación de éste es tres (los octaedros $[\text{SiO}_{6/3}]$ comparten vértices y aristas). Tanto la estishovita como la coesita y la keatita son fases de alta presión, de manera que en la naturaleza estishovita y coesita aparecen como consecuencia de fuertes impactos meteóricos sobre rocas que contienen cuarzo, por ejemplo en el cráter Meteor de Arizona. Desde luego, se conocen también sílices no cristalinas naturales. La sílice vítrea natural se denomina lechatelierita y aparece en dos variedades: la formada por el impacto de un meteorito sobre arena y la producida por un rayo (esta variedad se denomina fulgurita). Estas fases vítreas se mencionan aquí sólo porque sus nombres son bonitos.



Sílice cristalina sintética

En la actualidad existen más de tres decenas de sílices cristalinas sintéticas topológicamente diferentes y de carácter zeolítico (es decir, con baja densidad de red, $FD < 22 \text{ Si/nm}^3$). Me refiero a materiales de composición SiO_2 y no a aquellos que, en la actualidad, requieren la presencia de elementos distintos al Si o presentan una alta concentración de defectos de conectividad (como se mencionó antes, estos materiales se descri-

ben mejor como hidroxisilicatos, por lo menos desde el punto de vista de su composición).

Sin embargo, sí quiero mencionar de una manera general los métodos de síntesis de “sílices zeolíticas”, incluyendo aquellas que contienen defectos, y

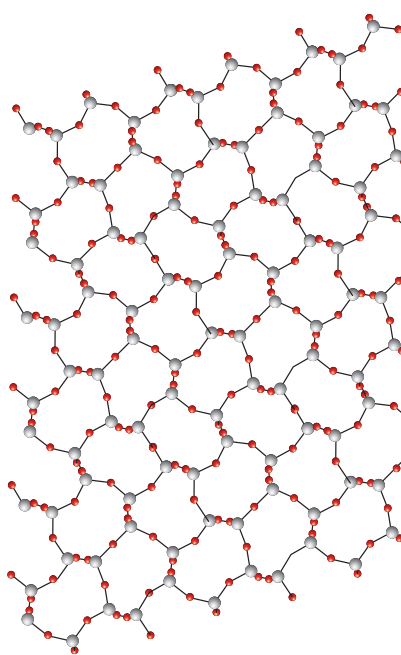


Figura 2. Dos fases cristalinas de la sílice con parecida densidad de red y distinta porosidad. A la izquierda, la zeolita SiO_2 MTF (20.6 Si/nm^3), que muestra sus poros a lo largo de $[001]$. A la derecha, la fase densa, no porosa, tridimita (22.6 Si/nm^3) proyectada a lo largo de $[010]$. (Nota: en MTF hay un Si que parece estar hexacoordinado, pero se trata sólo un efecto de la proyección).

el tipo de materiales que se obtienen en general.

Síntesis en ausencia de cationes orgánicos. El mejor ejemplo es seguramente la síntesis de sodalita SiO_2 (SOD, $FD= 17.4 \text{ Si/nm}^3$) usando etilenglicol, sílice amorfa e hidróxido sódico.⁴ Se obtiene un material con una red neutra de tipo clatrásil sin defectos de conectividad y que contiene una molécula de etilenglicol en cada cavidad. Esta molécula está desordenada y tiene una alta

En la naturaleza existe una sílice que debe considerarse zeolítica, carente de poros pero con cavidades: el mineral melanoflogita

movilidad en la caja.⁵ Es difícil eliminar el etilenglicol para obtener SiO_2 . En otros ejemplos se usan diferentes compuestos orgánicos neutros (1,3,5-trioxano, etilendiamina y una gran variedad de otras aminas y éteres con distintas formas y tamaños).⁶

Síntesis usando sílice y cationes orgánicos a pH alto (normalmente superior a 11), opcionalmente con cationes alcalinos añadidos. Normalmente se produce una alta concentración de defectos de conectividad, superior a la necesaria para equilibrar la carga del catión. Es frecuente encontrar unos cuatro defectos por cada catión ocluido, por lo que se establecen fuertes enlaces de H entre un silanolato y los silanoles cercanos.⁷ La calcinación de estos materiales permite eliminar el catión orgánico, convirtiendo el silanolato en silanol. Es posible la reacción de condensación entre silanoles cercanos, con la eliminación de una molécula de agua pero, en general, los materiales resultantes todavía contienen una alta concentración de defectos.

Síntesis usando cationes orgánicos (u organometálicos) y aniones fluoruro a pH próximo a neutro (7-9.5, por ejemplo). En general no se usan cationes alcalinos, debido a la relativamente baja solubilidad de los fluoruros y/o hexafluorosilicatos alcali-



Alex Leurs, 2008, fotografía, Serie Montreal.

nos. Se obtienen en general sólidos de composición empírica próxima a $[R^+ F^-]_x SiO_2$, aunque es también frecuente la existencia de un pequeño desequilibrio entre las concentraciones de los cationes R^+ y los aniones F^- . En esos casos, la electroneutralidad se alcanza gracias a la existencia de una muy baja concentración de defectos de conectividad (para dos casos bien documentados se estimó que el número de puentes Si-O-Si rotos era de 0.4 y 1.35 por cada 100 Si para AST⁸ y STT,⁹ respectivamente). La calcinación permite eliminar el catión orgánico y el flúor y la concentración de defectos disminuye aún más (en STT aproximadamente a la mitad, en AST no se detectan defectos por ²⁹Si MAS NMR). El resto de este trabajo se centrará exclusivamente en este tipo de ruta de síntesis y en los materiales así obtenidos.

