

MATERIALES avanzados

Instituto de Investigaciones en Materiales ■ UNAM

Año 4 ■ Núm. 7 ■ Agosto 2007

ISSN 1665-7071



Materiales mesoporosos ■ El maíz: origen, composición química y morfología ■ Pruebas mecánicas en implantes ■ Carbono amorfo y cuasidiamante ■ Los materiales mesoporosos en hidrodesulfuración ■ Estudio comparativo de piel humana por espectroscopia FT-Raman ■

PONA, S.A. DE C.V.

Equipo para Laboratorio
Soporte Técnico
Asesoría en Aplicación



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 ponagdl@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>



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 2007-2
(del 12 de febrero al 08 de junio, 2007)
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

Cursos Propedéuticos: **octubre, 2006**
Registro definitivo de aspirantes: **de la fecha de publicación al 10 de noviembre, 2006**
Reunión Informativa para aspirantes: **13 de noviembre a las 10:00 a.m., 2006**
Exámenes de diagnóstico: **del 21 y 24 de noviembre, 2006**
Entrevista con el Subcomité de Admisión y Becas: **del 27 de noviembre al 04 de diciembre, 2006**
Publicación del resultado final del proceso de admisión: **15 de diciembre, 2006**
Inicio del semestre: **12 de febrero, 2007**
Fin de curso: **08 de junio, 2007**

REGISTRO DE ASPIRANTES:

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

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

E-MAIL 2: spectramex@aol.com

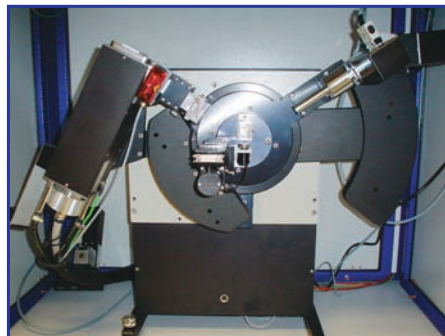
TEL: +52 (55) 55629289

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)

Presentación

MATERIALES avanZados es una revista de divulgación, cuya finalidad es difundir entre investigadores y estudiantes de posgrado los últimos acontecimientos en el mundo de los materiales. El lenguaje en el que se encuentran los artículos es accesible para aquellos que estamos acostumbrados a hablar y leer en la ciencia. En este sentido, la divulgación que buscamos es especializada, pero los materiales que en este número se presentan no lo son tanto. Desde la piel hasta el maíz, pasando por materiales mesoporosos y el carbono sin forma, en esta ocasión se recorren no sólo distintas propiedades, también materiales diversos. Algunos podrán preguntarse sobre el maíz y la piel como material, y seguramente tendrán razones válidas para su cuestionamiento; sin embargo, con una definición más amplia de material, que incluya a todo aquello que puede ser utilizado por el hombre, es claro que se puede incluir todo lo que nos rodea. En esta revista, material es un sinónimo de materia, con lo cual invitamos a quienes interaccionan con ella a escribirnos para contarnos las nuevas cosas que le han descubierto.

Con éste son siete los números que han visto la luz. Como en todas las ocasiones anteriores, los artículos contienen diversas obras de artistas plásticos mexicanos. Así, **MATERIALES avanZados** no es sólo un puente entre los investigadores y el público lector. También es un espacio de interacción interesante entre el arte y la ciencia.

Esperamos que disfruten este nuevo número, tanto por la ciencia como por el arte que la acompaña. Sus comentarios como cartas al editor, o sus artículos como contribuciones, son siempre bienvenidos.

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 en formato word para PC.

Los textos se mandarán a la siguiente dirección electrónica:

martina@iim.unam.mx

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

Las referencias se incluirán siguiendo el siguiente formato:

Para revistas

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

Para libros

- Inicial del nombre y apellido de los autores, *Título del libro*, editorial, país o ciudad, año.

Ilustraciones

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

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

Información adicional:

Ana Martínez Vázquez
Editora responsable de
MATERIALES avanZados
Instituto de Investigaciones en
Materiales, Ciudad Universitaria,
UNAM.

04510, México, D.F. México.

Tel. +52 (55) 5622 4596

martina@iim.unam.mx



Nuestra portada: *Sin título*.
Gilda Castillo, 2001. Óleo sobre tela
(80 x 120 cm). Detalle.



Universidad Nacional Autónoma de México

Juan Ramón de la Fuente
RECTOR

Enrique del Val Blanco
SECRETARIO GENERAL

René Drucker Colín
COORDINADOR DE LA INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA



Instituto de Investigaciones en Materiales

Luis Enrique Sansores Cuevas
Director del Instituto de Investigaciones en Materiales

Ana Martínez Vázquez
Editora Responsable

Comité Editorial
Larissa Alexandrova
Pedro Bosch Giral
Roberto Escudero Derat
Doroteo Mendoza López

Producción
Distribuciones Litoral, 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

Agradecemos a la Galería de Arte Mexicano y a los artistas plásticos cuyas obras se reproducen en estas páginas su valiosa colaboración. Damos las gracias también a Gilda Castillo por las fotos de su obra.

Impreso en México

MATERIALES avanzados

Contenido

Presentación	1
Instrucciones para los autores	2
Noticias	4
El cosmos en imágenes	6
Materiales mesoporosos	7
Nancy Martín, José Antonio de los Reyes, Julia Aguilar, Luis Noreña y E. Sastre	
El maíz: origen, composición química y morfología	15
Claudia Guadalupe Benítez Cardoza y Heriberto Pfeiffer Perea	
Pruebas mecánicas en implantes	21
Gerardo Presbítero Espinosa	
Carbono amorfo y cuasidiamante	27
Sandra Rodil	
Los materiales mesoporosos en hidrodesulfuración	35
Alvaro Sampieri	
Estudio comparativo de piel humana por espectroscopia FT-Raman	43
María Antonieta Mondragón, Josefina Mansilla M.V. García-Garduño y A. Del-Real	

NOTICIAS

Aniversario de los superconductores de alta temperatura crítica

En 1986, Georg Bednorz y Alexander Müller reportaron el descubrimiento del fenómeno de superconductividad en cerámicas hechas con base de óxido de cobre (*Z. Phys. B*, **64**, p. 189). Tal descubrimiento, por el que los autores recibieron el Premio Nobel de física en 1987, dio origen a una frenética actividad de investigación teórica y experimental sobre este fenómeno. El primer compuesto reportado es una cerámica del tipo LaBaCuO con una temperatura crítica de transición superconductora del orden de 29 K, por arriba de la temperatura crítica del Nb₃Ge (23 K) que era el compuesto con mayor temperatura crítica conocida en esa época.

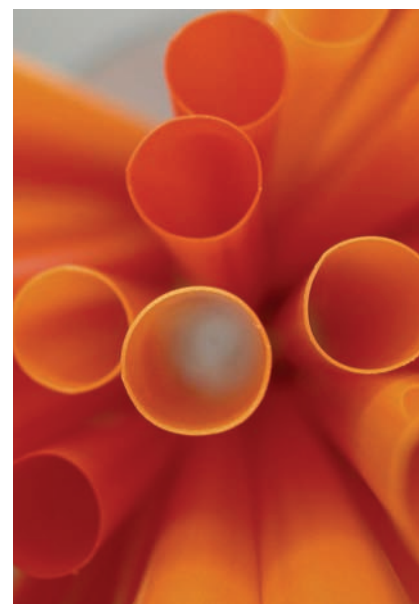
Después del reporte de Bednorz y Müller se descubrieron varios materiales relacionados con temperaturas críticas superconductoras que rebasan la

temperatura de ebullición del nitrógeno líquido, y se llegó a sintetizar el compuesto del tipo HgTlBaCaCuO con una temperatura crítica del orden de 138 K. En ese momento la expectativa era lograr superconductividad a temperatura ambiente, pues entonces muchas aplicaciones tecnológicas (cables superconductores o trenes levitados, por ejemplo) estarían a la vuelta de la esquina.

A la fecha, aunque ha habido muchos avances experimentales y teóricos, este campo de investigación ha llegado a una especie de estancamiento, pues no se ha logrado superar la temperatura crítica superconductora de 138 K y no existe consenso sobre un modelo microscópico que explique el fenómeno de superconductividad en estos materiales. Ahora, a veinte años del descubrimiento de la superconductividad de alta temperatura crítica, en *Nature Physics* aparecen varios artículos en los que se analiza *el estado del arte* en este campo de investigación, exponiendo lo que se ha avanzado y lo que hace falta por estudiar tanto desde el punto de vista experimental como teórico. *Nature Physics*, **2**, marzo de 2006.

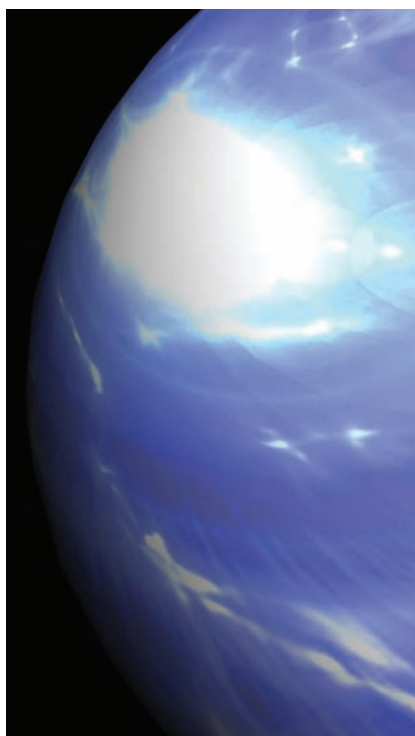
Cristales bidimensionales

Se sabe que tanto la dimensionalidad como el tamaño de los sistemas tienen un profundo efecto en las propiedades físicas y químicas de los materiales. Aunque químicamente sea el mismo compuesto, es posible elaborar sistemas con diferentes propiedades en cero, una, dos y tres dimensiones. Actualmente existen varias técnicas experimentales para elaborar sistemas de tipo cero-dimensionales (por ejemplo, puntos cuánticos) y unidimensionales (como nanotubos o nanoalambres); pero sistemas de tipo bidimensional habían sido difíciles de sintetizar porque las películas ultradelgadas (que serían el prototipo de este tipo de sistemas) son termodinámicamente inestables por debajo de cierto grosor (se descomponen o segregan). Recientemente se ha reportado



una técnica para sintetizar materiales cristalinos de una sola monocapa considerados de tipo bidimensional. La técnica es muy simple, aunque está limitada a materiales que en bulto (tres dimensiones) tienen estructura de tipo laminar. Los materiales laminares están formados por capas paralelas entre sí, y el enlace atómico dentro de las capas es muy fuerte, comparado con la interacción entre capas, que es muy débil (del tipo Van der Waals).

Los autores del descubrimiento comentan que su técnica para formar cristales bidimensionales es tan simple que prácticamente se puede describir como si se “escribiera con un gis sobre un pizarrón”. Literalmente se toma el material en bulto y se embarra sobre cualquier superficie sólida. Como la fuerza de unión entre las capas del material laminar es muy débil es fácil exfoliarlo y dejar monocapas sobre una superficie. Recuérdese que esta propiedad hace que, por ejemplo, el grafito sea un buen lubricante mecánico. De esta manera se han logrado sintetizar cristales bidimensionales con una sola monocapa de materiales como: BN, MoS₂, NbSe₂, grafito y aun de la cerámica superconductora Bi₂Sr₂CaCu₂O_x y estudiar algunas de sus propiedades de transporte de carga eléctrica. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **102** (2005) 10451.



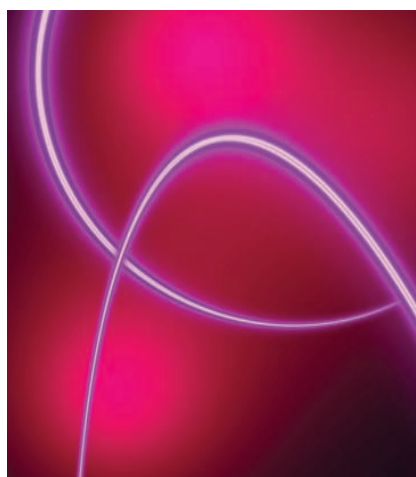
¿Superfluidez en nanotubos de carbono?

Bueno, no es para tanto, pero lo que sí es cierto es que recientemente en un artículo publicado en *Nature* por Majumder y sus colaboradores se lee que la fricción de los líquidos disminuye notablemente cuando se inyectan dentro de nanotubos de carbono. La reducción que se ha encontrado es de alrededor de cuatro o cinco órdenes de magnitud con respecto a lo que se predice con la teoría convencional de fluidos y a lo que sucede con líquidos que se deslizan en otros materiales. En particular, en el agua el fenómeno se explica porque las moléculas se alinean y orientan de tal forma que quedan paralelas al eje del cilindro. Otros líquidos orgánicos también muestran el mismo fenómeno de disminución de la fricción, pero no tanto como el agua. Se prevé que esta reducción de la fricción podrá utilizarse para administrar medicamentos. *Nature*, **44** (2005) 438.

Ferromagnetos orgánicos unidimensionales

En un número reciente de la revista *Journal of the American Chemical Society*, Reyes-Ortega y sus colaboradores describen las propiedades magnéticas de un material orgánico unidimensional que presenta ferromagnetismo a baja temperatura y a mayor temperatura, en cambio, tiene un comportamiento antiferromagnético con espines cantedos. El compuesto orgánico tiene la fórmula, tetrakis(μ 2-benzoato- O, O'')-bis(dimetil sulfóxido)bicobre(II). En este sistema los átomos de cobre forman cadenas unidimensionales, distorsionadas, que originan una onda de densidad de espines a temperaturas de alrededor de 10 K.

Los autores atribuyen este cambio de ordenamiento, de antiferromagnetismo a altas temperaturas a ferromagnetismo débil a temperaturas muy bajas, a la distorsión de Peierls de ondas de densidad de espines. Los sistemas son inte-



resantes porque en ellos no se encuentra ningún elemento que produzca el comportamiento ferromagnético y sólo el Cu estaría involucrado. *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 46 (2005) 16312.

Observando la aromaticidad d

La aromaticidad es un concepto fundamental en hidrocarburos cíclicos planos, pero también se ha utilizado en compuestos organometálicos y cúmulos metálicos. La aromaticidad está típicamente restringida por enlaces tipo sigma y pi, pero la evidencia computacional indica que en metales de transición se pueden presentar enlaces delocalizados que involucran orbitales d . Lai Sheng Wang y sus colaboradores de Washington State University y del Pacific Northwest National Laboratory reportan la primera evidencia experimental para la aromaticidad d . El grupo creó el sistema M_3O_9 ($M = Mo$ y W) a través de la evaporación con láser de los metales en presencia de oxígeno, para después separar los óxidos con un espectrómetro de masas. La caracterización la realizan mediante espectroscopia fotoelectrónica. Con base en sus resultados teóricos y experimentales, los investigadores concluyen que los orbitales d que pertenecen a tres átomos metálicos coplanares forman un orbital molecular desocupado en el centro del cúmulo neutro, que es ocupado por uno o dos electrones en

los aniones $M_3O_9^-$ y $M_3O_9^{2-}$, respectivamente. Grandes energías de resonancia, iguales distancias de enlace metal-metal y otros atributos confirman que los aniones son aromáticos, según afirman Wang y sus colaboradores. *Angew. Chem. Int. Ed.*, publicado en línea, octubre 17, 2005.

Antibióticos y sordera

La gentamicina y otros aminoácidos glucosados pueden dañar el tejido auditivo y causar pérdida irreversible del oído en niños cuyas madres toman el antibiótico durante el embarazo. Ahora, el equipo encabezado por Federico Kaliniec del House Ear Institute en Los Ángeles, California, ha determinado cómo la gentamicina causa estos daños. Las pruebas con conejillos de Indias embarazadas y con células del tejido auditivo han mostrado que los antibióticos incrementan la producción de una proteína codificada por el gene Harakiri. Esto incrementa la expresión que puede ser responsable de la muerte de células sensoriales. Los investigadores piensan que la gentamicina incrementa la producción de proteína en parte porque suprime una vía celular que involucra otras sustancias. Los investigadores lograron prevenir la sordera cuando les dieron a los conejillos de Indias L-carnitina; pues aparentemente este compuesto revierte los efectos de la gentamicina sin inhibir la acción del antibiótico y es seguro para el consumo humano. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, publicado en línea, octubre 20, 2005.



El cosmos en imágenes

Ana Martínez Vázquez

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

El cosmos es un libro “imaginado”. ¿Que por qué imaginado? Porque tiene muy poco texto y muchas imágenes. Pesado, de pasta dura y papel grueso, con enormes fotografías y preciosas ilustraciones, *El cosmos* nos muestra cómo, gracias a las nuevas tecnologías, las imágenes del universo más remoto son hoy accesibles. Entre sus páginas se encuentran facetas sorprendentes y hasta hace poco inimaginables del mundo que desde allá afuera nos vigila. Para hojearlo hace falta una mesa donde colocarlo porque de tan pesado es un fastidio cargarlo; no es para tenerlo en la mesa de noche y verlo antes de dormir, más bien necesita un rito en el que una mesa lo sostenga para que el lector lo admire.

El libro se presenta como un “catálogo visual”, pensado para quienes “se sienten impresionados por la sublime belleza del universo”. Sólo 25 por ciento de las páginas contienen texto, lo demás son imágenes. Esto no deja de sorprender pero tampoco es un defecto porque finalmente, ¿a quién le interesa que le describan las imágenes de la Luna o de Saturno cuando se pueden presentar en una buena fotografía?

Los autores cautivan con la belleza del cosmos: seleccionan una serie de imágenes obtenidas de cientos de fuentes astronómicas en la Tierra y que son maravillosas; sin embargo, las cecezas del pastel son aquellas fotografías que provienen directa-

mente del exterior, las que se tomaron con el telescopio espacial Hubble, con las sondas lanzadas al espacio o bien con los carritos que rodaron sobre la superficie de Marte. Conmueven las imágenes e impresiona la forma en que fueron obtenidas: cada figura cuenta con una fina descripción sobre la técnica que se utilizó para captar tal majestad y estremecen tanto las imágenes como la forma en que se lograron.

El cosmos es un libro imaginado y extraordinario, pero no explica. Los textos cortos no son suficientes para entender lo que realmente ocurre con la Luna y las estrellas; sólo ilustran, motivan, divierten, pero sin educar. ¿Será esto un defecto? Quizás no.

Hawking escribe que nuestro conocimiento se amplía y crece gracias a lo que la tecnología permite, lo que nos lleva a “ver” más y mejor y, sin embargo, en este texto las explicaciones son inexistentes. Entonces es cuando uno piensa que entenderán mejor los que entiendan, pero no los que sólo se sobrecojan con lo que observan. Finalmente los libros no son solamente para instruir y dirigir el conocimiento; también los hay para divertir y entretener sin aprender, para admirar las bondades de la tecnología que nos permiten tener, en la mesa del comedor, un volumen con las fotos del espacio más lejano. *El cosmos*, en resumen, es un espléndido libro, con una cantidad de estímulos impresionante, que abusa de la sublime belleza del universo.