Síntesis en medio fluoruro: la regla de Villaescusa

La síntesis en presencia de aniones fluoruro a pH próximo a neutro fue ideada por Flanigen y Patton, quienes prepararon por esta ruta una zeolita SiO_2 con la topología MFI, es decir, la misma topología que presenta la famosa zeolita ZSM-5.¹⁰ Posteriormente, Guth y otros extendieron su uso a nuevos sistemas (incluyendo, además de sílices, alumi-

nosilicatos, aluminofosfatos y otras composiciones).¹¹ A partir de 1995, junto a mis estudiantes de doctorado, apliqué esta ruta para la síntesis de distintas fases de sílice (y también aluminosilicatos, germanosilicatos y titanosilicatos) de carácter microporoso. La combinación de esta ruta con el uso de nuevos cationes orgánicos (en los que variábamos forma, tamaño y rigidez conformacional) nos permitió sintetizar varias zeolitas SiO_2 de estructura completamente nueva, así como alcanzar esta composición para zeolitas en las que hasta entonces no había sido posible.^{12,13} Para el éxito de este trabajo hubo una observación experimental que resultó fundamental y que hasta entonces no estaba reflejada en la literatura: la relación H_2O/SiO_2 empleada en la síntesis tiene una gran efecto sobre la “selectividad de fase” de la cristalización. Es más, a medida que el trabajo se completaba, se llegó a una generalización empírica que yo llamo “la

La regla de Villaescusa dice que cuanto menor es la relación H_2O/SiO_2 , menor es la densidad de red de la zeolita obtenida

regla de Villaescusa”, en honor a uno de mis estudiantes de doctorado,¹⁴ que fue quien más contribuyó a establecerla:¹⁵ “en general, cuanto menor es la relación H_2O/SiO_2 , menor es la densidad de red de la zeolita obtenida”. En realidad, Gies y Marler habían hecho una observación similar, aunque no idéntica, en un sistema diferente. En sus estudios de síntesis de clatriles en presencia de aminas o gases (Kr, Xe) como huéspedes, estos autores observaron que, en general, las estructuras favorecidas para una alta concentración de amina (o una alta presión de gas noble) tienen una mayor densidad de cajas que las favorecidas a baja concentración (o baja presión).⁶

De esta manera, para las condiciones más empleadas hasta entonces (H_2O/SiO_2 por encima de 30) nosotros obteníamos generalmente tridimita (es

decir, el efecto director de estructura del catión orgánico y del anión fluoruro se perdía por completo). Al bajar esta relación se obtenía frecuentemente una gran variedad de fases (y fases, en general, interesantes por su baja densidad de red). Por lo tanto, la mayor parte de nuestro trabajo, y sobre todo el más fructífero y divertido, se centró en medios de composición $SiO_2 : 0.5 ROH : 0.5 HF : x H_2O$, donde ROH es el hidróxido del catión orgánico y $x < 30$, con más frecuencia $x = 7$. En ocasiones llevamos a cabo, con éxito, síntesis con relaciones $H_2O/SiO_2 < 1$, usando el agua en cantidades de reactivo más que de disolvente.

Trabajos posteriores han reconocido que se sigue la regla de Villaescusa, aunque no se han aportado justificaciones teóricas.¹⁶ En otros muchos casos, sin hacer mención a la regla, se trabaja productivamente en esas nuevas condiciones de relación H_2O/SiO_2 baja.



Alex Leurs, 2008, fotografía, Serie Montreal.

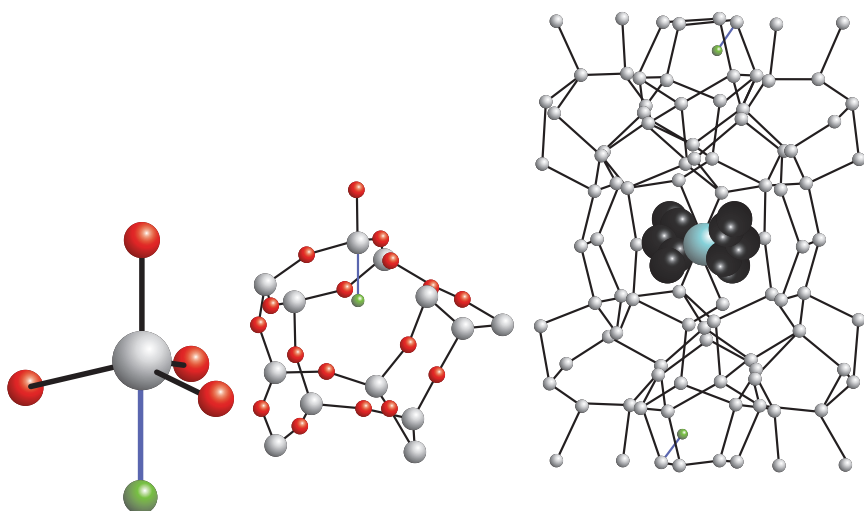


Figura 3. Fluoruro ocluido en la red de nonasil (NON), a distancia de enlace de un Si con geometría de bipirámide trigonal distorsionada (izquierda, rojo = O, gris = Si, verde = F, enlace Si-F, 1.836 Å, en azul). En el centro la caja $[4^5 6^2]$ en la que el F está ocluido. A la derecha, una celda unidad con un catión $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{n}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$ (negro = C, azul = Co, H omitido) alojado en una caja $[5^8 6^{12}]$ y dos aniones F^- en $[4^5 6^2]$ (se han omitido el resto de los cationes organometálicos y aniones fluoruro, así como los átomos de O, conectándose pares de Si directamente; la celda unidad responde a la fórmula ideal $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{n}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]_4\text{F}_4(\text{SiO}_2)_{88}$).¹⁸

El fluoruro ocluido

Como ya mencioné, las zeolitas SiO_2 preparadas por el método del fluoruro en presencia de cationes orgánicos contienen, antes de calcinarse, cationes orgánicos ocluidos en sus poros o cavidades. Su carga positiva se compensa fundamentalmente mediante aniones fluoruro. En su momento, se consideró que esos aniones se encontraban en los canales zeolíticos formando “pares iónicos” con los cationes.¹⁷ Sin embargo, estudios de difracción de rayos X y de RMN multinuclear han demostrado recientemente que la situación es mucho más interesante: en general, el anión F^- se encuentra alojado en alguna pequeña cavidad de la zeolita y las distancias entre los centros formales de carga negativa y positiva son del orden de 5 a 6 Å. Además, el anión puede tener diferentes grados de interacción con la red de sílice, encontrándose tres casos distintos:

El primero consiste de una fuerte interacción del anión con un Si que forma parte de la cavidad en la que se aloja el F^- , lo que produce una especie pentacoordinada $[\text{SiO}_{4/2}\text{F}]^-$ con geometría de bipirámide distorsionada. La

distancia Si-F es del orden de 1.8 Å. Esta es la situación mostrada en la figura 3 correspondiente a un clatrasil preparado usando un complejo de ciclopentadienil $\text{Co}(\text{III})$, que fue el primer ejemplo demostrado de este tipo de coordinación.¹⁸ También es la situación encontrada en

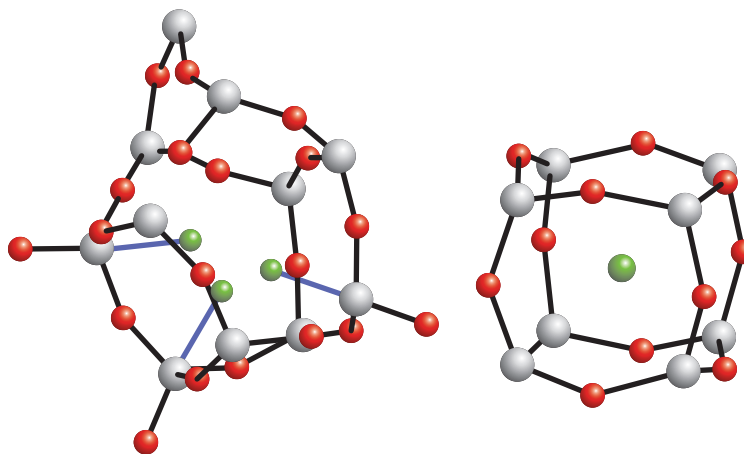


Figura 4. Fluoruro ocluido en pequeñas cavidades de zeolitas, en dos situaciones diferentes a las de la figura 3. En STT, el F interacciona con tres silicios de la caja $[4^3 5^4]$ en la que está ocluido y existe un intercambio dinámico de F a T ambiente. Esta situación se congela a baja temperatura, como se muestra en la figura de la izquierda (160K; ocupaciones fraccionales para cada F, un único F por caja⁹). A la derecha, F ocluido en el “cubito” $[4^6]$ de ITW.²³ En este caso, el F se encuentra a distancia de no enlace del Si (2.54-2.76 en ITW, 2.63 en AST,²⁵), y el espectro de ^{29}Si MAS NMR muestra únicamente Si tetracoordinado.

ITE y MTW.¹⁹ Para este tipo de situaciones, se observan resonancias finas en la zona -140 a -150 ppm en el espectro de RMN en ángulo mágico de ^{29}Si , asignadas a $[\text{SiO}_{4/2}\text{F}]^-$, además de las correspondientes a silicio tetracoordinado $[\text{SiO}_{4/2}]$ (-105 a -120 ppm).

El segundo caso es una situación intermedia en la que a temperatura ambiente se produce intercambio de F entre varios de los Si que forman la caja. Esta situación dinámica se caracteriza por una resonancia muy ancha en la zona -120 a -150 ppm en el espectro de ^{29}Si MAS NMR, asignada al intercambio entre Si tetra y pentacoordinado, y se ha observado en materiales del tipo MFI, STT e IFR, en los que el movimiento se congela al bajar la temperatura.¹⁹ En la figura 4, a la izquierda, se muestra la interacción del F con tres Si distintos en STT a 160 K.⁹

El tercer caso es una situación en la que hay muy poca interacción entre el F^- y los Si que forman la caja. Esta situación ocurre en todos los materiales en los que el F se presenta en el interior de una cavidad denominada “doble anillo de cuatro” o, más propiamente, caja $[4^6]$, en la que ocho Si se encuentran aproximadamente en los vértices de un