Mark K. Bauman, Will Hopkins, Michael Soluri y Loarle Nollelli, *El cosmos. Imágenes desde la Tierra hasta los confines del universo*, Barcelona, Paidós, 2005, 184 páginas.



Materiales mesoporosos

Nancy Martín,* José Antonio de los Reyes,* UAM-Iztapalapa; Julia Aguilar,**
Luis Noreña,** UAM-Azcapotzalco, Área de Química Aplicada,
y E. Sastre,*** Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Madrid.

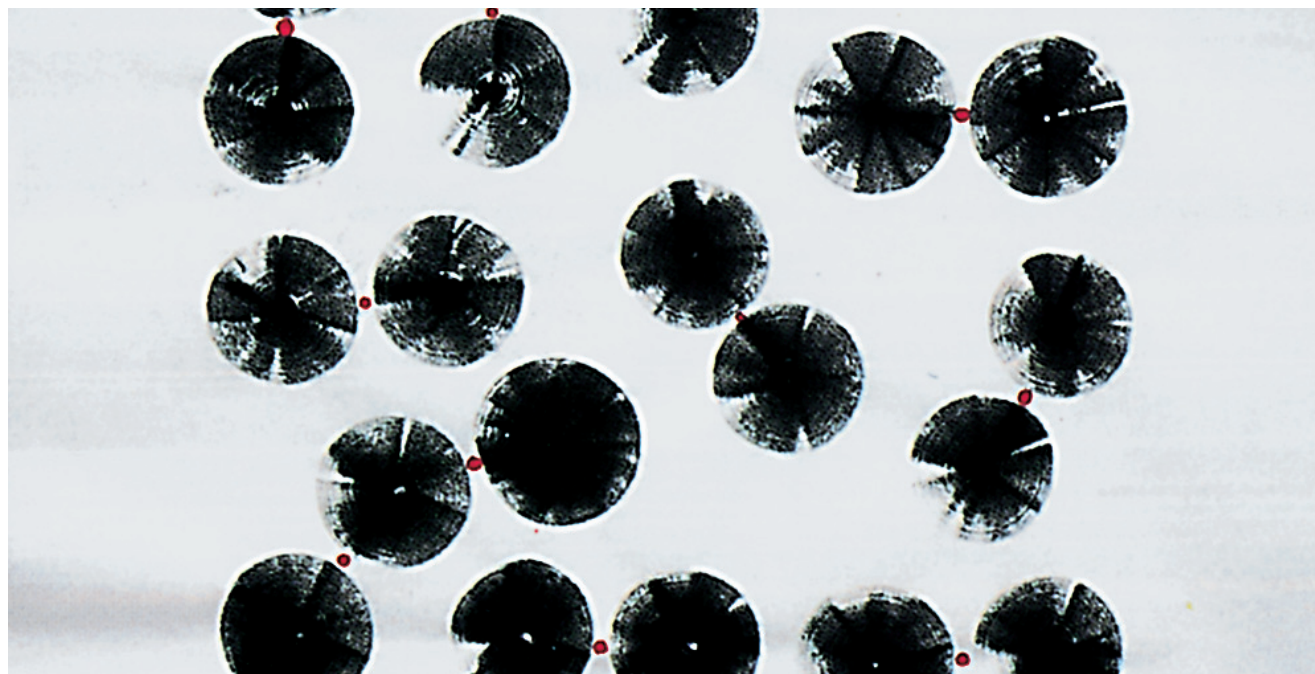
Introducción

Los sólidos inorgánicos porosos son de gran utilidad como catalizadores y adsorbentes debido a sus propiedades químicas y texturales (altas áreas superficiales, distribución regular y uniforme de los poros, composición química variable, etcétera). Estos sólidos porosos, en la clasificación de la IUPAC, se dividen según los diámetros de sus poros (d_p) en microporosos ($d_p < 2$ nm); mesoporosos ($2 \text{ nm} < d_p < 50$ nm) y macroporosos ($d_p > 50$ nm); 1 nm equivale a 1×10^{-9} m.

Entre los materiales microporosos típicos podemos mencionar las zeolitas, que son aluminosilicatos con poros del orden de 1-1.4 nm; entre los ejemplos de sólidos mesoporosos están las sílices (dióxido de silicio) y sus formas modificadas laminares, pero éstas en general son amorfas o pseudocristali-

nas, con poros que están irregularmente espaciados y cuyos tamaños están distribuidos en un amplio intervalo, si bien recientemente se ha descrito la preparación de una nueva familia de materiales mesoporosos con una distribución ordenada de los poros, como se comentará más adelante.

El dióxido de silicio y otros compuestos que contienen silicio y oxígeno constituyen más de 90 por ciento de la corteza terrestre. Los silicatos son compuestos en los cuales un átomo de silicio está rodeado de cuatro oxígenos que forman un tetraedro (figura 1a). En los silicatos el silicio se encuentra en su estado de oxidación +4. El ión SiO_4^{-4} , que se conoce como ortosilicato, se encuentra en muy pocos silicatos minerales; sin embargo, podemos ver los tetraedros de silicato como bloques de construcción que se usan para edificar estructuras minera-



Sin título. Alfredo Gavaldón, 2004. Tinta sobre papel (80 x 150 cm). Detalle.

les. Los tetraedros individuales están unidos entre sí por un átomo de oxígeno común, que actúa como vértice de ambos tetraedros. En casi todos los silicatos minerales hay un gran número de tetraedros de silicatos enlazados entre sí formando cadenas, láminas o estructuras tridimensionales¹ (figura 1b). Por ejemplo, el mineral enstatita (MgSiO_4) se compone de cadenas sencillas de silicatos con Mg^{+2} entre las fibras para balancear la carga, mientras que el mineral talco ($\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})$) se basa en una estructura laminar al igual que el asbesto, término genérico para designar un grupo de silicatos minerales fibrosos. Cuando los cuatro vértices de los tetrae-

dros de SiO_2 están ligados a otros tetraedros, la estructura se extiende en tres dimensiones. Un ejemplo de este tipo de estructura es la que presenta el cuarzo, que es un silicato más duro que los laminares y los fibrosos.

En el caso de los silicatos laminares, el tamaño de los poros puede controlarse a través de la intercalación de capas de silicatos con especies orientadoras o surfactantes, los cuales mantienen la naturaleza laminar del compuesto precursor.

Existen diversas metodologías para obtener sólidos con las características antes mencionadas. Actualmente un

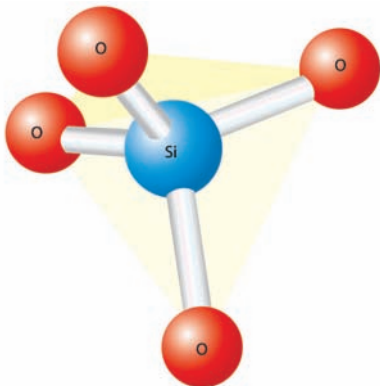


Figura 1a. Estructura del dióxido de silicio.

método muy usado para la preparación de estos sólidos es el *sol-gel* en presencia de agentes surfactantes, con el fin de obtener materiales mesoestructurados. Estos sólidos de estructura porosa controlada han mostrado ser mejores materiales que aquellos cuya superficie se modifica por métodos tradicionales. La versatilidad de estos materiales está directamente ligada con la capacidad de sintetizar una gran variedad de estructuras híbridas, dependiendo del agente orientador empleado, sean de tipo aniónico, catiónico o neutro. Estos agentes pueden usarse sobre sílices, aluminosilicatos o una gran diversidad de óxidos inorgánicos.

Estos nuevos materiales se llaman tamices moleculares mesoporosos (MMS). Para las sílices mesoestructuradas se tienen grandes áreas superficiales ($> 1600 \text{ m}^2/\text{g}$), con distribuciones ordenadas de poros de diámetros entre 2 y 50 nm, lo que produce sistemas de canales regulares.

La primera síntesis de materiales ordenados fue descrita en una patente en 1971.² Sin embargo, debido a errores en los análisis, las características importantes de este material no fueron reconocidas. En 1992 los científicos de la Mobil Oil Corporation obtuvieron un material similar y descubrieron importantes características de este nuevo tipo de sílice que abrió un nuevo campo de investigación. Estos materiales tienen características fisicoquímicas muy prometedoras; áreas superficiales altas (superiores a $1600 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$), poros monodispersos con diámetros en un intervalo de 2-50 nm y un arreglo estereorregular de sus canales, que se forman a partir de arreglos de cristal líquido orientados por los surfactantes usados en su preparación.³

El material denominado MCM-41 (por sus siglas en inglés, que significan Mobil Composition of Matter número

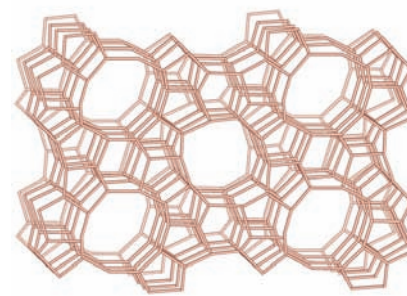


Figura 1b. Esquema de una estructura tridimensional de zeolita.

41) muestra un arreglo hexagonal ordenado de poros unidireccionales con una distribución del tamaño de poros homogénea. Las paredes, sin embargo, se parecen a la sílice amorfa. La novedad en esta síntesis fue el uso de ensamblajes de moléculas orgánicas como agentes orientadores de la estructura, en lugar de las especies orgánicas catiónicas que tradicionalmente se usan en la síntesis de zeolitas. Otras propiedades químicas importantes para su empleo potencial son su acidez y estabilidad térmica, aunque ambas propiedades son relativamente bajas en relación con las zeolitas; esto limita su aplicación industrial en reacciones catalíticas. Por otra parte, la baja acidez y la inestabilidad térmica han



Sin título. Alfredo Gavaldón, 2003. Tinta sobre papel (80 x 150 cm).

sido atribuidas a la naturaleza amorfa de la estructura de las paredes.

Casi al mismo tiempo, Yanagisawa *et al.*⁴ describieron otro material alternativo, pero con menos versatilidad que los materiales mesoporosos mencionados, en el que la kanemite, un silicato en láminas, sirve como fuente de sílice y la ruta que se sigue es la formación de un material mesoporoso ordenado. El material que se obtiene por esta ruta se denomina FSM-n (por sus siglas en inglés, Folded Sheet Mesoporous-n), donde n es el número de átomos de carbono de la cadena alquílica del surfactante usado para la síntesis del material.

Cabe mencionar que actualmente se ha descrito la síntesis de una gran variedad de materiales mesoporosos silíceos con diferentes estructuras y que, a partir de ellos, es posible preparar mediante diferentes tratamientos postsíntesis una amplia variedad de nuevos materiales relacionados con composiciones químicas diferentes (figura 2). En la tabla 1 se muestran algunos de los materiales mesoporosos que existen actualmente con sus características estructurales. Entre los diferentes métodos de síntesis, uno de los más empleados es el *sol-gel* que se describe a continuación.

Metodología *sol-gel*

La reacción de *sol-gel* ocurre en diferentes etapas donde hay formación de disoluciones (*sol*) y geles durante las etapas intermedias. La policondensación de los precursores conduce a moléculas muy grandes. Primero, se obtiene el *sol* (una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido). Luego, mientras la poli-

Tabla 1. Características de diferentes estructuras mesoporosas⁵.

Material	Estructura	Mecanismo	Tipo de poro
FSM-16	hexagonal plana	a partir de kanemita	canales
MCM-41	hexagonal plana	S ⁺ I ⁻	canales
MCM-48	cúbica bicontinua	S ⁺ I ⁻	canales
MCM-50	laminar	S ⁺ I ⁻	bicapa
HMS	hexagonal desordenada	S ⁰ I ⁰	canales
MSU	hexagonal desordenada	N ⁰ I ⁰	canales
KIT-1	3D desordenada	S ⁺ I ⁻	canales
SBA-1	cúbica	S ⁺ X ⁻ I ⁺	2 cavidades
SBA-2	hexagonal 3D	S ⁺ I ⁻ geminal	cavidades/canales
SBA-3	hexagonal plana	S ⁺ X ⁻ I ⁺	canales
SBA-6	hexagonal 3D	S ⁺ I ⁻	2 cavidades
SBA-8	rómbica	S ⁺ I ⁻ geminal	?
SBA-11	cúbica	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	?
SBA-12	hexagonal 3D	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	cavidades/canales
SBA-14	Cúbica	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	?
SBA-15	hexagonal plana	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	canales
SBA-16	cúbica 3D	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	cavidades/canales
FDU-1	cúbica 3D	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	cavidades/canales
FDU-2	cúbica 3D	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	cavidades/canales
FDU-12	cúbica 3D	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	cavidades/canales
FDU-5	cúbica bicontinua	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	cavidades/canales
AMS	varias	S ⁻ I ⁺	varias cavidades

S⁺I⁻ = Surfactante catiónico (S⁺) y Especies Inorgánicas aniónicas (I⁻)
 S⁻I⁺ = Surfactante aniónico (S⁻) y Especies Inorgánicas catiónicas (I⁺)
 S⁻X⁺I = Conjunto de especies aniónicas o catiónicas donde X⁺ = haluros
 S⁺X⁻I⁺ = Conjunto de especies aniónicas o catiónicas donde X⁻ = iones de metales alcalinos

merización (entre los grupos silanol producidos durante la etapa de hidrólisis) ocurre, las partículas crecen y coalescen para formar aglomerados que continuamente aumentan su tamaño. Después de un tiempo, el aglomerado forma una macromolécula del tamaño del recipiente. Este es el gel, el cual es un sistema semisólido de dos fases (sólido y fluido) inmerso en una solución,

de forma tal que los poros del sólido (llenados con disolvente) son de dimensiones coloidales. La formación del gel representa la última etapa del proceso. La presencia de un agente surfactante, como por ejemplo el tetraetilortosilato (TEOS), permite que esta especie actúe como orientadora en la interfase entre la fase hidrofóbica (grupos silanol, Si(OH)-Si(OH)) y la fase hidrofílica (grupos silano, -Si-O-Si-), formando una micela (figura 3). Las micelas se forman porque las cadenas orgánicas repelentes al agua (grupos tetraetilortosilanos (Si(OEt)₄)) se juntan en el centro de una esfera, o en algunos casos de un cilindro (donde se forman los poros) para evitar contacto con el agua. El diámetro de las micelas depende de las dimensiones de los surfactantes, aunque generalmente varían entre 2 y 4 nm. La eliminación posterior del surfactante que queda ocluido en los canales del

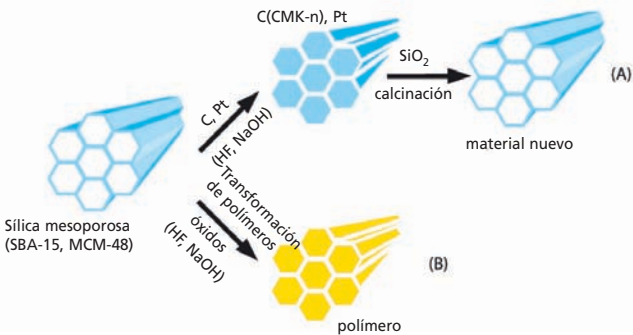


Figura 2. Diferentes rutas de obtención de materiales mesoporosos y algunas de sus aplicaciones como soportes de diferentes compuestos.

material mesoporoso se realiza bien por calcinación, bien por extracción del mismo, empleando mezclas de etanol y ácido diluido.

Los materiales de sílice mesoporosos presentan una baja acidez, la cual es atribuida sólo a los grupos silanoles de la superficie. Sin embargo, al igual que en las zeolitas, es posible modificar la acidez por sustitución de los silicios de la estructura por átomos trivalentes con el fin de crear acidez. También es posible modificar o crear grupos básicos, con el objetivo de producir sólidos con propiedades ácidas o básicas capaces de promover acción catalítica en diversas reacciones, así como también, interaccionar con contaminantes para su eliminación de los efluentes contaminados.



Sin título. Alfredo Gavalón, 2004. Grafito sobre papel (80 x 150 cm), 2004.

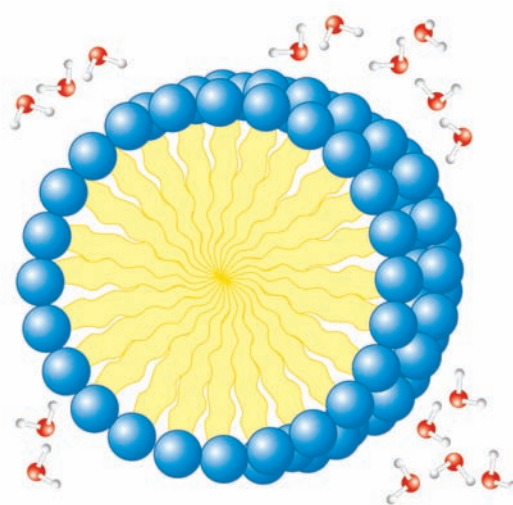


Figura 3. Estructura de una micela.

La estructura de los materiales mesoporosos preparados por el método *sol-gel* puede ser alterada variando la relación surfactante/sílice⁶.

A medida que esta relación molar va en aumento, es posible agrupar los productos que se obtienen en cuatro categorías, mismas que son mostradas en la Tabla 2.

La selección del surfactante, los reactivos, y las condiciones de reacción, son muy importantes para lograr materiales mesoporosos con arreglos regulares de canales uniformes, con tamaños de 1.6 a 10.0 nm.

MCM-41

El material llamado MCM-41³ además de ser el primero de los descritos por Mobil, es sin duda el material mesoporoso ordenado más estudiado hasta el

momento. Su estructura se genera por medio de un mecanismo de formación de cristal líquido donde las moléculas de surfactantes actúan como orientadoras y la condensación de silicatos origina la estructura final.

Existen dos tipos de cristales líquidos: los termotrópicos, que dependen de la temperatura, y los liotrópicos, que dependen de la concentración; éstos se forman cuando se alcanza una concentración micelar crítica y son los responsables de formar la estructura. Los cristales líquidos liotrópicos están formados por moléculas anfifílicas, esto es, que presentan un comportamiento hidrofílico y uno hidrofóbico o lipofílico a la vez. Los grupos hidrofílicos más comunes son $-\text{OH}$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{CH}_2\text{NH}_3^+$. Por otro lado, los grupos hidrofóbicos más comunes son cadenas alifáticas largas.

Estos compuestos, al alcanzar la concentración micelar crítica, forman las estructuras llamadas mesofases. Estas son tres: laminar, cúbica y hexagonal (figura 4). La condensación de las especies silicato ocurre alrededor de las mesofases para formar la estructura final. Se cree que las especies de silicato son atraídas hacia la parte exterior de las micelas por diferencia de cargas⁷.