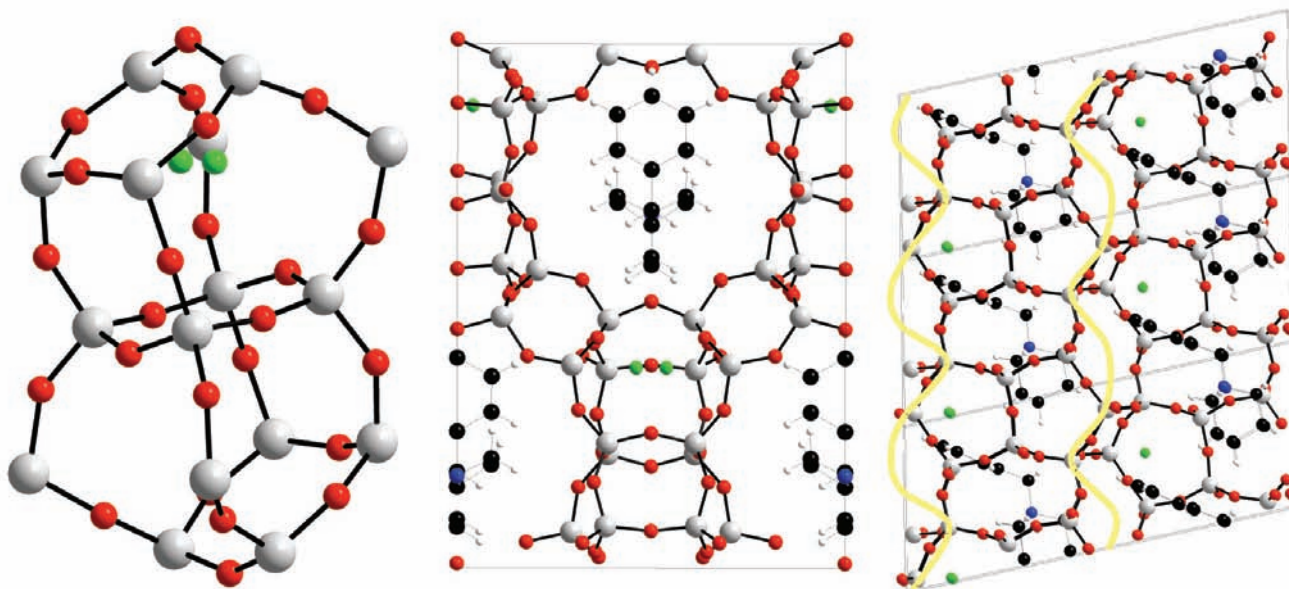


Figura 5. En la estructura de ITQ-4 (IFR) tal como se sintetiza usando aniones fluoruro y cationes bencilquinuclidinio, se produce un ordenamiento de aniones y cationes en la estructura que hace que ésta sea no-centrosimétrica. A la izquierda, el F⁻ se encuentra sólo en una de dos posibles cavidades [4³5²6¹] topológicamente idénticas, aunque desordenado en dos posibles localizaciones dentro de esa cavidad (distancia Si-F 1.91 Å a 290 K). En la parte central y derecha se representa la proyección de tres celdas unidad (apiladas en la dirección [001]) a lo largo de [001] y de [010], respectivamente. En la figura de la izquierda, las líneas en amarillo marcan, aproximadamente, el contorno de un canal que, como se ve, es muy tortuoso y contiene cationes bencilquinuclidinio ordenados en una configuración “cabeza–cola” y que adoptan una posición que se ajusta a los recovecos del canal. En distintos canales el ordenamiento es idéntico a pesar de que, desde un punto de vista de ocupación del espacio, sería posible la alternancia de configuraciones opuestas en canales adyacentes (“cabeza–cola” en uno, “cola–cabeza” en el siguiente). Cuando este material se ilumina con un láser de 1064 nm se observa una intensa luz verde (532 nm).

cubo más o menos distorsionado con puentes de O cerca de las aristas (figura 4 derecha).²⁰ Materiales de este tipo son AST,²¹ ISV,²² ITW,²³ e ITH²⁴ (en este caso la mitad del F se presentaría en este tipo de caja). La distancia Si-F

de, por lo tanto, usarse para determinar la presencia de unidades [4⁶] y de esta manera se determinó por primera vez la existencia real en la zeolita beta de polimorfos distintos del A y el B.²⁶

trico que presenta propiedades ópticas no lineales (el material calcinado pierde estas propiedades, ya que presenta centro de inversión). Es también interesante destacar que varias de las zeolitas SiO₂ calcinadas presentan coeficientes

Un material microporoso de composición SiO₂ sin defectos de conectividad es un material estrictamente hidrófobo

es del orden de 2.6 Å.^{21,25} No se observa ninguna resonancia atribuible a Si pentacoordinado en el espectro de ²⁹Si MAS NMR. En cambio, el espectro de ¹⁹F MAS NMR muestra una resonancia muy característica alrededor de -38/-40 ppm para el F en este tipo de cavidad silíceo (para el resto de las situaciones, la señal aparece en el rango -56 a -78 ppm). La espectroscopia ¹⁹F MAS NMR pue-

Algunas curiosidades y aplicaciones

La localización del F en cavidades específicas de la red de sílice puede, en ocasiones, producir fenómenos interesantes como, por ejemplo, el ordenamiento completo de cationes y aniones observado en ITQ-4 (IFR, figura 5).²⁷ En este material el ordenamiento produce un material polar no-centrosimé-



Alex Leurs, 2008, fotografía, Serie Montreal.

de expansión térmica negativos, esto es, se contraen al calentarse.²⁸

Por último, un material microporoso de composición SiO_2 sin defectos de conectividad es un material estrictamente hidrófobo (a diferencia de lo que sucede cuando existe una concentración relativamente alta de grupos Si-OH o algunos átomos de Si están sustituidos por otros como Al o Ti).²⁹ Esto los hace especialmente adecuados para aplicaciones basadas en la adsorción de gases, por ejemplo, la separación de hidrocarburos ligeros. Las zeolitas SiO_2 de tamaño de poro pequeño (ventanas de ocho tetraedros) son capaces de discriminar entre propeno y propano.³⁰ En concreto, ITQ-12 (ITW) presenta un comportamiento peculiar con la temperatura: a unos 80 °C la adsorción de propano es prácticamente nula, en tanto que la adsorción de propeno es considerable, resultando en una excepcional selectividad en la adsorción de propeno. Esto permitiría sustituir los procesos de destilación criogénica (que son de los más costosos desde el punto de vista energético en la industria petroquímica) por procesos de *pressure swing adsorption*, para obtener corrientes de propeno de pureza adecuada para la unidad de polimerización.³¹

Un material microporoso de composición SiO_2 sin defectos de conectividad es estrictamente hidrófobo y adecuado para la adsorción de gases en la separación de hidrocarburos

Aparte de estas curiosidades y potenciales aplicaciones, hay que decir que las zeolitas son, sobre todo, bonitas, interesantes y divertidas.³² Fue Vicente quien me habló por primera vez de ellas y después “me mandó” a trabajar con Joaquín Pérez Pariente, que me dirigió la tesis sobre zeolitas (y me demostró, de paso, que le calza mejor el apodo “Ingenioso hidalgo” que “El de la triste figura”).

Alex Leurs, 2008, fotografía, Serie Montreal.



Notas y bibliografía

¹ Existe también la posibilidad de preparar sílice cristalina microporosa con especies neutras ocluidas en sus cavidades o mediante condensación de las capas de una sílice laminar; sin embargo, las rutas sintéticas más versátiles (uso de cationes orgánicos en medio básico o en medio fluoruro) dan el resultado comentado en el texto.

² La nomenclatura de las zeolitas es un auténtico lío. A menudo un material

nes de una comisión de nomenclatura de la IUPAC, es una abstracción que define exclusivamente la conectividad de tetraedros y es independiente de la composición y simetría de los materiales reales. Las 179 topologías reconocidas hasta hoy (10 de marzo de 2009), junto a siete correspondientes a “redes interrumpidas”, pueden consultarse en el “Atlas of Zeolite Framework Types” accesible desde <http://www.iza-structure.org/databases/>. Para nombrar rigurosamente un material real existen unas recomendaciones de la IUPAC que pueden conducir a una nomenclatura terriblemente compleja (McCusker *et al.*, *Pure Appl. Chem.*, **73** (2001), 381).