Después de eso los silicatos comienzan a condensarse de acuerdo a las siguientes reacciones:

Tabla 2. Comparación entre la estructura del producto obtenido y la relación molar de reactivos

Relación molar surfactante/sílice	Estructura del sólido
< 1.0	Fase hexagonal (p.ej. MCM-41)
= 1.0 – 1.5	Fase cúbica (p.ej. MCM-48)
= 1.2 – 2.0	Materiales térmicamente inestables
= 2.0	Cúbicos octámeros $[(\text{CTMA})\text{SiO}_{2.5}]_8$

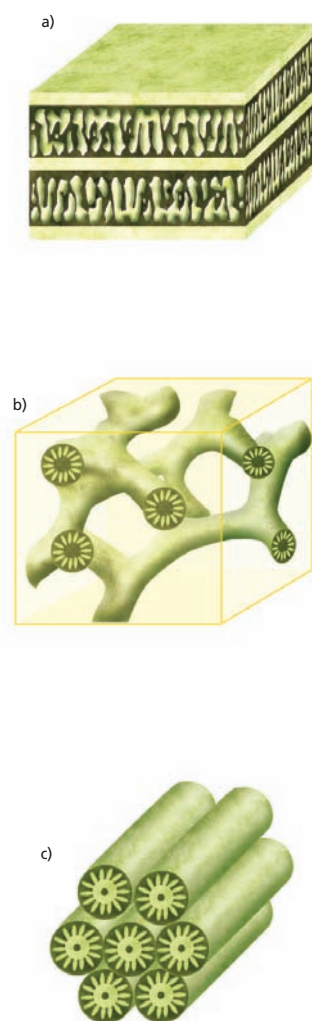


Figura 4. Estructura de los materiales mesoporosos: a) Laminar, b) Cúbica y c) Hexagonal.

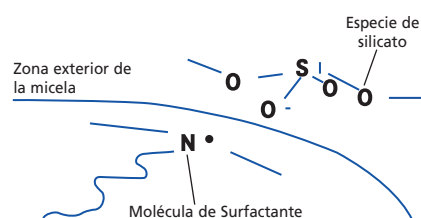
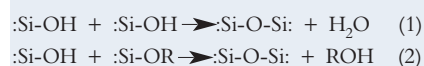


Figura 5. Formación de capa de silicato en los materiales MCM-41.



Los silicatos son atraídos hacia la zona exterior de la micela por diferencia de cargas y ahí se condensan (figura 5).

El mecanismo de formación de los materiales tipo MCM-41 no está completamente esclarecido. El primer mecanismo propuesto⁸ se presenta en la figura 6.

En general el mecanismo consta de cinco pasos⁹:

i) Formación de la micela de surfactante. Formada de un compuesto anfifílico.

ii) Ordenamiento. Comienza a formarse el arreglo de las micelas en forma de bastones.

iii) Arreglo hexagonal. Alcanzada la concentración crítica se forma una mesofase hexagonal de cristal líquido.

iv) Condensación de silicatos. Se agrupan silicatos alrededor de la estructura formando tubos de silicato por condensación.

nando la longitud de cadena alquílica. Así, por ejemplo, si usamos el hexadecatrimetilamonio ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$) como surfactante catiónico se obtiene una muestra de MCM-41 con un diámetro de poro de aproximadamente 3 nm. También puede variarse el diámetro de poro del material final obtenido ajustando las condiciones de síntesis, en especial la temperatura y el tiempo del tratamiento hidrotérmico, pudiéndose obtener materiales ordenados con poros entre 2 y 5 nm¹⁰.

HMS

Una variante del MCM-41 es la familia de materiales denominados genéricamente HMS, dados a conocer por Tanev y colaboradores¹¹. Para la síntesis de estos materiales se usa como agente director de la estructura una amina primaria neutra, como por ejemplo la dodecilamina (DDA). Los materiales ob-

Puede variarse el diámetro de poro del material final ajustando las condiciones de síntesis

v) MCM-41. Se remueve el surfactante de la estructura, ya sea por calcinación, extracción u otro medio, para dejar los tubos de silicato vacíos.

Se han propuesto otros mecanismos de formación, los cuales en general difieren en la forma en la que los silicatos se condensan para formar los tubos (figura 7) pero en esencia son muy similares.

El diámetro de poros en los materiales MCM-41 pueden variarse seleccio-

tenidos por esta ruta (HMS y MSU) tienen estructuras hexagonales menos ordenadas que las MCM-41. Sin embargo, tienen diámetros de poros monodispersos, con paredes de poro de espesor medio y mayor porosidad. También los HMS tienen mesoporos más cortos, lo que ayuda a que los reactivos tengan una difusión más rápida. Además, poseen altos grados de condensación y, por tanto, una alta estabilidad térmica.

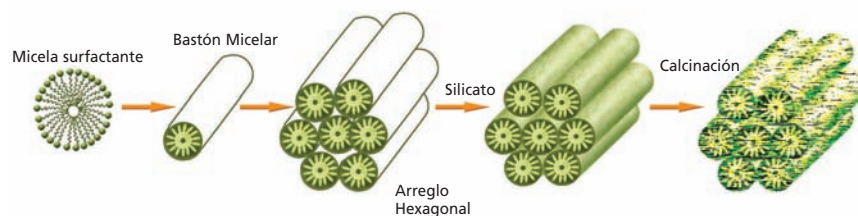


Figura 6. Mecanismo de la formación del MCM-41 (ref. 8).

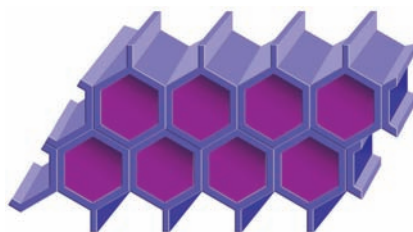


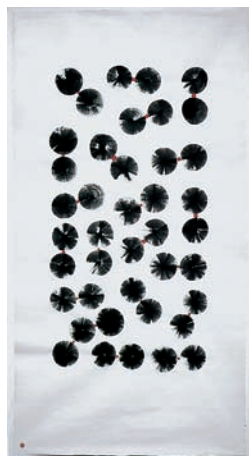
Figura 7. Estructura del material MCM-41

SBA

Finalmente el grupo de Stucky¹² de la Universidad de Santa Bárbara, en California, definió una nueva ruta de síntesis empleando copolímeros anfifílicos como agentes direccionadores de la estructura. Como ejemplo de estas estructuras están las estructuras hexagonales de sílice de la familia denominada SBA, como por ejemplo el material tipo SBA-15. En este caso, entre sus propiedades están: orden de poro de largo alcance, grandes mesoporos monodispersos (> 50 nm) y mayores espesores de pared (entre 3 y 9 nm), lo que les proporcionan mayor estabilidad térmica e hidrotérmica.

Óxidos metálicos mesoporosos no silícicos

Algunos óxidos metálicos mesoporosos de Sb, Fe, Zn, Pb, W y Mo han sido preparados por el grupo de Huo y colaboradores^{13,14}.



Sin título. Alfredo Gavalcón, 2004. Tinta sobre papel (80 x 150 cm).

Se ha reportado¹⁵ la síntesis de TiO_2 en presencia de alcóxidos de alquil-fosfatos como surfactantes pero su uso ha sido limitado debido a que el fósforo envenena a muchos sitios catalíticos. Por tal razón, otras síntesis de TiO_2 libre de fósforo han sido reportadas con mejores resultados. Se han obtenido sólidos mesoporosos de TiO_2 hexagonales con áreas de $310 \text{ m}^2/\text{g}$. Esta misma metodología ha sido usada para preparar sólidos mesoestructurados de óxido de niobio y óxido de tantalio. De igual forma se han preparado óxidos mesoporosos de manganeso y zirconio, que han mostrado actividad catalítica en algunas reacciones.

Los HMS tienen poros más cortos y los reactivos tienen una difusión más rápida

En resumen, óxidos metálicos con poros bien ordenados del orden de 14 nm de TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Al_2O_3 , SnO_2 , WO_3 , HfO_2 y otros más, han sido preparados mostrando ser estables térmicamente y tener estructuras resistentes, con espesores de pared moderados, y con posibilidades de que estas propiedades sean mejoradas.

Materiales zeolíticos mesoporosos

La inestabilidad hidrotérmica y la acidez media-baja de los tamices moleculares mesoporosos a base de aluminosilicatos en relación a las zeolitas se debe a su carácter amorfo. Estos dos factores limitan sus aplicaciones, en particular en las industrias de refinado del petróleo. Es por ello que sería interesante obtener materiales con las propiedades de tamaño de poro, accesibilidad... de los materiales mesoporosos pero con paredes zeolíticas cristalinas que les diesen mayor acidez y estabilidad térmica.

En este sentido, para la obtención de este nuevo tipo de materiales zeolíticos mesoporosos se han planteado las tres rutas alternativas (figura 8) siguientes: A) método de síntesis directa, en el que

las fuentes de silicio, aluminio, mineralizantes, agentes directores de estructura y surfactantes se mezclan juntos y se ponen en condiciones hidrotermales; B) de tratamiento post síntesis del material mesoporoso ordenado, según el cual, la MCM-41 (u otro material mesoporoso) previamente preparada, se pone en contacto con agentes directores de estructura típicos de la síntesis de zeolitas, en condiciones hidrotermales con el fin de conseguir la recrystalización de las paredes amorfas del material mesoporoso en paredes zeolíticas; y C) a partir de precursores zeolíticos, en la que siembras los precursores de zeolitas y se ponen en contacto con los surfac-



Sin título. Alfredo Gavalcón, 2004. Tinta y grafito sobre papel (80 x 150 cm).

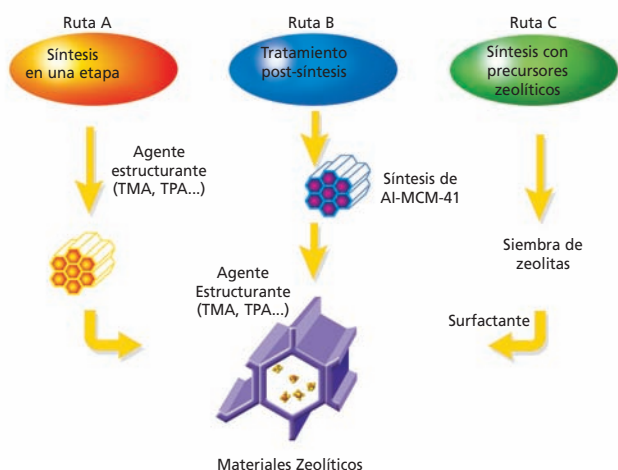


Figura 8. Rutas de síntesis de materiales zeolíticos mesoporosos.

normalmente son mezclas de fases de zeolita y material mesoporoso ordenado, con cristales de ambos tipos de material, mientras que el empleo de la ruta C permite obtener materiales con propiedades catalíticas intermedias entre las de las zeolitas y los materiales mesoporosos ordenados¹⁶.

La introducción de elementos permite que se puedan usar como catalizadores

Otros autores han reportado la preparación de materiales en los que la fase microporosa es separada de la fase mesoporosa, dando lugar a estructuras del tipo FAU/MCM-41 y ZSM5/MCM-41, con mesoporos interconectados y redes microporosas¹⁷. Además han mostrado que su acidez es mayor comparada con la de mezclas de ZSM-5 y MCM-41, y su estabilidad hidrotérmica también es mejorada en relación a la de MCM-41.

También se ha descrito otro tipo de material obtenido a partir de SBA-15, los llamados UL-zeolitas, en los cuales los nanocristales de zeolita quedan inmersos en una matriz inorgánica mesoporosa amorfa¹⁸.

Por último, también se ha descrito la preparación de las denominadas zeolitas deslaminaadas, en las que a partir de pre-

cursores laminares de zeolitas (como la FER, MCM-22, etcétera) mediante tratamientos con agentes surfactantes y ultrasonidos, se preparan zeolitas con alta mesoporosidad, aunque en este caso la distribución de diámetros de poro es apreciablemente más ancha que en los casos anteriores¹⁹.

Carbón mesoestructurado

El carbón mesoestructurado puede ser sintetizado por calcinación de algún material inorgánico en los mesoporos de una sílice (MMS) y disolviendo el residuo en NaOH caliente o en HF. Algunos de estos carbones mesoestructurados son estables a temperaturas tan altas como 1600 °C. Además, algunos poseen paredes microporosas, los cuales los hacen atractivos para ciertas aplicaciones, como por ejemplo soportes de catalizadores de Pd²⁰.

Híbridos mesoporosos

Se ha reportado una familia de materiales mesoporosos híbridos, con naturaleza orgánica e inorgánica similar a los plásticos. Estos son preparados a partir de especies puenteadas de silsesquioxano $[(RO)_3-Si-R'-Si(OR)_3]$ y tienen por

tanto un grupo R' insertado en sus paredes²¹ (figura 9). Estos materiales tienen aplicaciones como catalizadores en reacciones a bajas temperaturas.

Aplicaciones

Los tamices moleculares mesoporosos tienen una gran variedad de aplicaciones potenciales. Debido a que éstos materiales se han sintetizado en años recientes, la mayor parte de dichas aplicaciones se encuentran aún en fase de estudio: en investigación y desarrollo.

Los materiales mesoporosos a base de silicatos se pueden modificar con la introducción de aluminio y también de elementos como galio o zirconio y ser empleados como catalizadores ácidos; por ejemplo, en reacciones de hidrogenación, hidrodesulfuración, hidroisomerización o alquilación²². La introducción de elementos como titanio, cobre, cromo o hierro permite que se puedan utilizar como catalizadores en reacciones de óxido-reducción⁵. Se ha reportado que los materiales MCM-41 con platino son efectivos para la hidrogenación de aromáticos en combustibles diesel²³. Materiales con galio se pueden emplear en reacciones de aromatización. Debido a su elevada área superficial y buen tamaño de poro, son muy

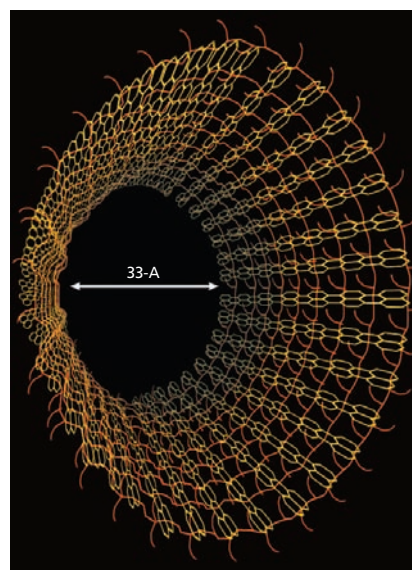


Figura 9. Materiales mesoporosos organo-silíceos híbridos (ref. 21).



Sin título. Alfredo Gavaldón, 2004. Grafito sobre papel (80 x 150 cm).

útiles como soportes de catalizadores, pudiéndose impregnar diferentes fases activas (como sulfuros de cobalto y molibdeno en reacciones de hidrodesulfurización²⁴) o introducir grupos funcio-

Modificar la estructura porosa representa diversas ventajas en el diseño de nuevos materiales para varias aplicaciones

nales, como tioles que se han empleado para remover mercurio y metales pesados de corrientes de agua²⁵ o heteropoliaácidos, para la isomerización de parafinas²⁶.

Debido a su alta área superficial y canales regulares también se pueden emplear como adsorbentes, intercambiadores iónicos o incluso como material de empaque en cromatografía²⁷ o para la inmovilización de enzimas²⁸. También se ha reportado la preparación de nanofilamentos de polianilina y de germanio, así como de nanotubos de carbón (de interés en electrónica), dentro de los canales de los materiales mesoporosos²⁹.

Conclusiones

La posibilidad de modificar la estructura porosa y controlar la composición química de los materiales mesoporosos representa ventajas considerables en el diseño de nuevos materiales para una gran diversidad de aplicaciones.

El método de preparación resulta ser fácil y reproducible obteniéndose materiales de alta calidad con estructuras hexagonales o cúbicas bien ordenadas, con tamaños de poros de aproximadamente 2 nm. Sin embargo, uno de los problemas a superar es la baja estabilidad hidrotérmica de los materiales silícicos.

Bibliografía

- ¹ T. L. Brown, H. E., Le May Jr., y B. E., Bursten, *La ciencia Central*, Prentice Hall Inc., México, pp. 856-59, 1998.
- ² V., Chiola, J. E., Ritsko, y C. D., Vanderpool, US PATENT N° 3556, 755 (1971).
- ³ C. T., Kresge, M. E., Leonowicz, W. J., Roth, J. C., Vartuli, y J. S., Beck, (1992) *Nature*, **359**, 710-712.
- ⁴ T., Yanagisawa, T., Shimizu, K., Kuroda, y C., Kato (1990) *Bull. Chem. Soc. Japan*, **63**, 988.
- ⁵ S., Biz y M. L., Occelli, *Catal. Rev. Sci. Eng.* (1998) **40** (3), 329-407.
- ⁶ A., Corma, (1997) *Chem. Rev.*, **97**, 2373-2419.
- ⁷ L., Noreña, I., Hernández, J., Aguilar, y A., Maubert (2000) *Catal. Today*, **75**, 189-195.
- ⁸ U., Ciesla, y F., Schuth (1999) *Microporous Mesoporous Mater*, **27**, 131-149.
- ⁹ E., Martínez (2004), Tesis de Maestría, UAM-A, D. F., México.
- ¹⁰ M., Boveri, J., Aguilar-Pliego, J., Pérez-Pariente y E., Sastre (2005) *Catal. Today*, en prensa.
- ¹¹ P. T., Tanev, M., Chibwe, y T. J., Pinavaia, (1994). *Nature*, **386**, 321-322.

- ¹² G. D., Stucky, A., Monnier, F., Schuth, Q., Huo, D., Margolese, D., Kumar, M., Krishnamurty, P., Petroff, A., Firouzzi, M., Janicke, y B.J., Chmelka (1994) *Mol. Cryst Liq Cryst.*, **240**, 187-195.
 - ¹³ Q., Huo, D. I., Margolese, U. Ciesla, D. G., Demuth, P., Feng, T. E., Gier, P., Sieger, R., Leon, P. M., Petroff, F., Schuth, y G. D., Stucky, (1994) *Nature*, **368**, 317-318.
 - ¹⁴ U., Ciesla y F., Schuth, (1999) *Microporous Mesop. Mater*, **27**, 131-149.
 - ¹⁵ D. M., Antonelli, y J. Y., Ying (1994) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 2014-2017.
 - ¹⁶ J., Pérez-Pariente, I., Díaz y J., Agúndez, (2005) *C.R. Chimie*, **8**, 569-578
 - ¹⁷ A., Karlson, M., Stocker, R., Schmidt (1999) *Micropor. Mesopor. Mater*, **27**, 181-184.
 - ¹⁸ D., Trong, On, D., Desplantier-Giscard, C., Danumah, y S., Kaliaguine (2003) *Applied Catalysis A*, **253**, 545-602.
 - ¹⁹ A., Corma, V., Fornés, J., Martínez-Triguero y S. B., Pergher, J. *Catal.* (1999), **186**, 57-63
 - ²⁰ M. Reza Ghadiri (1995) *Adv. Mater*, **7**, 675-682.
 - ²¹ S., Inagaki, S. Guan, T., Oshuna y O., Terasaki (2002) *Nature*, **416**, 304-307.
 - ²² L. F., Chen, L. E., Noreña, J. Navarrete, J. A., Wang, *Materials Chemistry and Physics* (en prensa).
 - ²³ A., Corma, A., Martínez, y V., Martínez-Soria (1997) *J. of Catal.*, **169**, 480-490.
 - ²⁴ P. Schaht, L., Noreña, J., Ancheyta, S., Ramírez, I., Hernández, y L. A., García, (2002) *Catal. Today*, **98**, 115-121.
 - ²⁵ S., Feng (2001) *Science*, **276**, 923-927.
 - ²⁶ L., Okuhara (2001) *Appl. Catal.: A*, **222**, 63-68.
 - ²⁷ U., Grun (1996) *J. Mol. Catal.: B*, **2**, 115-118.
 - ²⁸ B., Diaz (1996) *J. Chromatogr.: A*, **740**, 1-6.
 - ²⁹ L., Stucky (1995) *Phys. Rev.: B*, **52**, R2285-88.
- * mgnc@xanum.uam.mx;
 jarh@xanum.uam.mx
 ** apj@correo.azc.uam.mx;
 lnf@correo.azc.uam.mx
 *** esastre@icp.csic.es

El maíz: origen, composición química y morfología

Claudia Guadalupe Benítez Cardoza, Posgrado de Biomedicina Molecular, Escuela Nacional de Medicina y Homeopatía, IPN, y Heriberto Pfeiffer Perea,* Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

La abuela Ixmucané tomó del maíz blanco y del amarillo e hizo comida y bebida, de las que salió la carne y gordura del hombre y de esta misma comida fueron hechos sus brazos y sus pies. De esto formaron Tepeu y Gucumatx a nuestros primeros padres y madres.

Popol Vuh

Maíz, palabra de origen prehispánico que significa “lo que sustenta la vida”. El maíz es una forma doméstica de una cepa de teosinte (*Zea mays ssp. Parviglumis*), un “pasto” salvaje que pertenece a la familia de las gramíneas y cuyo nombre científico es *Zea mays*. Este cereal, junto con el trigo y el arroz, es uno de los más importantes en el mundo. Su relevancia se debe a que suministra elementos nutritivos al hombre y a los animales, y es materia prima básica para la industria, ya que con él se producen almidón, aceites, proteínas, bebidas alcohó-

licas y edulcorantes alimenticios, entre otros productos. Como alimento puede utilizarse todo el grano, maduro o no; también procesarse con técnicas de molienda en seco para obtener un número relativamente grande de productos intermedios, entre los que podemos mencionar la sémola con partículas de diferentes tamaños y la sémola en escamas y harinas, que a su vez tienen muchos usos en una amplia variedad de alimentos. Vale la pena mencionar que no sólo el grano de maíz se aprovecha, ya que tanto la planta tierna como las hojas secas y la par-



Autorretrato. Juan Soriano, 1952. Óleo sobre tela (110 x 165 cm).

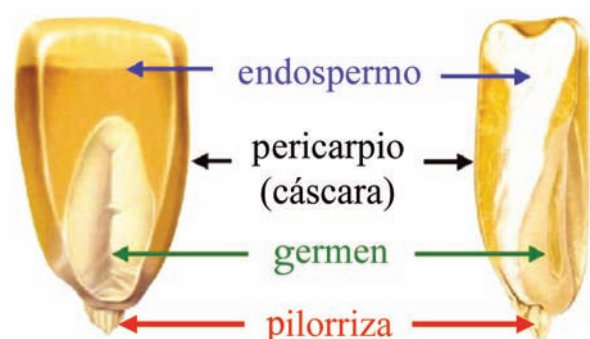


Figura 1. Esquema de la morfología del grano de maíz.

te superior, incluidas las flores, después de la recolección del grano, se utilizan como forraje de calidad relativamente buena para alimentar a los rumiantes de muchos pequeños agricultores de los países en desarrollo. Además en México¹ es común el consumo del huitlacoche (*Ustilago maydis*), un hongo parasitario del maíz.

El ciclo de vida del maíz es semestral y la planta está dotada de un amplio sistema radicular fibroso. Se trata de una

antes de Cristo, en las orillas del río Balsas; sin embargo, aún hay incertidumbre al respecto. Tanto botánicos como antropólogos coinciden en que la agricultura del maíz es un ejemplo muy importante de coevolución de una planta y sus domesticadores: mientras la planta y la sociedad humana evolucionaban, ambos ejercían una gran influencia recíproca.

Se cree que, en el año 2700 antes de Cristo, se introdujo el maíz de Michoa-

mente empezaron a depender más de sus cultivos y menos de los productos de la caza. Para el año 1400 antes de Cristo, el cultivo de maíz había alcanzado las costas mexicanas. Éste cereal era un producto esencial para las civilizaciones maya y azteca, y tuvo un papel importante en las creencias religiosas, las festividades y la nutrición. Ambas culturas incluso afirmaban que la carne y la sangre humanas estaban formadas por maíz. Éste y otros cultivos mesoamericanos los introdujeron en Europa los españoles, y se difundieron² a lo largo del siglo XVI por los lugares de clima más cálido del Mediterráneo, luego por Europa septentrional y más tarde en África, India y China.

El grano individual del maíz es botánicamente una cariósipide y está formado por cuatro estructuras principales: el pericarpio o cáscara, el germen o embrión, el endospermo y la piloriza, como se muestra en la figura 1.

El pericarpio, cáscara o salvado se caracteriza por un elevado contenido de fibra cruda, aproximadamente 87 por ciento; la fibra está constituida fundamentalmente por hemicelulosa y celulosa. El resto de la composición química de la cáscara son cenizas, proteínas y azúcares. En la micrografía obtenida por microscopia electrónica de barrido (figura 2) se puede apreciar la estructura fibrilar formada en la cáscara debido al alto contenido de fibra en esta parte del grano de maíz. La función primordial de esta estructura fibrilar es formar una red

En las cuevas de Coxcatlán se innovaron los procesos de molienda del maíz

especie que se reproduce por polinización cruzada de la flor femenina (elote) y la masculina (espiguilla), que se encuentran en distintos lugares de la planta. Las panojas (mazorcas) son las estructuras donde se desarrolla el grano, en un número variable de hileras (12 a 16), que producen de 300 a mil granos, que pesan entre 190 y 300 gramos cada mil granos. El peso depende de las distintas variaciones genéticas, ambientales y de cultivo; el grano constituye aproximadamente 42 por ciento del peso seco de la planta. El maíz es a menudo de color blanco o amarillo, aunque también hay variedades de color negro, rojo y jaspeado; el color depende de compuestos como carotenos y xantofilas, que se depositan o almacenan en diferentes estructuras del grano.

Diversos estudios han propuesto que la domesticación del maíz pudo haber ocurrido entre los años 4000 y 3000

cán en el valle de Tehuacán, Puebla. Los residentes de las cuevas de Coxcatlán innovaron los procesos de la elaboración de tortillas y molienda del grano de maíz con morteros de piedra. Durante un periodo de dos mil años, los residentes de Coxcatlán y de Oaxaca gradual-

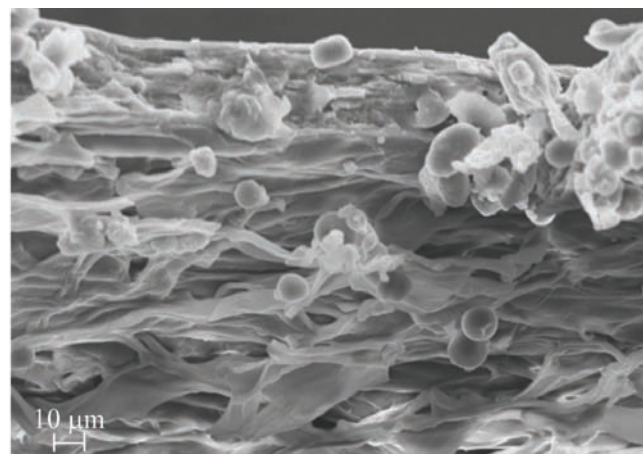


Figura 2. Imagen microscópica del pericarpio o cáscara en la que se observa la estructura fibrilar.

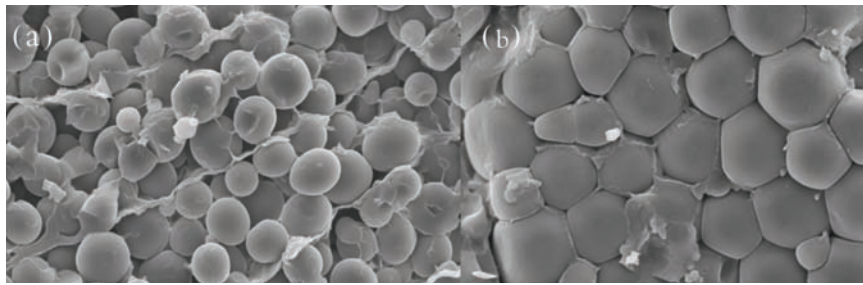


Figura 3. Imagen del microscopio electrónico de barrido en la que se aprecian las diferentes partes del endospermo: a) parte central y húmeda del endospermo y b) sección seca y externa del endospermo.

que proteja y contenga a las demás estructuras del grano.

El endospermo provee los nutrientes para el germinado de la semilla, hasta el momento en que la nueva planta tenga suficiente área de hoja para hacerse autótrofa. Esta estructura posee un alto contenido de almidón (87 por ciento) y aproximadamente 8 por ciento de pro-

teínas. Además, en la parte “seca” del endospermo la parte proteica se ve como una interfase continua entre las partículas de

El maíz suministra elementos nutritivos al hombre y a los animales, y es materia prima para la industria

teínas. Esta composición se aprecia claramente en una micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido (figura 3), en la que se observan dos tipos de partículas: esféricas y laminares.

Las estructuras esféricas son los gránulos de almidón, mientras que la estructura laminar está formada por proteínas. Además, esta parte del grano de maíz contiene aproximadamente 5 por ciento de agua. La distribución del contenido del agua en el endospermo produce dos morfologías diferentes en esta sección del grano de maíz, pues el líquido se concentra en la parte interna del grano, mientras que la parte cercana a la cáscara presenta un menor contenido de agua; por lo tanto, la morfología del endospermo “seco” tiene un aspecto mucho más compacto que la sección del endospermo “húmedo”. En la parte “húmeda” del endospermo (figura 3a) se aprecian³ las esferas de almidón y las

laminas proteicas con una densidad de masa total menor a la densidad de masa observada en la parte “seca” del endospermo (figura 3b). Esto se debe al mayor o menor contenido de agua en las dos diferentes secciones del endospermo. Además, en la parte “seca” del endospermo la parte proteica se ve como una interfase continua entre las partículas de



Figura 4. Estructura morfológica detallada de los dos componentes del endospermo: el almidón (partículas esféricas) y la sección proteica, que forma láminas entre las partículas del almidón; asimismo, se observa que la parte proteica envuelve a las partículas de almidón.

En la figura 4 puede observarse de una manera detallada la morfología del endospermo: la estructura proteica recubre las partículas de almidón (esferas) y se interconecta mediante una serie de láminas que se encuentran entre las mismas partículas de almidón.

El germen o embrión es la estructura a partir de la cual se desarrollará una nueva planta. Se caracteriza por un elevado contenido de grasas, proteínas y minerales. En este caso, la estructura morfológica del germen de maíz presenta una morfología muy densa (figura 5). Esta morfología puede estar relacionada con el alto contenido de minerales, los cuales tienen estructuras mucho más compactas que las de las proteínas y las grasas.

La piloriza es una estructura cónica de tejido inerte que une el grano y el carozo (comúnmente conocido como olote). Al igual que el pericarpio, está compuesta principalmente de celulosa y hemicelulosa, entre otros carbohidratos complejos.

Valor nutritivo del maíz⁴

Debido a su ingesta relativamente elevada en los países en desarrollo, a los cereales no se les puede considerar sólo una fuente de energía, proporcionada por el almidón, sino que además suministran cantidades notables de proteínas y otros nutrimentos. Vale la pena mencionar que cada una de las partes del

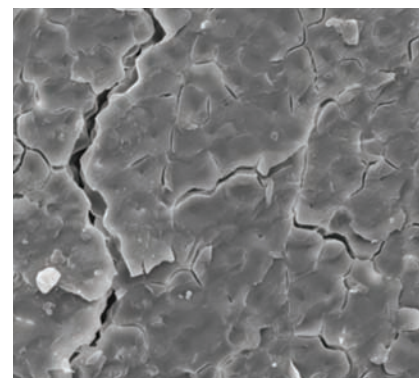


Figura 5. Imagen microscópica del germen, en la cual se observa una alta densidad por la presencia de minerales y fracturas debidas a la pérdida de agua durante el proceso de preparación de la muestra.

grano de maíz difiere considerablemente en su composición química, que a su vez varía ampliamente por causas tanto genéticas como ambientales.

Almidón y otros carbohidratos

El componente químico principal del grano de maíz es el almidón, al que corresponde hasta 72–73 por ciento del peso del grano. El almidón está formado por dos polímeros de glucosa: amilosa y amilopectina. La amilosa es una molé-

culas dependiendo de su solubilidad y su secuencia: α , β , γ ⁵ y δ ; cada una de estas clases son conjuntos de por lo menos una decena de proteínas con secuencias distintas que se han determinado genéticamente, y c) otra de las fracciones está constituida por las proteínas solubles en soluciones alcalinas en presencia de mercaptoetanol; esta fracción representa aproximadamente uno por ciento de la proteína total en el grano.



El contenido de proteínas del maíz puede oscilar entre 8 y 11 por ciento del peso del grano

cula esencialmente lineal de unidades de glucosa, que constituye hasta 25–30 por ciento del almidón. El polímero amilopectina también consiste en unidades de glucosa, pero en forma ramificada, y constituye hasta 70–75 por ciento del almidón. Otros hidratos de carbono son azúcares sencillos en forma de glucosa, sacarosa y fructosa, en cantidades que varían de 1 a 3 por ciento del peso del grano.

Proteínas

En las variedades comunes de maíz, el contenido de proteínas puede oscilar entre 8 y 11 por ciento del peso del grano y, en su mayor parte, se encuentran en el endospermo. Las proteínas de los granos del maíz han sido estudiadas ampliamente y están formadas de varias fracciones distintas: a) la fracción de proteínas soluble en agua, constituida por albúminas y globulina; b) la fracción de proteínas solubles en alcohol, constituida por las prolaminas o zeínas —esta fracción representa entre 50 y 60 por ciento del total de proteína del endospermo, por lo que se consideran las proteínas de reserva más importantes—, su función es servir como fuente de nitrógeno para el germinado de la semilla; las zeínas son ricas en prolina, glutamina, leucina y alanina. Se clasifican en cuatro

Aceite y ácidos grasos

El aceite del grano de maíz está fundamentalmente en el germen y viene determinado genéticamente, con valores que van de 3 a 18 por ciento. El aceite de maíz tiene bajo nivel de ácidos grasos saturados: ácido palmítico y esteárico, con valores medios de 11 y 2 por ciento respectivamente. En cambio, contiene niveles relativamente elevados de ácidos grasos poli-insaturados, fundamentalmente ácido linoléico, con un valor medio de cerca de 24 por ciento. Sólo se

han encontrado cantidades mínimas de ácidos linolénico y araquidónico. Además, el aceite de maíz es relativamente estable, pues contiene únicamente pequeñas cantidades de ácido linolénico (0.7 por ciento) y niveles elevados de antioxidantes naturales. Cabe recordar que los ácidos grasos saturados pueden afectar negativamente varios factores relacionados con enfermedades cardiovasculares y arteriosclerosis; mientras que los ácidos grasos poli-insaturados pueden tener efectos benéficos en el sistema

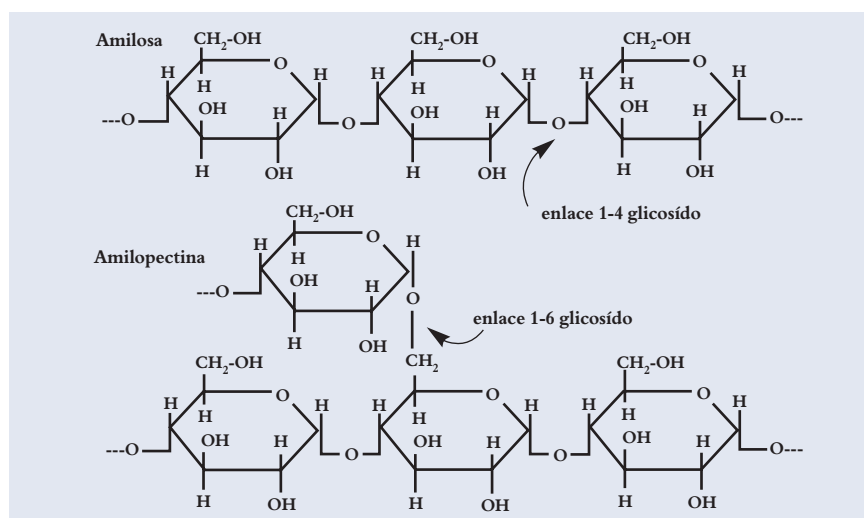


Figura 6. Componentes químicos del almidón: amilosa (molécula lineal) y amilopectina (conjunto de moléculas de glucosa, asociadas en forma ramificada).

cardiovascular; por eso el aceite de maíz goza de buena reputación, debido a la distribución de sus ácidos grasos, fundamentalmente el ácido linoléico.

La concentración de cenizas en el grano de maíz es aproximadamente de 1.3 por ciento, pero ese porcentaje varía considerablemente debido a factores ambientales, como tipo de suelo, riego y fertilización, entre otros. El germen es relativamente rico en minerales, con un valor medio de 11 por ciento, frente a menos de uno por ciento en el endospermo. El germen proporciona casi 78 por ciento de todos los minerales del grano. Los elementos químicos que más abundan en forma de minerales son fósforo, potasio y magnesio, y se encuentran en su totalidad en el embrión con valores de entre 0.90 y 0.92 por ciento dependiendo de la variedad del maíz.

Vitaminas

El maíz tiene vitaminas⁶ tanto liposolubles como solubles en agua. El grano de maíz contiene dos vitaminas liposolubles: la provitamina A o carotenoide y la vitamina E. Los carotenoides se hallan

sobre todo en el maíz amarillo; por el contrario, el maíz blanco tiene un escaso o nulo contenido. La mayoría de los carotenoides se encuentran en el endospermo duro del grano y sólo pequeñas cantidades en el germen. Sin embargo, los carotenoides del maíz amarillo pueden destruirse durante el almacenamiento. Por ejemplo, se ha visto que en el maíz recién cosechado los valores llegan a 4.8 mg/kg, pero al cabo de 36 me-

El maíz tiene vitaminas tanto liposolubles como solubles en agua

ses de almacenamiento disminuyen a 1.0 mg/kg. La otra vitamina liposoluble, la vitamina E, se localiza principalmente en el germen y su contenido en el maíz depende de la variedad genética.