³ En este trabajo se usan densidades de red “reales”, es decir, determinadas a partir de los datos cristalográficos. Estas densidades de red suelen ser muy distintas de las que aparecen en el Atlas citado en la nota anterior, ya que ahí se presentan las densidades de red FD_{si} determinadas a partir de una “optimización geométrica” de la estructura en la máxima simetría posible (a menudo mucho mayor que la real).

⁴ D.M. Bibby, M.P. Dale, *Nature*, **317** (1985), 157.

⁵ S.B. Hong, M.A. Camblor, M.E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1997), 761.

⁶ H. Gies, B. Marler, *Zeolites*, **12** (1992), 42.

⁷ H. Koller, R.F. Lobo, S.L. Burkett,

estructuralmente idéntico recibe distintos nombres, incluso sin existir grandes diferencias en su composición o propiedades; sin embargo, existe también un “codigo topológico” de tres letras, asignado por la Comisión de Estructura de la International Zeolite Association (IZA) para las topologías de las zeolitas reconocidas por esta asociación. Este código, surgido de las recomendacio-

- M.E. Davis, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995), 12588.
- ⁸ L.A. Villaescusa, P.A. Barrett, M.A. Cambor, *Chem. Mater.*, **10** (1998), 3966.
- ⁹ M.A. Cambor, M.J. Díaz-Cabañas, J. Pérez-Pariente, S.J. Teat, W. Clegg, I.J. Shannon, P. Lightfoot, P.A. Wright, R.E. Morris, *Angew. Chem, Int. Ed.*, **37** (1998), 2122; M.A. Cambor, M.J. Díaz-Cabañas, P.A. Cox, I.J. Shannon, P.A. Wright, R.E. Morris, *Chem. Matter.*, **11** (1999), 2878.
- ¹⁰ E.M. Flanigen, R.L. Patton, U.S. Pat. 4,073,865, 1978.
- ¹¹ J. L. Guth, H. Kessler, R. Wey, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **28** (1986), 121; H. Kessler, J. Patarin, C. Schott-Daric, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **85** (1994), 75.
- ¹² L.A. Villaescusa, M.A. Cambor, *Recent Res. Devel. Chem.*, **1** (2003), 93.
- ¹³ M.A. Cambor, L.A. Villaescusa, M.J. Díaz-Cabañas, *Top. Catal.*, **9** (1999), 59.
- ¹⁴ Luis Á. Villaescusa, trompetista virtual, investigador riguroso e inquisitivo, hombre cabal y amigo fiel en las “épocas de vacas gordas, de vacas flacas y de vacas locas” y para siempre.
- ¹⁵ L.A. Villaescusa, tesis de doctorado, Universidad Politécnica de Valencia, 1999.
- ¹⁶ S.I. Zones, R.J. Darton, R. Morris, S.J. Hwang, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005), 652.
- ¹⁷ G.D. Price, J.J. Pluth, J.V. Smith, J.M. Bennett, R.L. Patton, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982), 5971.
- ¹⁸ G. van de Goor, C.C. Freyhardt, P. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621** (1995), 311; H. Koller, A. Wölker, H. Eckert, C. Panz, P. Behrens, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36** (1997), 2823.
- ¹⁹ H. Koller, A. Wölker, L.A. Villaescusa, M.J. Díaz-Cabañas, S. Valencia, M.A. Cambor, *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999), 3368.
- ²⁰ Suele utilizarse la notación [nm, n'm',...] para designar unidades delimitadas por m ventanas de n Si, m' ventanas de n' Si, etc.
- ²¹ P. Caullet, J.L. Guth, J. Hazm, J.M. Lamblin, H. Gies, *Eur. J. Sol. State Inorg.*, **128** (1991), 345.
- ²² L.A. Villaescusa, P.A. Barrett, M.A. Cambor, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38** (1999), 1997.
- ²³ P.A. Barrett, T. Boix, M. Puche, D.H. Olson, E. Jordan, H. Koller, M.A. Cambor, *Chem Commun.*, (2003), 2114; X. Yang, M.A. Cambor, Y. Lee, H. Liu, D.H. Olson, *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004), 10403.
- ²⁴ Boix, T., Puche, M., Cambor, M.A., Corma, A, U.S. Pat. 6,471,941, 2002.
- ²⁵ C.A. Fyfe, A.R. Lewis, J.M. Chézeau, H. Grondy, *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1997), 12210.
- ²⁶ M.A. Cambor, P.A. Barrett, M.J. Díaz-Cabañas, L.A. Villaescusa, M. Puche, T. Boix, E. Pérez, H. Koller, Conferencia Invitada, International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals, ZMPC2000, Sendai (Japón), 6 de agosto de 2000, publicado *Micropor. Mesopor. Mat.*, **48** (2001), 11.
- ²⁷ I. Bull, L.A. Villaescusa, S.J. Teat, M.A. Cambor, P.A. Wright, P. Lightfoot, R.E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000), 7128.
- ²⁸ D.A. Woodcock, P. Lightfoot, L.A. Villaescusa, M.J. Díaz-Cabañas, M.A. Cambor, M.A. Engberg, *Chem. Mater.*, **11** (1999), 2508; D.A. Woodcock, P. Lightfoot, P.A. Wright, L.A. Villaescusa, M.J. Díaz-Cabañas, M.A. Cambor, *J. Mater. Chem.*, **9** (1999), 349.
- ²⁹ T. Blasco, M.A. Cambor, A., Corma, P. Esteve, J.M. Guil, A. Martínez, J.A. Perdigón-Melón, S. Valencia, *J. Phys. Chem. B*, **102** (1998), 75.
- ³⁰ W. Zhu, K. Kapteijn, J.A. Moulijn, M.C. Exster, J.C. Jansen, *Langmuir*, **16** (2000), 3322; D.H. Olson, M.A. Cambor, L.A. Villaescusa, G.H. Kuehl, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **67** (2004), 27.
- ³¹ D.H. Olson, X. Yang, M.A. Cambor, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004), 11044.
- ³² E incluso inspiradoras, si finalmente termino de componer el tema “Zeolita linda” para mi grupo Schizzofunk. Si algún día oso ponerle letra, no sé si podré resistirme a empezar “Ese fluoruro que tienes, zeolita linda, junto a tus poros...”