Por otro lado, las vitaminas solubles en agua se encuentran sobre todo en las capas externas del grano de maíz y, en menor medida, en el germen y el endospermo. Se han encontrado cantidades



variables de tiamina y riboflavina en el grano y su contenido está determinado por el medio ambiente y las prácticas de cultivo, más que por la estructura genética, aunque se han encontrado diferen-

cias en el contenido de estas vitaminas entre las distintas variedades. La vitamina soluble en agua a la que se han dedicado más investigaciones es el ácido nicotínico, a causa de su asociación con la deficiencia de niacina, o pelagra, fenómeno muy difundido en las poblaciones que consumen grandes cantidades de maíz. Al igual que sucede con otras vitaminas, el contenido de niacina es distinto según las variedades de maíz, con valores medios de aproximadamente 20 µg/g.

La pelagra se caracteriza por lesiones rojas en la piel, diarrea, debilidad, confusión mental y, en casos extremos, degeneración mental y física. Sin embargo, este síndrome no era común entre las poblaciones mesoamericanas sino que empezó a observarse en el siglo XVIII en el sur de Europa y de Estados Unidos y más tarde en el norte de África. Es probable que esto se deba a que la exportación del cultivo y consumo del maíz no fue acompañado de la exportación de las costumbres culinarias. El tratamiento alcalino del maíz, según algunos informes, destruye su factor pelagagénico. Las pruebas recogidas por un gran número de investigadores permiten suponer que la pelagra se debe a un desequilibrio de los aminoácidos esenciales que aumenta las necesidades de niacina. Esta suposición ha sido objeto de amplias discusiones entre quienes afirman que la niacina del maíz, debido



Naturaleza muerta. Juan Soriano, 1941. Óleo sobre tela (51 x 61 cm).

a su estructura química, no es aceptada por el organismo, y quienes están a favor de la teoría de un equilibrio mejorado de aminoácidos inducido por el proceso alcalino de cocción, dado que el tratamiento con cal permite la asimilación de la niacina por parte del organismo. En este sentido, se ha demostrado que la diferencia entre el maíz en bruto y el maíz tratado con cal, en lo que se refiere a su actividad biológica y acción pelagragénica, se debe más a las diferencias de equilibrio de aminoácidos que a la niacina no disponible. El tratamiento

de su valor nutritivo no acaba cuando se cosecha el grano; los eslabones posteriores de la cadena, como el almacenamiento y la elaboración, también se prestan a una disminución notable de la calidad nutritiva del maíz y, lo que es peor, a volverlo inservible para el consumo humano o animal, así como para aplicaciones industriales.

Finalmente, es interesante mencionar que recientemente se ha propuesto utilizar el grano de maíz como materia prima para la fabricación de películas para envolver alimentos. Existen distin-

El tratamiento del maíz con cal permite la asimilación de la niacina

alcalino del maíz mejora el equilibrio de los aminoácidos; por eso se han hecho múltiples esfuerzos para mejorar el aprovechamiento biológico de sus nutrientes; así, se han ensayado tres métodos: la manipulación genética, la elaboración y el enriquecimiento.

Por último, con respecto a las vitaminas, el maíz no tiene vitamina B12 y el grano maduro puede contener sólo pequeñas cantidades de ácido ascórbico y aproximadamente 2.69 mg/kg de piridoxina asimilable. Otras vitaminas, como la colina, el ácido fólico y el ácido pantoténico se encuentran en concentraciones pequeñísimas.

La posibilidad de modificación de los componentes químicos del maíz y

tas alternativas; por ejemplo, el uso de películas que combinen las propiedades de las zeínas y del almidón de maíz rico en amilosa. La hidrofobicidad de las zeínas confiere una buena resistencia al agua, mientras que la hidrofiliidad del almidón permite una adecuada protección ante el intercambio de gases.

Otra alternativa que se ha estudiado es la de producir películas principalmente a base de zeínas que requieren ser plastificadas con mezclas de glicerol y polietilenglicol, o bien con ácidos grasos como el ácido palmítico y el ácido esteárico, para mejorar ciertas propiedades como la extensibilidad y la tensión. Las películas de zeínas, además de ser una alternativa segura y biodegradable



La luna. Juan Soriano, 1993. Escultura monumental en bronce.

para la industria alimenticia, se utilizan como soporte-envoltorio en el cultivo de células hepáticas humanas y de fibroblastos de ratón. Se ha demostrado que la zeína es un biomaterial prometedor debido a su buena biocompatibilidad en la ingeniería del desarrollo de tejidos.

Bibliografía

- ¹ J. Dong, J. Sun y J.Y. Wang, *Biomaterials*, **25** (2004) 4691-697.
- ² H. McGee, *On food and cooking, the science and lore of the kitchen*, Collier Books, Nueva York, 1988.
- ³ N. Parris, L.C. Dickey, M.J. Powell, D.R. Coffin, R.A. Moreau y J.C.J. Craig, *Agric. Food Chem*, **50** (2002) 3306-3308.
- ⁴ M. Petersson, N. Lorén y M. Stading, *Biomacromolecules*, **6** (2005) 932-941.
- ⁵ *Maize in human nutrition*, FAO Corporate Document Repository, http://www.fao.org/documents/show_cdr.asp?url_file=/docrep/T0395E/T0395E03.htm
- ⁶ The Maize Page, Iowa University, <http://maize.agron.iastate.edu/technical.html>

*pfeiffer@iim.unam.mx



Pruebas mecánicas en implantes

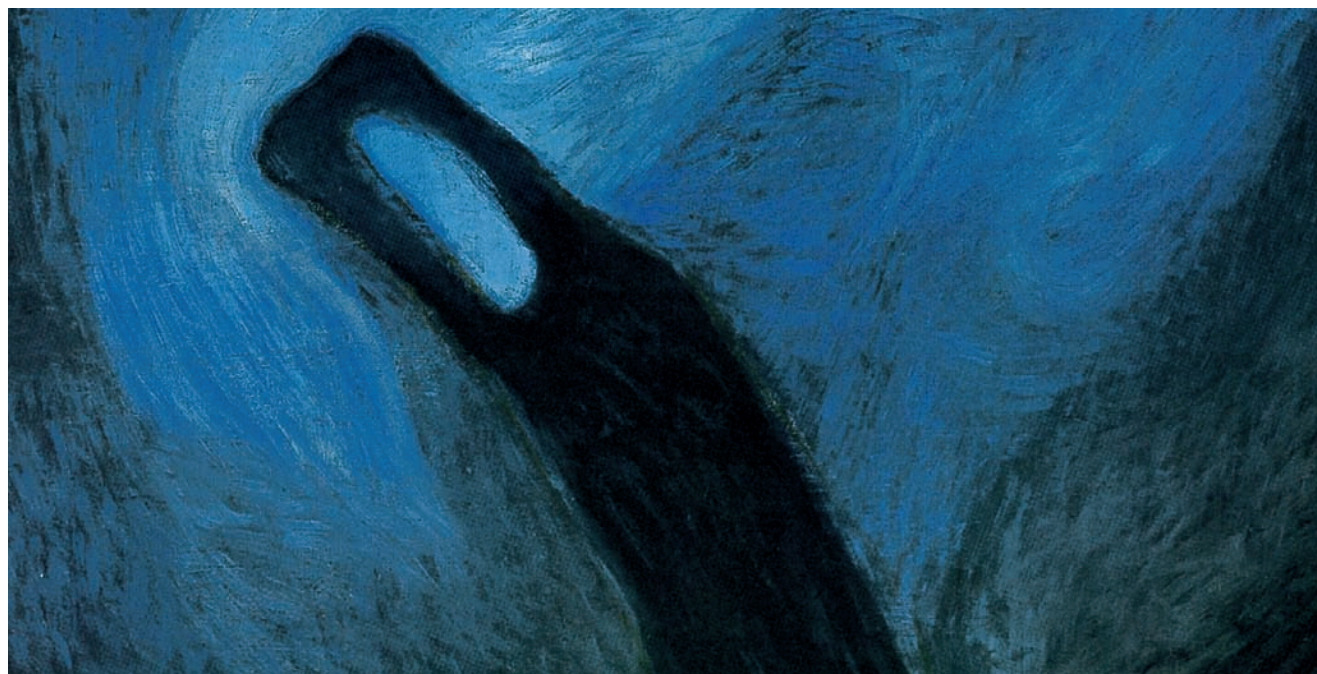
Gerardo Presbítero Espinosa,* Estudiante Asociado al Laboratorio de Biomateriales, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Las aplicaciones de la física en la medicina son cada día más variadas y, en algunos campos, indispensables; por ejemplo, en la ortopedia, la cardiología, la cirugía en general, los diagnósticos, etcétera. Uno de los temas más novedosos es el estudio de los biomateriales. En el campo de la física médica, materiales con ciertas características se utilizan como implantes para distintos tipos de tejidos, entre los que se encuentra el tejido óseo, para el que se emplea hueso de bovino. Desde luego, en cada caso se necesitan pruebas físicas, químicas, médicas y biológicas para asegurarse de que el material estudiado es implantable.

Entre las pruebas físicas se encuentran las mecánicas, que son aquellas realizadas a un material para conocer sus propiedades mecánicas, como la resistencia del hueso a fuerzas exter-

nas. Entre las pruebas químicas se estudia la composición del material, importante porque de eso depende su toxicidad. Las pruebas de biocompatibilidad conforman las medicobiológicas y se realizan para asegurar que los implantes puedan ser aceptados como agentes externos por el organismo; indican si el material puede ponerse en contacto directo con tejido vivo sin causarle ningún daño. El caso más conocido son las prótesis óseas y será al que nos referiremos en este artículo.

El hueso está formado por tejido óseo, que es un tipo de tejido conjuntivo caracterizado por la presencia de células y matrices intercelulares amorfas y fibrilares, entre las que circula el líquido de los tejidos. El conjunto de huesos conforma el sistema esquelético, que sirve de soporte al organismo y permite su locomoción, además de proteger los órganos —como



De la serie *Fragmentos: Sombra con hueso*. Gilda Castillo, 2002. Óleo sobre tela (140 x 160 cm). Detalle.

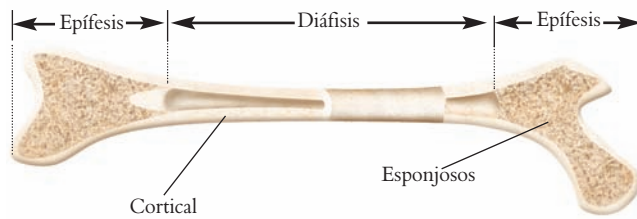


Figura 1. Hueso cortical y esponjoso en un fémur.

el cerebro, los pulmones y el corazón— y de conducir el sonido a través de los huesecillos del oído medio. Por si esto fuera poco, en el sistema esquelético se produce la sangre del organismo y se almacenan las sustancias químicas necesarias para el buen funcionamiento del mismo.¹

material a ser penetrado en su superficie.²

La estructura del hueso compacto o trabecular y la colágena juegan un papel muy importante en la mecánica del hueso.

Cuanto mayor sea el contenido de colágena, mayor será la capacidad del

Las pruebas de biocompatibilidad se realizan para asegurar que los implantes sean aceptados por el cuerpo

Existen dos tipos de hueso (figura 1): el hueso cortical o compacto, que se encuentra en la parte exterior y es muy poco poroso, y el hueso esponjoso o trabecular, que se encuentra en la parte interna y es poroso, por lo que soporta fuerzas externas aplicadas más pequeñas que el hueso cortical; es el que se utiliza para los implantes debido a su porosidad.²

Se sabe que entre 60 y 70 por ciento de la composición del hueso es mineral y el resto es materia orgánica; este contenido orgánico es principalmente colágena (de 90 a 95 por ciento).^{2,3}

En general, para caracterizar la resistencia mecánica de los materiales se requiere conocer: *a)* la fuerza de tensión, que es la fuerza aplicada a lo largo del material, estirándolo o comprimiéndolo, hasta llegar al punto de fractura; *b)* la ductilidad, que es la capacidad de deformación que tienen los materiales antes de fracturarse; *c)* la tenacidad o la energía requerida para fracturar un material, y *d)* la dureza, que es la resistencia del

hueso para soportar fuerzas externas o, dicho de otro modo, su módulo de Young será mayor. En el espacio trabecular se encuentran las arterias, venas,

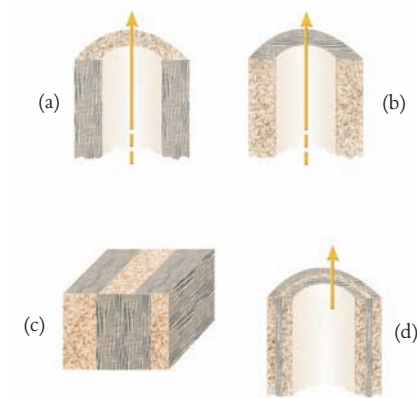


Figura 2. *a)* Las osteonas, cuyas fibras de colágena están orientadas en sentido longitudinal, tienen mayor resistencia a las cargas de compresión; *b)* cuando las fibras están orientadas transversalmente tienen menor resistencia a la compresión, y *c)* y *d)* cuando las fibras se orientan sin dirección definida resisten mucho a la compresión, así como a ser dobladas. La tensión debe aumentar en este caso.

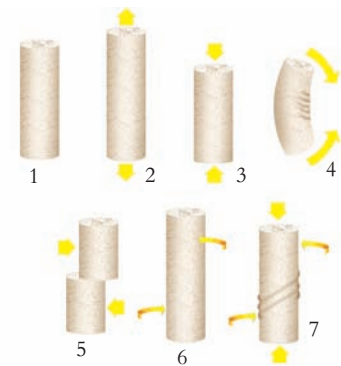


Figura 3. Distintos tipos de pruebas mecánicas

1. Sin carga.
2. Tensión. Cargas iguales y opuestas se aplican hacia fuera del material que se está probando.
3. Compresión. Se aplican cargas iguales y opuestas hacia el interior del material.
4. Doblamiento. Las cargas se aplican a la estructura, de tal manera que causan un doblamiento sobre su eje.
5. Cizalla. La carga se aplica paralelamente a la superficie de la estructura.
6. Torsión. La carga se aplica a la estructura de tal manera que causa que ésta gire sobre su eje. Lo que provoca este tipo de carga es una torca sobre la estructura.
7. Cargas combinadas. Son combinaciones de las cargas que se acaban de explicar.²

fibras de colágena, etcétera; cuando las trabéculas se encuentran en sentido longitudinal presentan un mayor módulo de Young que cuando se encuentran en sentido transversal³ (figura 2).

Las pruebas mecánicas se llevan a cabo con los experimentos descritos en la figura 3:

La forma de medir cuánto soporta un material las fuerzas externas que se le aplican es por medio de las llamadas pruebas mecánicas, con las cuales se puede determinar, entre otras propiedades, el módulo de Young. Para llevarlas a cabo es necesario hacer probetas del material, esto es, muestras con una geometría específica determinada por las normas bajo las cuales se desea realizar el experimento.

Dos conceptos importantes en las pruebas mecánicas son: *a)* tensión o esfuerzo, que es la carga aplicada sobre la superficie del material, y *b)* deformación, que es la diferencia de la longitud final de la muestra, menos la longitud inicial, dividida entre la longitud inicial,



De la serie *Fragmentos: Sombras con círculo*.
Gilda Castillo, 2001.
Óleo sobre tela (160 x 200 cm). Detalle.

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$$

donde σ : tensión, F : fuerza aplicada, A : área transversal a la fuerza, ε : deformación, Δl : cambio en la longitud, l_0 : longitud original del material.

Las unidades de tensión son newtons por metro cuadrado (N/m^2) también llamados pascles (Pa). A partir de estas definiciones de deformación y tensión se puede expresar la ley de Hooke en términos cuantitativos:

$$\sigma = E\varepsilon, E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

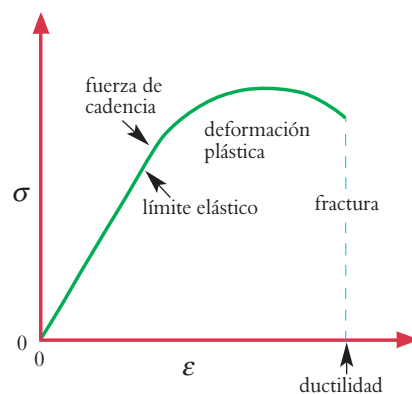


Figura 4. Gráfica esfuerzo-deformación para un material sometido a una prueba de compresión.

donde E es una constante de proporcionalidad relacionada con las propiedades elásticas de los materiales. Esta constan-

Las pruebas mecánicas están relacionadas con isotropía, anisotropía y expansión lateral

te es el módulo de Young o módulo de elasticidad y será la pendiente de la porción elástica en una gráfica tensión-deformación.^{4,5,6}

Al hacer una prueba mecánica, la gráfica que se obtiene es la figura 4.

Así se obtiene una relación entre la tensión y la deformación, que se compone de una parte elástica, y se forma una recta cuya pendiente es el módulo de elasticidad o módulo de Young. Esta

parte elástica significa que el material podrá regresar a sus condiciones iniciales al dejar de aplicarle fuerzas externas.

Si llega a su límite elástico, comienza la deformación plástica, lo que nos indica que el material ya no regresará a sus condiciones iniciales. Esta deformación plástica comienza a ser considerable a partir de la fuerza de cedencia. En la deformación plástica el material está deformado por la tensión. Por último se llega al punto de fractura del material.^{7,8,9}

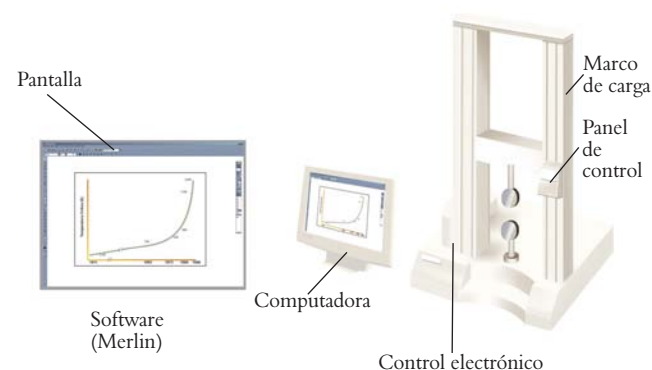
Las pruebas de compresión en hueso de bovino se realizaron en una máquina de pruebas mecánicas universal marca INSTRON (figura 5).

La máquina universal INSTRON se conforma de una pantalla, una computadora, un control electrónico, un panel

de control y un marco de carga, que es donde se ponen las probetas para someterlas a las pruebas mecánicas.¹⁰

Las pruebas mecánicas están relacionadas con los siguientes conceptos: isotropía, anisotropía y expansión lateral. Un material isotrópico es aquel en el que no importa la orientación en la que se hagan las pruebas mecánicas; su resistencia a fuerzas externas o, mejor dicho, su módulo de Young será el mismo, in-

Figura 5.
Máquina universal
INSTRON.



dependientemente de la orientación de las fuerzas aplicadas. En un material anisotrópico, el módulo de Young cambia al variar la orientación de las fuerzas aplicadas; el hueso es un material anisotrópico, razón por la que las pruebas mecánicas se deben hacer orientando las trabéculas en sentido longitudinal y transversal respecto de la fuerza aplicada.

La expansión lateral se refiere a que al aumentar el cociente D/L , donde D es el diámetro de una probeta cilíndrica y L la longitud de ésta, la relación tensión-deformación (figura 6) también aumentará.^{11, 12}

En las pruebas de compresión que se hicieron en este caso nos regimos por las normas de la American Society for Testing and Materials (ASTM) para hacer pruebas mecánicas. Existen otras,

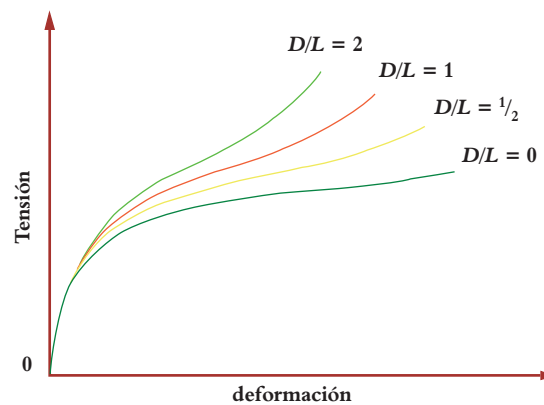


Figura 6. Se muestran las diferentes curvas al cambiar la longitud con respecto al diámetro de las probetas.

Además, se sabe que el módulo de Young depende de la edad del hueso, pues el módulo de Young disminuye al deteriorarse el tejido óseo con la edad del animal; de la viscosidad, que es una

co^{6,7}—; la velocidad de deformación, ya que al aumentar ésta, también aumenta el módulo de Young (figura 7).^{14, 2, 15}

Las pruebas de compresión se hicieron con la ayuda de la máquina univer-

Es necesario someter los implantes de huesos a pruebas mecánicas, para determinar su resistencia a fuerzas externas

como las de la International Organization for Standardization (ISO) y las del Comité Europeo de Normalización (CEN).¹³

Las normas ASTM indican que para este tipo de pruebas de compresión las probetas deben tener una relación de 1:2 entre su diámetro y su longitud.

propiedad que presentan los materiales, diferente de la elasticidad, en la que sus átomos se ordenan en cadenas paralelas y, al aplicar fuerzas externas sobre ellas, éstas se desplazan unas sobre otras —el hueso es un material que presenta propiedades tanto viscosas como elásticas, por lo que se conoce como viscoelásti-

sal INSTRON del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

Es necesario someter los implantes de huesos a pruebas mecánicas, para determinar su resistencia a fuerzas externas. Generalmente, los materiales para implantes óseos se someten a pruebas de resistencia a la compresión (figura 8).

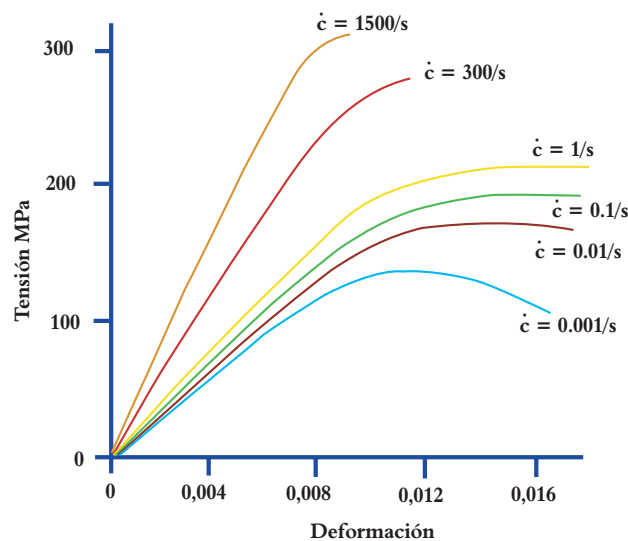
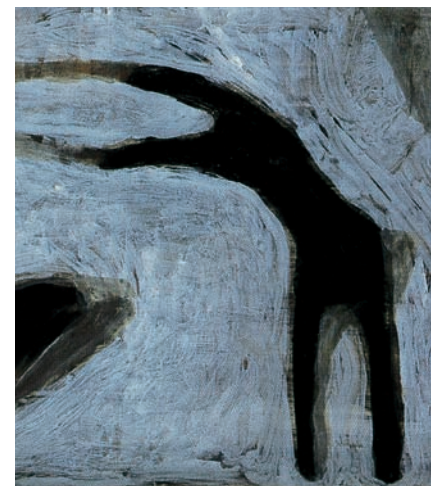
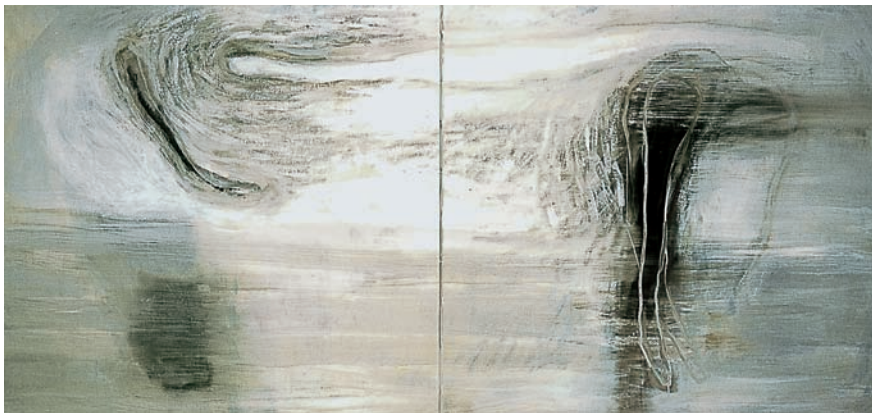


Figura 7. Se muestra la variación de las curvas al cambiar la velocidad de compresión.



Sin título. Gilda Castillo, 2002. Grafito, carbón y gouache sobre papel (44.5 x 49.5 cm). Detalle.



De la serie *Fragmentos III*. Gilda Castillo, 2001. Óleo sobre tela (80 x 160 cm).

Como ejemplo, ilustramos lo anterior empleando hueso de bovino fresco, cada muestra, para determinar la resistencia a la compresión. Los experimen-

El hueso con colágena soporta fuerzas externas mayores que aquel sin colágena

tos se llevaron a cabo tanto en la dirección longitudinal como en la transversal a las trabéculas. Las dimensiones de las probetas empleadas fueron de 15 mm

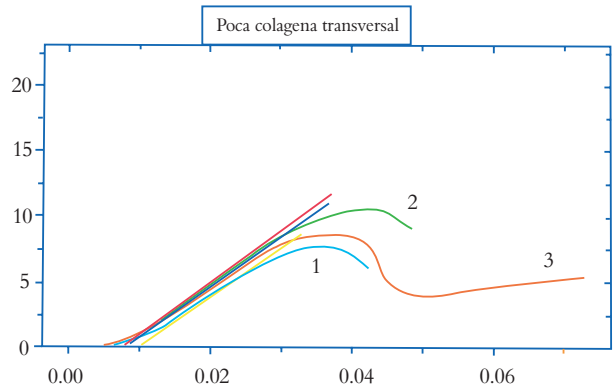


Figura 9. Gráfica de tensión vs. deformación para el hueso con poca colágena con las trabéculas en sentido transversal.

Tabla 1. Módulo de Young		
	Longitudinal	Transversal
Hueso fresco	1151.122 ± 9.9988 MPa	699.745 ± 3.1480 MPa
Hueso con colágena	613.67 ± 6.1264 MPa	402.490 ± 3.3948 MPa
Hueso sin colágena	447.148 ± 2.5184 MPa	387.182 ± 6.3110 MPa

de diámetro y 30 mm de longitud. La velocidad de deformación empleada durante la prueba fue de 1 mm/min. Se usó el módulo de Young como criterio para decidir cuál material es el mejor sustituto del hueso.

Los resultados obtenidos de esta prueba se registraron en forma de gráfico de esfuerzo contra deformación (figura 9). En esta gráfica, la pendiente en la región de comportamiento lineal se usa para calcular el módulo de Young. En la tabla 1 se observa el promedio de los resultados de la prueba de compresión de las tres probetas ensayadas, para las direcciones longitudinal y transversal de las trabéculas.

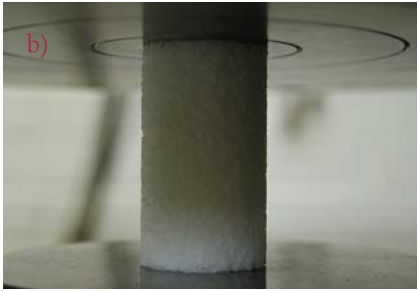


Figura 8. a) La máquina universal INSTRON del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM; b) hueso fresco de bovino comprimido en la máquina universal INSTRON.

Los resultados muestran que el hueso con colágena soporta fuerzas externas mayores que aquel sin colágena. De la misma forma, la resistencia en la direc-



De la serie *Fragmentos: Sombra*. Gilda Castillo, 2002. Óleo sobre tela (40 x 200 cm). Políptico.

ción longitudinal a las trabéculas es mayor que en la transversal. De los resultados también se deduce que el hueso que contiene colágena es mejor, desde el punto de vista de sus propiedades mecá-

Hall, Londres, 1992, pp. 58-59.

³ A. Ravaglioli, A. Krajewski, *Bioceramics*, Chapman and Hall, Londres, 1992, pp. 20-25, 37-41.

⁴ W. Brostow, *Science of Materials*, Robert

⁷ M.A. White, *Properties of Materials*, Oxford University Press, Oxford, Nueva York, 1999, pp. 287-296, 306.

⁸ J. Valenta, *Biomechanic*, Elsevier, Amsterdam, 1993, pp. 108-112.

El hueso que contiene colágenas es mejor, desde el punto de vista de sus propiedades mecánicas, para ser usado como implante

nicas, que el que no contiene colágena para ser usado como implante.

Bibliografía

¹ F.W. Sears, M.W. Zemansky, H.D. Young, R.A. Freedman, *Física Universitaria*, Vol. 1, Addison Wesley Longman, México, 1998, p. 274.

² A.W. Miles, K.E. Tanner; *Strain Measurement in Biomechanics*, Chapman and

E. Krieger Publishing Company, Florida, 1979, pp. 304-307.

⁵ B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemons, *Biomaterials Science*, Academic Press, San Diego, California, 1996, pp. 15-18.

⁶ D.R. Askeland, *The Science and Engineering of Materials*, PWS-Kent Publishing 1 Company, Boston, Massachusetts, 1987, pp. 145-154, 524-525.

⁹ M.D. Bermúdez, F. Faura, G. Martínez, J. Ojados, *Prácticas de ciencia de materiales*, Secretariado de Publicaciones, Universidad de Murcia, 1992, pp. 113-114.

¹⁰ E. Villarreal Ramírez, "Estudio de tejido óseo implantado con acero y zinc empleando técnicas físicas", tesis, Facultad de Ciencias, UNAM, México, 2002, pp. 11-13.

¹¹ P.P. Benham, R.J. Crawford, *Mechanics of Engineering Materials*, Longman Scientific and Technical, Essex, 1987, pp. 492-494.

¹² J.E. Davies, *Bone Engineering*, Squared Incorporated, Toronto, Canada, 2000, pp. 376, 455.

¹³ R. Sastre, S. de Aza, *Biomateriales*, Faenza Editrico Iberica, España, 2004, p. 159.

¹⁴ D. Knudson, *Fundamentals of Biomechanics*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, Nueva York, 2003, pp. 69-74.

¹⁵ F.H. Silver, D.L. Christiansen, *Biomaterials Science and Biocompatibility*, Springer-Verlag, Nueva York, 1999, pp. 207-208.



De la serie *Fragmentos: Sombras*. Gilda Castillo, 2002. Óleo sobre tela (40 x 200 cm). Políptico, detalle.

* gpresbitero@yahoo.com.mx

Carbono amorfo y cuasidiamante

Sandra Rodil,* Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Introducción

El carbono es el elemento número seis de la tabla periódica; es decir, su número atómico es seis y su masa atómica es 12; esta posición en la tabla periódica no le confiere ninguna característica especial. Sin embargo, todos sabemos que es el elemento básico para la vida, es el sexto elemento más abundante del universo y forma un gran número de compuestos, mayor que la suma total de todos los otros elementos.

Para lograr esta gran cantidad de compuestos forma enlaces químicos en tres hibridaciones diferentes. La hibridación es el proceso por el cual se acomodan los electrones externos o de valencia de los átomos para formar enlaces con otros átomos. El carbono tiene una distribución electrónica fundamental $1s^2 2s^2 2p^2$, de modo que se diría que solo puede enlazarse con

otros dos elementos, es decir, tendría una valencia de 2. Sin embargo, sabemos que al contrario, el carbono tiene normalmente una valencia de 4. Lo que sucede es que para formar enlaces promueve electrones a un orbital superior formando orbitales atómicos híbridos: sp^1 , sp^2 y sp^3 . El término sp se refiere a la combinación de electrones de los orbitales s y p , mientras que el número indica el número de enlaces equivalentes que forma.

En la hibridación sp^1 forma un solo enlace con otro átomo. La hibridación sp^1 es más común entre CH , CN y otros elementos, pero no entre átomos de carbono, aunque en el espacio se han detectado señales que indican la presencia de carbonos, que son sólidos compuestos de átomos de carbono enlazados en forma sp^1 e incluso hay reportes de su obtención en



Morada antigua. Gunther Gerzso, 1963. Detalle.

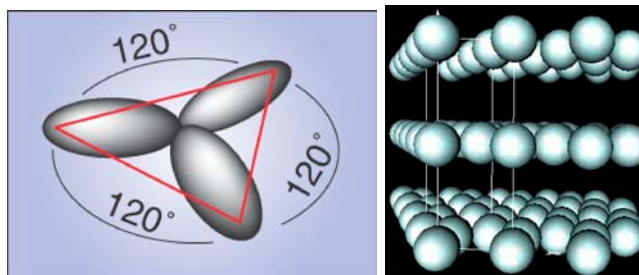


Figura 1. Enlace sp^2 y estructura de los átomos de carbono en el grafito.

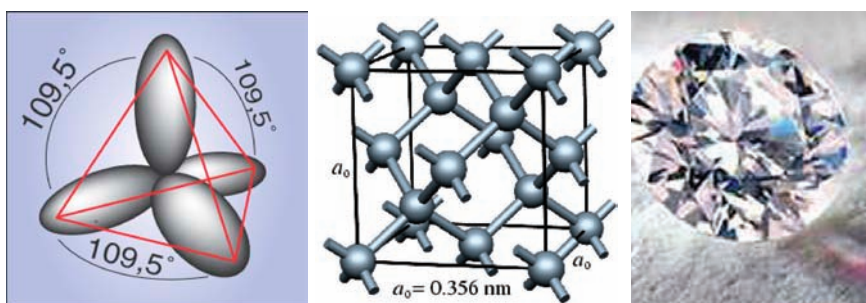


Figura 2. Enlace sp^3 y estructura de los átomos de carbono en el diamante.

laboratorios. Las otras dos hibridaciones son más conocidas, tanto en los hidrocarburos como en sólidos de carbono.

El carbono elemental se conoce en dos formas alotrópicas: el diamante y el

grafito. En el grafito, los átomos tienen una hibridación sp^2 formando tres enlaces entre sí a 120° en una estructura plana, siendo ésta la estructura de equilibrio a presión y temperatura ambiente (figura 1). En el diamante, los átomos forman enlaces con hibridación sp^3 con cuatro vecinos a 109.5° , lo que da lugar a una estructura tridimensional tetraédrica (figura 2).

El carbono elemental se conoce en dos formas alotrópicas: diamante y grafito

Además de los ejemplos mencionados anteriormente, en los últimos años se han encontrado estructuras minúsculas que muestran un ordenamiento diferente de los átomos; éstas son los famosos fullerenos y nanotubos de carbono; ambos exhiben hibridación sp^2 con algunas variaciones. Los fullerenos con-

tenen anillos de 5 y 6 átomos, lo que permite que la estructura se cierre como los domos geodésicos (figura 3a). Por otro lado, los nanotubos tienen la misma estructura que un plano del grafito (grafe-

no), el cual se cierra sobre sí mismo dando lugar a un tubo de 1 nanómetro de diámetro (figura 3b). Además hay otras formas conocidas del carbono, que son menos cristalinas, aunque a escalas micrométricas se asemejan a un grafito desordenado. Estas son el carbón vegetal, el coque, el negro de humo, hulla, brea y las fibras de carbono (figura 4). La lista no termina aquí: las estructuras descritas anteriormente son todas estructuras ordenadas, en las que las posiciones de los átomos están perfectamente determinadas. En el laboratorio además se ha logrado producir películas delgadas de carbono en una fase totalmente desordenada, que serán el objeto de estudio en el resto de este artículo.

Procesos de formación

Empecemos por una breve definición de películas o capas delgadas y el porqué producimos el carbono amorfo sólo en forma de películas.

Una película delgada es un recubrimiento formado por la agregación de átomos o moléculas (radicales); dichos átomos o moléculas se obtienen por medio de la descomposición de un gas en una descarga eléctrica o la evaporación de un sólido. Una vez separados los átomos, estos son guiados hacia un sustrato donde se condensan, formando un recubrimiento cuyo espesor puede variar desde unos cuantos nanómetros hasta varias micras y cuya microestructura depende de las condiciones de formación.

La manera más fácil de formar un material desordenado es enfriando un líquido lo suficientemente rápido para evitar que ocurra la cristalización; así es

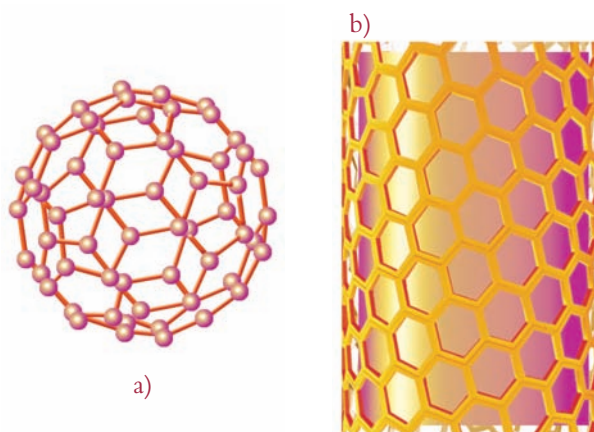


Figura 3.
a) fullereno; b) nanotubo de carbono.