Alex Leurs, 2008, fotografía, Serie Montreal.

Premio 2008 a la mejor tesis doctoral en el área de Ciencia e Ingeniería de Materiales

El 5 de diciembre de 2008 se llevó a cabo, en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, la ceremonia de premiación del certamen nacional 2008 a la mejor tesis doctoral en el área de ciencia e ingeniería de materiales, con la presencia del doctor Carlos Arámburo de la Hoz, Coordinador de la Investigación Científica de la UNAM. El doctor Ricardo Vera Graziano, director del Instituto de Investigaciones en Materiales, anunció que el jurado del certamen declaró como ganadores a la doctora Ana Lilia González Ronquillo, por la tesis titulada “Propiedades ópticas de nanopartículas metálicas”, y al doctor Omar de la Peña Seaman, por la tesis titulada “First principles study of the electron–phonon interaction in superconducting intermetallic alloys”.

La doctora Ana Lilia González Ronquillo realizó sus estudios de doctorado en la UNAM y el posgrado en ciencias físicas, bajo la dirección de la doctora Ana Cecilia Noguez Garrido, y se graduó el 17 de octubre de 2007. El doctor Omar de la Peña Seaman realizó sus estudios de doctorado en el Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, Unidad Mérida, en física teórica, bajo la dirección de los doctores Romeo Humberto de Coss Gómez y Klaus–Peter Bohnen, y se graduó el 28 de enero de 2008.

El doctor Vera Graziano anunció que el jurado acordó otorgar, en esta ocasión, menciones honoríficas al doctor Adrián Amezcua Correa, por la tesis titulada: “Deposition of electronic and plasmonic materials inside microstructured optical fibres”, y a la doctora Karla Judith Moreno Bello, por la



José L. Luzardo, *Señas de identidad* (detalle), 2007, foto digital.

tesis titulada: "Influencia estructural en la relajación eléctrica de conductores iónicos de tipo $A_2^3+B_2^4+O_7$ ".

El doctor Amezcua Correa realizó sus estudios de doctorado en la University of Southampton, en Inglaterra, en optoelectrónica, bajo la dirección del doctor Pier J.A. Sazio, y se graduó el 26 de noviembre de 2007. La doctora Moreno Bello realizó sus estudios de doctorado en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Saltillo, en ciencias en ingeniería metalúrgica y cerámica, bajo la dirección del doctor Antonio Fernández Fuentes, y se graduó el 30 de noviembre de 2007.

Durante la ceremonia el doctor Vera Graziano comentó que esta es la décima tercera ocasión en que se realiza el certamen, el cual tiene carácter nacional y que los participantes pueden ser mexicanos o extranjeros; para los primeros se requiere que el doctorado lo hayan obtenido en cualquier universidad del mundo, mientras que para los segundos es necesario que lo hayan obtenido en una institución educativa mexicana. Recordó que en este certamen también se estimula a los directores de las tesis premiadas, siempre y cuando éstos se encuentren adscritos a una institución educativa mexicana. Por tal motivo, en esta ocasión, se hizo la entrega del premio a la doctora Ana Cecilia Noguez Garrido, del Instituto de Física de la UNAM, por la dirección de la tesis de la doctora Ana Lilia González Ronquillo y al doctor Romeo Humberto de Coss Gómez, del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, Unidad Mérida, por la dirección de la tesis del doctor Omar de la Peña Seaman.

El Jurado de este certamen estuvo integrado por los doctores Jorge Antonio Ascencio Gutiérrez (ICF-UNAM), Juan Carlos Alonso Huitrón (IIM-UNAM), Rafael Baquero Parra (Cinvestav-D. F.), María del Pilar Carreón Castro (ICN-UNAM), Lioudmila Fomina (IIM-UNAM), Patricia Quintana Owen (Cinvestav -MÉRIDA), Jorge Rickards Campbel (IF-UNAM), Rosalío Fernando Rodríguez Zepeda (IF-UNAM) y Julia Tagüieña Parga (CIE-UNAM).

A continuación se presentan los resúmenes de las tesis galardonadas.

Propiedades ópticas de nanopartículas metálicas

Ana Lilia González Ronquillo

Realizamos un estudio teórico de la respuesta de nanopartículas (NP) de plata, oro y cobre al ser iluminadas. Las NP metálicas son capaces de generar plasmones de superficie (PS), que son oscilaciones colectivas de electrones libres capaces de aumentar miles de veces el campo incidente. A lo largo de la tesis demostramos que los PS son inherentes a la morfología de la NP y dependen tanto del tamaño de ésta como del medio ambiente.

La teoría de Mie nos permitió estudiar NP esféricas de diferentes tamaños. Encontramos que las de radio menor a 15 nm tienen buena capacidad de absorción, mientras que aquellas de radios mayores a 100 nm son excelentes dispersores.

Los actuales métodos de síntesis permiten crecer NP con morfologías como la icosaedra, octaedra, tetraedra, cúbica, decaedra y diferentes tipos de prismas. La aproximación de dipolo discreto (DDA) y su implementación numérica, el código DDSCAT 6.0, nos permitieron estudiar la respuesta óptica de tales morfologías. Encontramos que el número de resonancias de PS (RPS) es menor cuando la NP es más simétrica. Además, las RPS son sensibles al estado de pola-

Los plasmones de superficie son inherentes a la morfología de las nanopartículas

rización de la luz incidente. Las NP con vértices truncados presentan un corrimiento de la principal RPS hacia el azul conforme el truncamiento aumenta. Por otro lado, NP en diferentes medios presentaron un corrimiento hacia el rojo a mayor índice de refracción, sin apreciarse variaciones en el número de RPS.