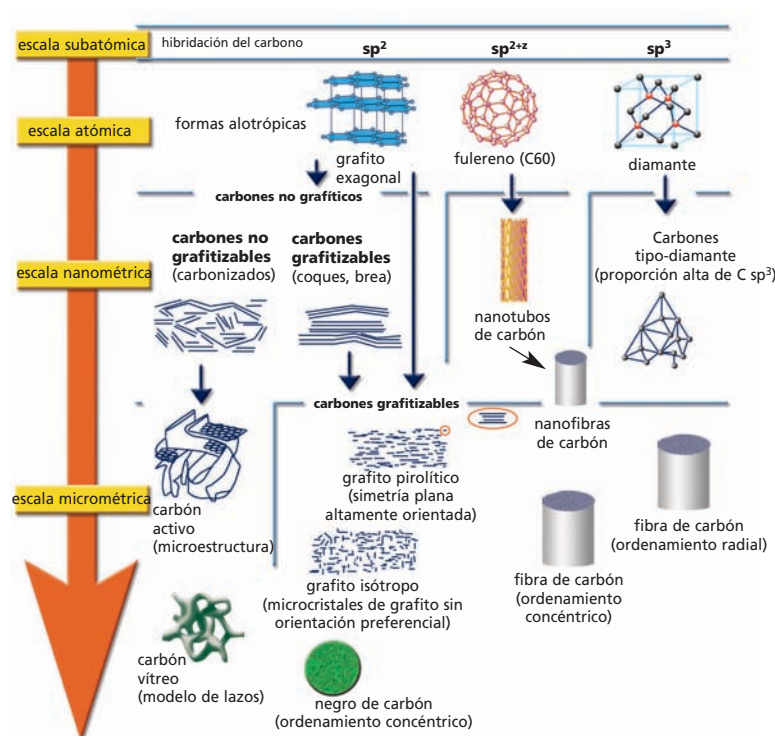


Figura 4. Diferentes tipos de carbonos organizados según su estructura atómica y tamaño de la microestructura.

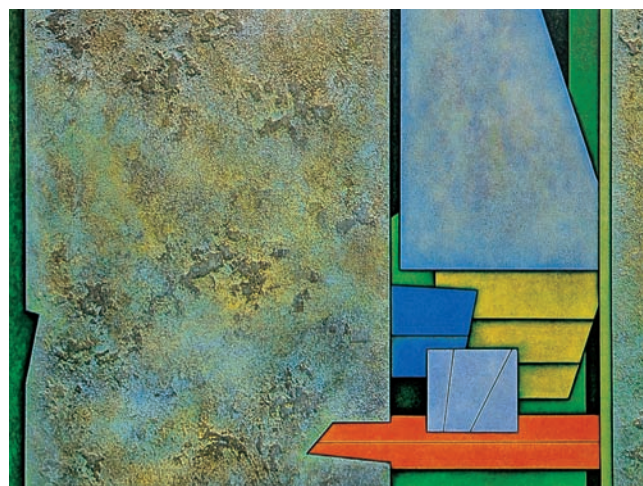
como se forman los vidrios, que son materiales amorfos. Este procedimiento no es adecuado para la formación de carbono amorfo, porque la temperatura

Existe una gran variedad de técnicas de depósito que permiten producir carbono amorfo; la mayoría utiliza la asistencia de un plasma (gas ionizado cuyos

Existe una gran variedad de técnicas de depósito para producir carbono amorfo

de fusión del carbono sólido en cualquiera de sus fases cristalinas es muy alta ($\sim 3500^\circ\text{C}$), lo cual es consecuencia de los fuertes enlaces covalentes. Sin embargo, por medio de la descomposición de un gas hidrocarburo, tal como acetileno (C_2H_2) o metano (CH_4), o la evaporación física de un blanco de grafito (por bombardeo con átomos más pesados o electrones energéticos) es posible tener una fuente de átomos de carbono, que al condensarse rápidamente sobre un sustrato dan lugar a una película de carbono y dadas las condiciones metaestables de este proceso, puede formarse la fase amorfa.

Verde-azul-naranja.
Günther Gerzso,
1976.



componentes actúan de manera colectiva) para hacer efectivo el proceso de evaporación y condensación de los radicales. En un plasma se tienen no sólo radicales neutros, sino que se cuenta también con especies ionizadas, las cuales son susceptibles de acelerarse bajo la acción de un campo eléctrico, lo que permite crecer las películas bajo la acción del bombardeo iónico, dándole a las especies que conforman la película energía extra. Dicha energía extra se utiliza para inducir la formación de enlaces tipo diamante, que no se formarían en condiciones de baja energía. El uso efectivo de estos plasmas impone condiciones de trabajo de alto vacío para asegurar que los iones formados en el plasma lleguen al sustrato. Entre las técnicas más utilizadas para la formación de películas de carbono amorfo se encuentran: haz de iones, evaporación física o pulverización catódica (*sputtering*), arco catódico, ablación láser y descargas gaseosas capacitivas o inductivas.

Clasificación del carbono amorfo

Como se mencionó anteriormente, para formar el carbono amorfo puede utilizarse como fuente de átomos de carbono a los hidrocarburos o al grafito y una gran variedad de técnicas, por lo que hay diferencias importantes entre las películas producidas.

Al utilizar una fuente de carbono en forma gaseosa, también se incorpora un

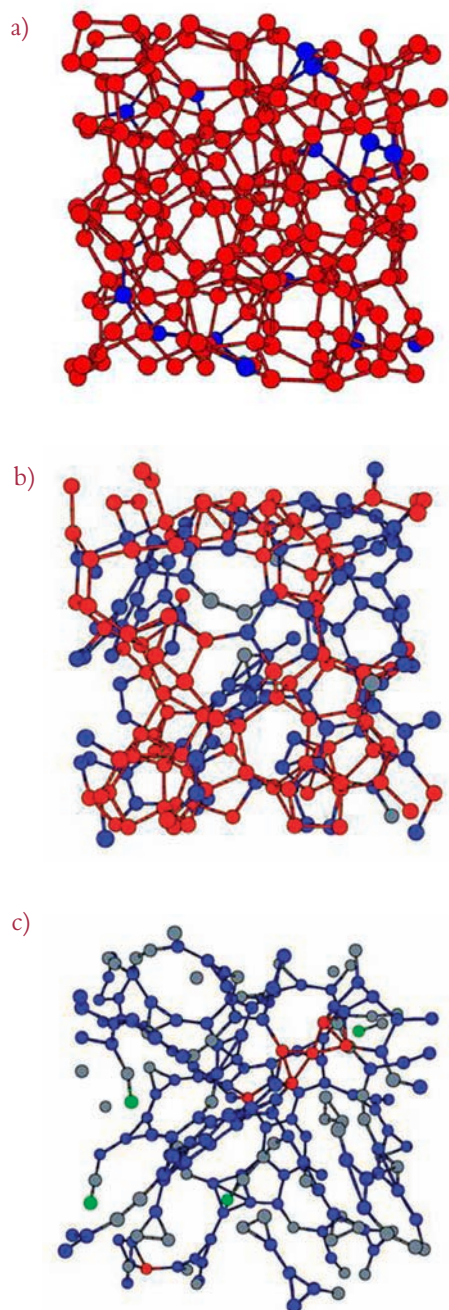


Figura 5. Estructura de carbono amorfo determinada por simulación. Los átomos en rojo tienen coordinación cuatro (sp^3), los átomos en azul tienen coordinación 3 (sp^2) y los átomos en gris tienen coordinación 2 (sp^1). (a) alto contenido de enlaces sp^3 , (b) contenido medio de sp^3 , (c) bajo contenido de enlaces sp^3 . Note cómo varía la densidad del material en función del porcentaje de enlaces sp^3 , átomos en verde son hidrógenos.

cierto porcentaje de hidrógeno en el material, por lo que es llamado carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), mientras

que partiendo del grafito se puede obtener una fase pura de carbono amorfo. En ambos casos, el material no tiene orden de largo alcance, no tiene una estructura definida, los átomos de carbono se encuentran enlazados a otros átomos

chas películas. Sin embargo, las aplicaciones no serían posibles sin tener un mecanismo de control sobre el tipo de enlaces predominantes al formar las películas. El estudio de los procesos de formación de películas de carbono

Partiendo del grafito, se puede obtener una fase pura de carbono amorfo

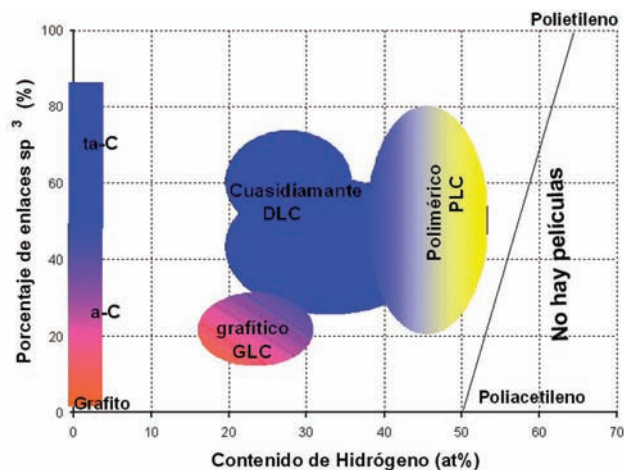
de carbono (o de hidrógeno) en forma aleatoria, tanto en lo que respecta al acomodo atómico como al tipo de enlace que se forma entre los átomos¹. Existen átomos de carbono formando enlaces tipo sp^2 y sp^3 , y en el caso de las películas hidrogenadas se han detectado también enlaces sp^1 entre C e H. La figura 5, que es resultado de simulaciones de dinámica molecular², muestra de manera esquemática la estructura de las películas de carbono amorfo con diferentes fracciones de sp^2/sp^3 . Los átomos en rojo representan enlaces sp^3 , los azules son carbonos con enlaces tipo sp^2 y los grises tienen hibridación sp^1 .

Debido a que en el carbono amorfo coexisten enlaces sp^2 y sp^3 , se pueden lograr películas con propiedades físicas intermedias entre diamante y grafito, dependiendo de la cantidad relativa que haya de uno u otro tipo de enlace. Es esta característica la que ofrece una amplia gama de aplicaciones posibles para di-

amorro ha permitido que en la actualidad se pueda lograr casi cualquier combinación posible de fracciones sp^2/sp^3 y también puede variarse el contenido de hidrógeno, dando lugar a una mayor diversidad^{3,4}.

Las películas producidas se clasifican en dos grandes grupos: carbono amorfo hidrogenado, a-C:H y carbono amorfo no-hidrogenado. Dentro del grupo de a-C:H se reclasifican de acuerdo a su contenido de hidrógeno y al tipo de enlaces predominantes, que en este caso pueden ser CC sp^3 , CH sp^3 , CC sp^2 , CH sp^2 y CH sp^1 . Sin embargo, basta con estimar el contenido de hidrógeno y el porcentaje total de enlaces sp^3 para clasificar a las películas en los siguientes grupos: Grafiticas (GLC, Graphite-Like Carbon), Poliméricas (PLC, Polymer-Like Carbon) y Cuasidiamante (DLC, Diamond-Like Carbon). Como veremos más adelante, los nombres se refieren más a un grupo de propiedades fisi-

Figura 6. Gráfica que representa los diferentes tipos de películas de carbono amorfo en términos del porcentaje total de enlaces sp^3 (CC sp^3 + CH sp^3) y el contenido total de hidrógeno.



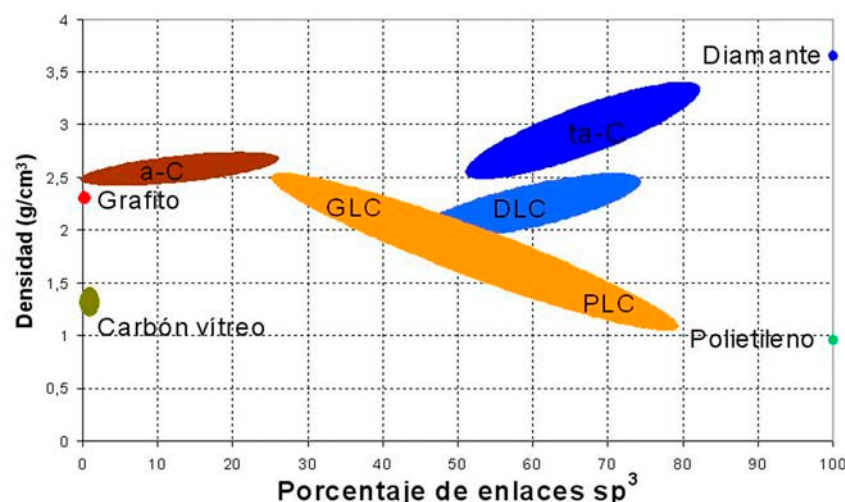


Figura 7. Densidad volumétrica de las películas en función del porcentaje de enlaces sp^3 . Las películas hidrogenadas presentan menor densidad, de aquí la importancia de distinguir entre cuasidiamante (DLC) y ta-C.

cas comunes a cada grupo, que al tipo de enlaces y composición, pero son estos últimos factores los que podemos controlar experimentalmente.

Entre las películas no hidrogenadas, solo tenemos dos categorías: Grafítica,

encuentra en la tabla 1. Vale la pena destacar dos propiedades intrínsecas de estos recubrimientos: el coeficiente de fricción es extremadamente bajo, menor a 0.15 y en condiciones óptimas de humedad o de contenido de hidrógeno

La rugosidad inherente al crecimiento del material amorfo es muy baja

a-C y Cuasidiamante, también llamado ta-C, para distinguirlo del cuasidiamante hidrogenado. Los límites entre cada grupo no están perfectamente definidos, como puede observarse en las figuras 6 y 7.

La figura 6 muestra el porcentaje total de enlaces sp^3 en función del contenido de hidrógeno y vemos cómo quedan clasificados los grupos en comparación con los alótropos del carbono elemental y los polímeros. En la figura 7, por otro lado, se muestra la variación de la densidad del material en función del porcentaje total de enlaces sp^3 . Una lista de algunas de las propiedades físicas medidas para cada tipo de material se

puede alcanzar valores del orden de 10^{-2} . La rugosidad inherente al crecimiento del material amorfo es muy baja, por lo que utilizando sustratos de silicio de alta calidad y la técnica adecuada pueden producirse películas con rugosidades del orden de 0.1 nm.

El grupo más conocido es el Cuasidiamante; debido a que es un recubrimiento ultraduro, puede alcanzar una dureza alrededor de los 80 GPa, valor muy superior a los otros materiales catalogados como ultraduros; el nitrato de boro (60 GPa) y el nitrato de silicio (40 GPa) —los cuales son también materiales que sólo se producen en el laboratorio—⁵, pero aún por debajo del diamante (100 GPa).

La alta dureza es sólo una de las propiedades que son explotadas en las aplicaciones del carbono amorfo, ya que su mayor ventaja es la posibilidad de variar o ajustar las propiedades físicas dentro de intervalos bastante amplios, que difícilmente se puede lograr en materiales en bulto.

Propiedades y nanoestructura

La diversidad en las propiedades del carbono amorfo no es solamente consecuencia de la fracción de enlaces sp^2/sp^3 y de la concentración de hidrógeno, sino también de lo que se conoce como el ordenamiento de los sitios sp^2 .

Estudiando con detalle la estructura de las películas de carbono amorfo se ha encontrado que los átomos de carbono enlazados en sitios sp^2 tienden a aglomerarse, es decir, a formar sistemas conjugados, principalmente anillos aromáticos, debido a que hay una disminución en la energía total del sistema al formarse los sistemas conjugados⁶. De modo que, a escala nanométrica, el carbono amorfo presenta cierta estructura, la cual puede visualizarse como cúmulos de sitios sp^2 embebidos en una matriz de átomos enlazados en hibridación sp^3 . Los cúmulos de sp^2 varían de tamaño, desde una cadena de dos átomos hasta anillos aromáticos de 6, 8 o más átomos o cúmulos de varios anillos unidos entre sí. El papel que juega el hidrógeno es el de limitar el tamaño de los cúmulos, ya que satura los enlaces alrededor, limitando así su crecimiento.

Las propiedades mecánicas dependen principalmente de la fracción de enlaces CC sp^3 ; mientras mayor sea, mayor será la dureza. Por otro lado, las propiedades ópticas y electrónicas están controladas por la distribución y el tamaño de los cúmulos de sp^2 . Una película ultradura, como ta-C, tiene una fracción alta de enlaces sp^3 (80 por ciento) y el 20 por ciento restante forman enlaces sp^2 que se encuentran distribuidos formando cadenas de dos átomos, pero muy pocos o ningún cúmulo; esto le permite tener una brecha óptica amplia, típica de un semiconductor. Una película de PLC, por otro lado, tiene

Tabla 1 Propiedades físicas de los distintos tipos de películas de carbono amorfo.

	Grafito	Diamante	GLC	PLC	DLC	a-C	ta-C
Coordinación	3	4	~3	2.5	2.8	2.9 - 3.3	3.4 - 3.9
Brecha							
Óptica (eV)	-0.04	5.45	1.1-1.7	1.7-4	2-2.5	0.4 - 1	1.5 - 3
Dureza (GPa)	-	100	10-20	<10	50	5 - 20	60-80
Módulo Young (Gpa)	686	1144	170	150	300	< 170	760
Conductividad (Scm ⁻¹)	1-10 ⁴	10 ⁻¹⁶	>10 ⁻⁸	10 ⁻¹²	< 10 ⁻⁸	10 ⁻¹	10 ⁻⁸ -10 ⁻¹⁰

también un alto contenido de enlaces sp^3 , pero la mayoría de estos son del tipo $CH\ sp^3$; los sitios sp^2 se encuentran formando pequeñas cadenas o son enlaces $CH\ sp^2$, por lo que el material presenta una brecha óptica muy amplia característica de un dieléctrico, pero a su vez el material presenta una baja dureza y densidad.

La forma en que obtenemos información sobre la distribución de los sitios sp^2 es utilizando la espectroscopia Raman ⁷. El efecto Raman es la dispersión de la luz debida al cambio en la polarizabilidad del material como consecuencia de las vibraciones de la red. Cuando es excitado con luz visible ($\sim 500\text{ nm}$), el diamante tiene un modo activo en 1332 cm^{-1} y un monocristal de grafito en 1580 cm^{-1} (modo G), mientras que el grafito policristalino presenta otro modo a 1350 cm^{-1} (modo D). El espectro visible de Raman de las películas de carbono amorfo presenta sólo los modos G y D, ambos de las vibraciones de átomos formando enlaces sp^2 y nada de la señal de los enlaces sp^3 , independientemente de su contenido porcentual.