Estudio de la interacción electrón-fonón en aleaciones intermetálicas superconductoras Omar de la Peña Seaman

La aleación $Nb_{1-x}Mox$ presenta comportamientos interesantes, como la evolución no monótona en T_c y en el valor de la frecuencia en H y N como función de la concentración de Mo, por mencionar algunas. Por otro lado, el MgB_2 es un compuesto intermetálico superconductor tipo BCS-Eliashberg que posee una $T_c \approx 39K$, mediado por fonones con múltiples brechas superconductoras y un fuerte acoplamiento electrón-fonón (e-ph). Las aleaciones estudiadas para este material son $Mg_{1-x}Al_xB_2$ y $MgB_{2(1-x)}C_{2x}$, en donde se ha observado que el incremento de x en ambas aleaciones (Al o C) produce una renormalización en la frecuencia del modo E_{2g} , reducción del acoplamiento e-ph, de la T_c y de las brechas superconductoras.

En este trabajo hemos calculado las propiedades estructurales, electrónicas, vibracionales, de acoplamiento electrón-fonón y superconductoras de dichas aleaciones dentro del marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT) con los métodos LAPW y MBPP, y la aproximación autoconsistente del cristal virtual (VCA) para simular las diferentes concentraciones, así como el uso de la teoría de la respuesta lineal (LRT) implementada en el método MBPP. En el sistema Nb-Mo identificamos una transición topológica electrónica (ETT) a una x_c de $\approx 30\%$ de Mo, resultado que es la primera determinación precisa (dentro de las limitaciones de VCA) de x_c para esta ETT, la cual ha sido señalada como responsable de las anomalías observadas en las propiedades elásticas de esta aleación. Las bandas de dispersión fonónicas calculadas como función de x están de acuerdo con datos experimentales. Para

la función de Eliashberg $\alpha^2 F(\omega)$ de la aleación encontramos una reducción generalizada y un corrimiento del espectro a frecuencias mayores conforme se incrementa la concentración de Mo hasta $x \approx 0.7$. Sin embargo, para $x = 1$ (Mo), el espectro se incrementa ligeramente. Finalmente, encontramos que los valores experimentales de $T_c(x)$ son reproducidos por los cálculos cuando utilizamos un esquema de interpolación para $\mu^*(x)$. Para todas las propiedades calculadas, encontramos en general muy buen acuerdo con datos experimentales, indicando la aplicabilidad del VCA en $Nb_{1-x}Mo_x$. Con respecto a las aleaciones de MgB_2 con Al y C, de la estructura de bandas electrónicas observamos la aparición de dos ETT en la superficie de Fermi de la banda δ . Las concentraciones a las cuales ocurren estas transiciones son $x_{c1} = 0.26$ y $x_{c2} = 0.57$ para $Mg_{1-x}Al_xB_2$ y $x_{c1} = 0.117$ y $x_{c2} = 0.175$ para $MgB_{2(1-x)}C_{2x}$.

La ETT en x_{c2} ocurre cuando la superficie de Fermi se colapsa en ambos sistemas. Estas x_{c2} se correlacionan con la pérdida de superconductividad en las aleaciones, lo cual ocurre para $x \geq 0.5$ en el sistema con Al y se estima en $x \geq 0.15$ para el sistema con C. Esta correlación indica que la pérdida de superconductividad en las aleaciones del MgB_2 con Al y C está íntimamente relacionada con la saturación de la banda δ . Del análisis de la evolución de las bandas fonónicas en función de x se observa una fuerte reducción de la dispersión de la banda relacionada con el modo E_{2g} a medida que la banda se va saturando. Para ambos sistemas, $\alpha^2 F(\omega)$ y λ se calcularon aplicando el modelo de dos bandas (δ, π). Usando $\alpha^2_{ij} F(\omega)$ y una expresión de matriz diagonal para $\mu^*/(\omega_c)$, resolvimos las ecuaciones de Eliashberg para la brecha superconductora en el modelo de dos bandas sin considerar el término de dispersión interbandas $\delta\pi$. Encontramos muy buen acuerdo entre los resultados obtenidos para $\Delta\delta(x)$, $\Delta\pi(x)$ y $T_c(x)$ con los datos experimentales correspondientes. Es importante enfatizar que en ambos casos no se observó el colapso de las dos brechas en una sola a ninguna concentración de Al o C. En base a estos resultados, podemos concluir que el término de dispersión interbandas, en caso de estar presente, es pequeño y sus efectos sobre las propiedades superconductoras de las aleaciones con Al y C son despreciables comparado con el efecto del llenado de la banda δ .

Depósito de materiales electrónicos y plasmónicos dentro de fibras ópticas de cristal fotónico

Adrián Amezcua Correa

La red de comunicaciones del siglo XXI ha sido posible gracias a dos tecnologías: la de fibras ópticas y la de semiconductores. Las fibras ópticas son la columna vertebral de las comunicaciones telefónicas y de Internet, interconectan edificios, ciudades y continentes. Alrededor del mundo, se han desplegado más de 300 millones de kilómetros de cables de fibra óptica que pueden transmitir millones de llamadas telefónicas simultáneas. Actualmente las fibras ópticas encuentran nuevas oportunidades en medicina, sensores y en muchos otros campos

de la ciencia y la tecnología. Por su parte, los microcircuitos electrónicos y optoelectrónicos basados en silicio, germanio, GaAs y otros semiconductores cristalinos se utilizan en los sistemas modernos de comunicación para generar, detectar y modular la luz (por ejemplo, diodos láser, fotodetectores, moduladores ópticos).

Normalmente, las fibras ópticas están compuestas por dos vidrios diferentes. En el centro de la fibra hay uno con alto índice de refracción que forma el núcleo donde la luz se concentra. Un segundo vidrio con bajo índice de refracción rodea el núcleo y forma lo que se conoce como la cubierta de la fibra. El vidrio del interior “debe” tener un índice de refracción mayor que el exterior, porque sólo así se puede atrapar la luz en el núcleo de la fibra mediante reflexión total interna (las fibras de cristal fotónico pueden guiar luz mediante otros mecanismos). El desarrollo de las fibras ópticas a los grados que hoy presentan es un logro fantástico y aunque su funcionamiento es excelente, hay cosas que simplemente no pueden hacer. Principalmente, las propiedades de las fibras ópticas están limitadas por las propiedades del vidrio que forma el núcleo de la fibra y por donde la luz viaja. Desafortunadamente, el vidrio es un dieléctrico y como tal tiene propiedades “aburridas” en comparación con las propiedades “atractivas” de los materiales semiconductores. Por ejemplo, el vidrio no puede generar, modular o detectar la luz, por lo que los modernos sistemas de comunicaciones ópticas requieren dispositivos optoelectrónicos basados en semiconductores para realizar todas estas funciones que no pueden realizarse en las fibras. Sin embargo, el proceso de conversión de fotones–electrones realizado por microcircuitos optoelectrónicos, y de regreso a fotones para ser transmitidos por las fibras, necesita óptica de acoplamiento, estructuras de alineación y empaque. Este proceso de conver-



Domingo Díaz, *Sangrante* (detalle), 2007, técnica mixta.

sión consume gran cantidad de energía, requiere tecnologías costosas y limita el ancho de banda de los sistemas ópticos. Por lo tanto, se prefieren aquellos dispositivos que no requieran transformaciones ópticas–electrónicas–ópticas. Sería ideal tener dispositivos en–fibra en los cuales muchas, sino todas, las funciones que actualmente realizan los componentes optoelectrónicos externos los haga la fibra.

Un ejemplo sobresaliente de un dispositivo optoelectrónico puramente basado en fibras ópticas es el amplificador de fibra dopada con erbio (EDFA), que reemplazó los antiguos amplificadores heterogéneos compuestos por fotodetectores, filtros, amplificadores electrónicos y diodos láser por una sola fibra capaz de amplificar las señales ópticas. Los amplificadores de fibra permiten a los sistemas ópticos operar con un gran ancho de banda y revolucionaron las comunicaciones ópticas en la década de los noventa.

Aunque los amplificadores de fibra han resuelto el proble-

Las comunicaciones de hoy son posibles gracias a la fibra óptica y los semiconductores

ma de amplificación de señales ópticas, el procesamiento de estas señales todavía se realiza en el dominio electrónico, lo cual limita el ancho de banda total de los sistemas de comunicaciones e incrementa el costo de las redes ópticas. En este trabajo de investigación se demostró que es factible fabricar micro/nanotubos de semiconductores y metales, dentro de fibras ópticas de cristal fotónico, mediante el uso de procesos de depósito similares a los usados en microelectrónica. Esta propuesta innovadora brinda la posibilidad de combinar las propiedades de guía de onda de las fibras ópticas con las excelentes habilidades de los semiconductores para la manipulación de la luz y de los electrones. Para demostrar este principio, se fabricó un transistor de efecto de campo compuesto de germanio cristalino dentro de una fibra óptica. Dispositivos como este transistor sugieren que muchas de las funciones que actualmente realizan los dispositivos optoelectrónicos planares pueden integrarse dentro de fibras ópticas y que serán posibles nuevos dispositivos semiconductores que no pueden

realizarse en geometrías planas. La figura 1 es una visión futurista de la integración de fibras ópticas y semiconductores.

Influencia estructural en la relajación eléctrica de conductores iónicos de tipo



Karla Judith Moreno Bello

En este trabajo se presenta un estudio de la influencia estructural y microestructural en la relajación eléctrica de conductores iónicos con estructura tipo pirocloro de fórmula general $A_2^3+B_2^4+O_7$. Para llevar a cabo este estudio se prepararon por molienda mecánica diferentes composiciones en cuatro sistemas de soluciones sólidas $A_2(B_{1-y}B'_y)_2O_7$ ($A = Y^{3+}, Gd^{3+}, Dy^{3+}$; $B, B' = Zr^{4+}, Sn^{4+}, Ti^{4+}$) analizándose a continuación por difracción de rayos X en polvos y espectroscopia Raman la evolución estructural y microestructural de los productos obtenidos con el incremento en la temperatura de tratamiento térmico posterior a la molienda. Los resultados obtenidos sugieren que esta ruta de síntesis favorece la obtención a temperatura ambiente de fases metaestables desordenadas con estructura de tipo fluorita, las cuales tienden a ordenarse gradualmente hacia formas con estructura de tipo pirocloro, tanto más cuanto mayor sea la temperatura de tratamiento térmico y el valor de la relación de tamaño RA/RB. El estudio de la relajación eléctrica se realizó a partir de mediciones de espectroscopia de impedancias en polvos prensados y sinterizados a diferentes temperaturas. La medición de propiedades eléctricas reveló que dentro de cada sistema y por encima de un cierto contenido de Zr, los valores de la conductividad de se mantienen prácticamente constantes e independientes del grado de desorden estructural.

El análisis de la relajación eléctrica se realizó en términos de una función de relajación del tipo Kohlrausch–Williams–Watts (KWW) de la forma: $\phi(t) = \exp(-(t/t)^{1-n})$ ($0 < n < 1$), donde el parámetro n caracteriza la dinámica de los portadores de carga móviles (iones oxígeno). Los resultados obtenidos en este estudio se interpretaron usando el *coupling model* propuesto por K.L. Ngai, y se encontró que un mayor desorden estructural implica también mayor correlación en el movimiento de los portadores de carga y, por ende, una penalización energética al proceso de migración, lo que se refleja en el incremento en la energía de activación E_{dc} y la disminución de la conductividad.

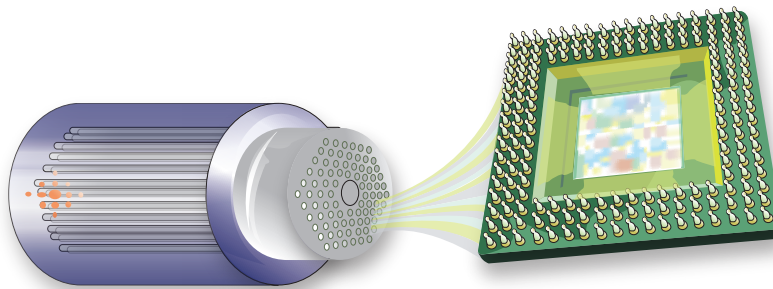


Figura 1. El depósito de semiconductores y metales dentro de los capilares de fibras de cristal fotónico permitirá la creación de interesantes dispositivos en–fibra con propiedades electrónicas, optoelectrónicas y plasmónicas.