La razón por la que el espectro Raman visible está dominado por los sitios sp^2 , es que los electrones que forman enlaces π de los sitios sp^2 son más polarizables, lo que hace que la señal de los sitios sp^2 sea de 50 a 230 veces más intensa que aquella de los sitios sp^3 (que no contienen electrones π). En la actualidad, se ha identificado que en el carbono amorfo, el modo G se debe a enlaces dobles $C=C$, ya sea que estos se encuentren formando parte de un anillo o de una cadena, mientras que el modo D

se debe únicamente a los anillos aromáticos (pico D), ya que es una dispersión originada por un modo específico de vibración de los anillos, conocido como modo “breathing” (respiración).

Las películas de ta-C y PLC, que prácticamente no tienen anillos aromáticos, presentan espectros Raman muy similares, donde sólo se observa un pico G debido a la presencia de enlaces $CC\ sp^2$. Mientras que las películas del tipo grafiticas (GLC y a-C) presentan ambos picos D y G, indicando que la acumulación de los sitios sp^2 se da en mayor escala. Estas dos últimas tendrán una brecha óptica y dureza reducidas. El es-

sp^2/sp^3 de manera directa, lo cual es bastante difícil.

El tipo de enlace se determina por técnicas más sofisticadas, como pérdida de energía de los electrones (EELS, Electron Energy Loss Spectroscopy), resonancia magnética nuclear (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) y absorción de rayos-X (XAS, X-ray Absorption). La primera, EELS, involucra la preparación de las muestras para el microscopio de transmisión electrónico y un análisis del espectro de pérdida de energía de los electrones que atraviesan la muestra y que son recolectados con un medidor especial que debe acoplarse al microscopio.

Es necesario correlacionar los espectros de Raman con otras propiedades como la conductividad y la brecha óptica

pectro de una película de cuasidiamante hidrogenada (DLC) se encuentra entre estos dos extremos de PLC a GLC, con intensidades relativas D a G variando de acuerdo a la fracción de hidrógeno, el porcentaje de enlaces sp^3 y el grado de acumulación de los sitios sp^2 . En consecuencia, no puede utilizarse Raman en el espectro visible como una herramienta única para identificar el tipo de película producida en el laboratorio.

Es necesario correlacionar los espectros de Raman con otras propiedades, como la conductividad, la brecha óptica y el contenido de hidrógeno para lograr identificar el tipo de material producido, aun sin medir la fracción de enlaces

⁸. La segunda técnica, NMR, requiere muestras de unos cuantos decimos de miligramos, lo cual es bastante difícil de lograr con películas de espesores menores a 1 micrómetro, que es lo normal en películas de carbono amorfo. La tercera técnica, XAS, está basada en la absorción de rayos-X por la muestra y si bien no se necesita una preparación especial de las muestras, los rayos-X deben ser producidos en un acelerador tipo ciclotrón, lo que limita la accesibilidad a dicha técnica.

Aun con estas dificultades, en el transcurso de los últimos 35 años, durante los cuales se han estudiado las películas de carbono amorfo, se ha logrado

obtener suficiente información sobre sus propiedades, su correlación con los parámetros estructurales y el efecto de las condiciones de depósito en éstas.

Modelos físicos de crecimiento

Una condición que deben cumplir los sistemas de depósito para efectivamente producir películas de cuasidiamante, con porcentajes de enlaces sp^3 mayores al 50 por ciento, es que el crecimiento se lleve a cabo con bombardeo iónico moderado. Es decir, gran parte del plasma debe estar ionizado y la energía de di-

existencia de la capa superficial de átomos formando enlaces sp^2 y a su vez se han desarrollado varios modelos analíticos para describir la formación de enlaces sp^3 en la zona de subimplantación. Dichos modelos están basados en los procesos inducidos por el bombardeo iónico.

Los iones incidentes sobre un sólido pueden ser retrodispersados o incorporados al sólido. Aquellos que penetran al sólido desplazan átomos de su posición o los arrancan (*sputtering*). El ion incidente transfiere su energía a los átomos de la superficie por medio de colisiones

es subsecuentemente enfriado a temperatura ambiente muy rápidamente (*quenching*, templado) o b) inducir procesos de relajación, como aniquilación de defectos o transformación de enlaces sp^3 a sp^2 . Basados en estos fenómenos se han propuesto varios modelos para explicar la formación de enlaces sp^3 durante el crecimiento de las películas de carbono amorfo. A continuación mencionaremos los más importantes:

Modelo de templado

Este modelo propone¹⁰ que en el volumen de disipación producido por los iones y átomos al frenar, se alcanzan condiciones de alta presión y temperatura similares a aquellas de la transformación de grafito a diamante. Una vez formados los enlaces sp^3 estos quedan “congelados” debido al enfriamiento rápido. Sin embargo, este modelo predice una transformación de fase a valores definidos, que no es exactamente lo que se observa experimentalmente.

Modelo de desplazamiento preferencial

El modelo propone que durante la cascada de colisiones inducidas por los iones incidentes, los átomos con enlaces sp^2 sufren un desplazamiento preferencial¹¹, es decir, son destruidos, en comparación con aquellos en sp^3 , debido a que los sitios sp^2 tienen energías de des-

Los iones incidentes sobre un sólido pueden ser retrodispersados

chos iones debe caer dentro de un intervalo óptimo. El intervalo óptimo depende del sistema mismo de depósito, pero en términos generales se encuentra de 10–20 a 200–500 eV. Aún no se ha establecido claramente la razón por la que dichos límites varían de sistema en sistema. Sin embargo, debe ser consecuencia de las diferencias que existen en la densidad de iones y en la distribución de energía de los iones incidentes, ya que la energía total depositada a la película es una combinación de ambos parámetros.

El límite inferior de energía se refiere al valor mínimo necesario para producir una implantación superficial de los iones incidentes, a lo que se denomina subimplantación. Es en esta capa de átomos subimplantados donde se forman los enlaces tipo sp^3 , mientras que aquellos átomos en la capa más superficial mantienen la hibridación de equilibrio, sp^2 . El espesor de dicha capa depende de la energía incidente a través de la longitud de penetración de los iones incidentes. La capa se hace más gruesa a mayor energía incidente, y de hecho a energías muy altas todo el material se convierte a la hibridación sp^2 , debido al daño producido por los mismos iones en su paso a través del material⁹. Experimentalmente se ha demostrado la

inelásticas y cada átomo desplazado puede a su vez producir más colisiones dentro del material, produciéndose una cascada de colisiones. Una vez que los iones incidentes y átomos desplazados ya no son capaces de desplazar más átomos, el resto de su energía es disipada, predominantemente por vibraciones térmicas de la red (fonones). El efecto de estas vibraciones es importante, ya que puede: a) crear un pequeño volumen de disipación con temperaturas más altas que el resto del sólido, el cual



Paisaje: ocre-blanco-verde. Gunther Gerzso, 1982.

plazamiento menores. Este modelo depende de que exista una gran diferencia entre las energías de desplazamiento para átomos con enlaces sp^2 y sp^3 , la cual se ha demostrado que no es tan grande.

Densificación

Considera que la implantación superficial de las especies hipotérmicas ($>10\text{eV}$) es la responsable de la formación de enlaces sp^3 , debido a que se forman regiones de alta densidad en las que el enlace sp^3 es energéticamente más favorable, de modo que localmente se da la transformación de sp^2 a sp^3 . Este mo-

cuasidiamante de manera general, independientemente del sistema utilizado, experimentalmente se ha logrado un control bastante adecuado del proceso de producción, lo que ha permitido el desarrollo de aplicaciones tecnológicas importantes.

Resumen

Las películas de carbono amorfo consideradas como una fase metaestable del carbono se depositan a través de la descomposición de un gas de hidrocarburos o por la evaporación de grafito con métodos asistidos por plasmas.

El cuasidiamante exhibe propiedades mecánicas de un recubrimiento ultraduro

delo explica de manera satisfactoria los procesos de relajación que pueden revertir la formación de enlaces sp^3 , como alta temperatura del sustrato y alta energía de los iones¹².

Modelo de alto esfuerzo residual

Al igual que el anterior, supone que es en la zona de subimplantación donde se generan los enlaces sp^3 . Sin embargo, considera que la formación de enlaces sp^3 se debe a los altos esfuerzos residuales que se establecen por la deformación de la red generada por los iones implantados¹³. Cuando el esfuerzo residual alcanza valores que permitan el cambio de fase sp^2 a sp^3 se obtendrán películas de cuasidiamante. Aunque en efecto, la mayor parte de las películas de cuasidiamante tienen altos esfuerzos residuales, no se ha observado que exista un valor crítico por encima del cual se promueve la formación de enlaces sp^3 de manera preferencial. De hecho, estudios más recientes han demostrado experimentalmente que no existe una relación directa entre el esfuerzo residual en las películas y la fracción de enlaces sp^3 .¹⁴

Aunque aún se sigue buscando un modelo que explique completamente el proceso de formación de películas de

El más conocido de esta familia de materiales es el cuasidiamante, ya que es el que exhibe propiedades mecánicas que lo caracterizan como un recubrimiento ultraduro. Sin embargo, la dureza es sólo una de las propiedades atractivas de las películas de carbono, ya que su mayor ventaja es la posibilidad de variar o ajustar las propiedades físicas dentro de intervalos bastante amplios durante el proceso de depósito. Por ejemplo, el índice de refracción puede variar entre 1.5 y 2.5, la brecha óptica entre 0 y 3 eV, el coeficiente de fricción entre 1×10^{-3} y 0.5, por mencionar sólo algunas. Gracias a esta diversidad, las películas tienen una gran variedad de aplicaciones como recubrimientos protectores en áreas como discos de almacenamiento de información magnética, partes automotrices, recubrimientos biomédicos y como recubrimientos antirreflejantes o en dispositivos microelectromecánicos.

Bibliografía

¹ *Properties and Growth of Amorphous Carbon*, ed. S. R. P. Silva. EMIS Data Review Series No. 29.

² Página del Dr. C. Kelires. www.kypro.physics.voc.gr.

³ J. Robertson, "Diamond-like amorp-

hous carbon", *Mat. Sci. Eng. R.*, **37** (2002) 129-281.

⁴ A. Grill, "From Tribological Coatings to low-k dielectrics for ULSI interconnects", *Thin Solid Films*, **398-399** (2001) 527-532.

⁵ J. Musil, "Hard and superhard nanocomposite coatings" *Surf. Coat. Technol.*, **125** (2000) 322-330.

⁶ J. Robertson, E.P. O'Reilly, "Electronic and atomic structure of amorphous carbon", *Phys. Rev. B*, **35** (1987) 2946-2957.

⁷ A.C. Ferrari, "Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy", *Diamond and Relat. Mater.*, **11** (2002) 1053-1061.

⁸ A.C. Ferrari, A. Libassi, B.K. Taner, V. Stolojan, L.M. Brown, S.E. Rodil, B. Kleinsorge, J. Robertson, "Density, sp^3 fraction and cross-sectional structure of amorphous carbon films determined by x-ray reflectivity and electron energy-loss spectroscopy", *Physics Review B*, **62** (2000) 11089-11103.

⁹ Y. Lifshitz, "Diamond like carbon-present status", *Diamond and Relat. Mater.*, **8** (1999) 1659-1676.

¹⁰ C. Weissmantel, K. Bewilogua, D. Dietrich, H.J. Erler, H.J. Hinneberg, S. Klose, W. Nowick, G. Reisse, "Structure and properties of quasi-amorphous films prepared by ion beam techniques", *Thin Solid Films*, **72** (1980) 19-32.

¹¹ Y. Lifshitz, S.R. Kasi, J.W. Rabalais, W. Eckstein, "Subplantation model for film growth from hyperthermal species", *Phys. Rev. B.*, **41** (1990) 10468-10480.

¹² J. Robertson, "Deposition of Diamond-like carbon", *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **342** (1990) 277-286.

¹³ D.R. McKenzie, W.D. McFall, W.G. Sainty, C.A. Davis, R.E. Collins, "Compressive stress induced formation of cubic boron nitride", *Diamond and Relat. Mater.*, **2** (1993) 970.

¹⁴ A.C. Ferrari, S.E. Rodil, J. Robertson, W. Milne, "Is stress necessary to stabilize sp^3 bonding in diamond-like carbon?", *Diamond and Related Materials*, **11** (2002) 994-999.

*ser42@iim.unam.mx

Los materiales mesoporosos en hidrodesulfuración

Álvaro Sampieri, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Introducción

El petróleo es hoy la fuente de energía más importante en el mundo. Desde la primera explotación realizada por Edwin Drake en 1859, sus usos han sido múltiples. Primero, la producción de queroseno, más tarde la obtención de combustible para vehículos terrestres y aéreos y después la elaboración de parafinas y plásticos, sin olvidar su empleo en la generación de energía calorífica y eléctrica. En consecuencia, no resulta extraño que el “oro negro” haya vivido su época dorada en el siglo pasado; sin embargo, puesto que el petróleo es un producto no renovable, su agotamiento es inminente.

En efecto, entre 2050 y 2060 se habrán terminado tanto la producción como las reservas petroleras de nuestro planeta. Además, la extracción y la refinación de los hidrocarburos

son cada vez más difíciles, más costosas y más contaminantes.

Los diferentes combustibles obtenidos durante los procesos de destilación del petróleo (o procesos de hidrotratamiento) pueden presentar contaminantes que una vez oxidados (“quemados”) resultan muy dañinos para el medio ambiente. Sin duda, la industria petrolera explotará hasta la última gota de petróleo, por lo que es necesario que estos combustibles contengan una cantidad mínima de contaminantes. Los productos que presentan azufre (S) se consideran como los principales contaminantes presentes en las fracciones de petróleo. Hoy, los límites permisibles de azufre en combustibles como los gasóleos son cada vez más pequeños; así, la Comunidad Europea prevé un valor límite de azufre, en los gasóleos, de 10 ppm para el 2009, lo que implica una disminución de la canti-



Vasijas de lo olvidado. Magali Lara, 1997. Óleo sobre tela (160 x 130 cm).



Los dos bordes de una herida simple. Magali Lara, 1997. Mixta sobre papel (30 x 40 cm).

dad de azufre de 97 por ciento con respecto al año 2000 (350 ppm);¹ Estados Unidos y Japón plantean normas similares. En México se prevén 15 ppm co-

miento del petróleo implican la eliminación de los compuestos que contaminan el medio ambiente, como aquellos de nitrógeno y de azufre. La hidrode-

Es importante contar con nuevos soportes de catalizadores más activos en HDS

mo niveles máximos de azufre en el diesel para el 2009.² Actualmente el límite de azufre del denominado Pemex diesel es de 500 ppm, o sea considerablemente alto. Ciertamente, algunos catalizadores comerciales pueden disminuir las cantidades de azufre hasta 10 ppm, pero eso implica un elevado consumo de energía y, por lo tanto, un alto costo económico. Por ello es importante contar con nuevos soportes de catalizadores más activos en la desulfuración de combustibles provenientes del petróleo. Los materiales mesoporosos presentan características texturales particulares que los hacen interesantes para responder a esta demanda de soportes de catalizadores de hidrodesulfuración.

Hidrodesulfuración. El hidrotrata-

nación catalítica de azufre en presencia de hidrógeno.³ Los catalizadores comerciales se constituyen de molibdeno (Mo) dopado con cobalto (o níquel) y soportado en gama alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) [$\text{Co}(\text{Ni})\text{-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$]. A fin de obtener la fase activa conocida como sulfuro de molibdeno (MoS_2), dichos catalizadores se someten a un proceso de sulfuración entre 300 y 450 °C. A nivel industrial, la HDS se lleva a cabo entre 250 y 430 °C, a presiones de H_2 de 0.5 a 20 MPa.⁴

Reactividad de compuestos azufrados. Existen tres grupos de compuestos azufrados presentes durante el proceso de desulfuración del petróleo,⁴ representados según su reactividad en la tabla 1: a) los compuestos alifáticos (tioles, sulfitos y tiofenos), b) los compuestos poliaromáticos (*i.e.* benzotiofenos y alquildibenzotiofenos) y c) los compuestos poliaromáticos disustituídos o moléculas refractarias (*i.e.* dialquildibenzotiofenos).

El principal problema de los últimos años es la desulfuración de los compuestos refractarios.⁵ Los catalizadores comerciales no pueden transformar completamente estas moléculas debido a que son compuestos con tamaños moleculares más grandes y poco reactivos (tabla 1). Una de las principales teorías establece que la baja reactividad de los dialquildibenzotiofenos se debe a un

sulfuración (HDS) es un proceso de hidrotratamiento que involucra la elimi-

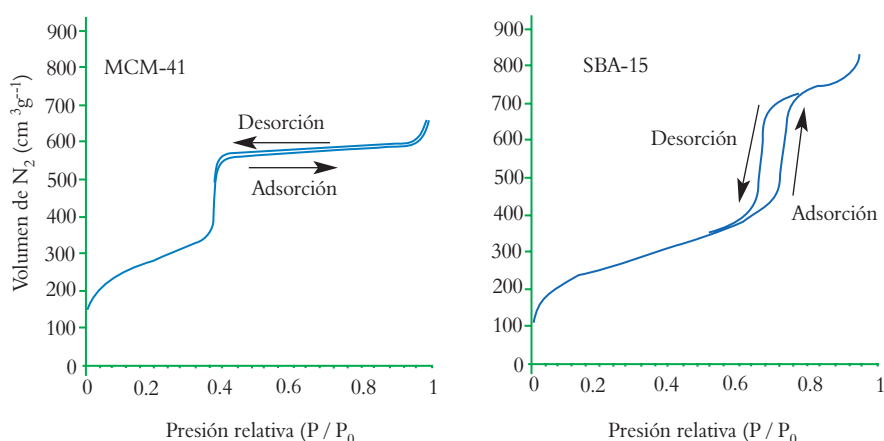
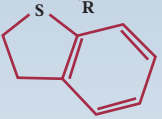
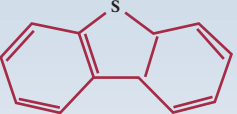
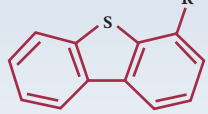
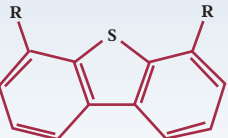


Figura 1. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de MCM-41 y de SBA-15.

Tabla 1. Ejemplos de compuestos azufrados presentes en el petróleo (ordenados según su reactividad catalítica)

Compuesto azufrados	Fórmula química	Reactividad
Tioles	R-S-H	Más reactivo
Sulfitos	R-S-R	
Tiofenos		
Benzotiofenos		
Dibenzotiofeno		
4-Alquildibenzotiofenos		
4,6-Dialquildibenzotiofenos		Menos reactivo
R = grupos alquilos (metil, etil, propil, etc.)		

obstáculo estérico, ocasionado por los grupos alquilos (R) próximos al átomo de azufre (S). Esto quiere decir que los compuestos cuyos grupos alquilos se localizan en posiciones 4,6 resultan ser los más inactivos o refractarios a la HDS (tabla 1).

En este artículo veremos que los materiales mesoporosos se pueden utilizar como soportes (diferentes de la alúmina) en la preparación de catalizadores modelos para HDS. Medina-Valtierra⁶ nos muestra la importancia y algunas aplicaciones de los materiales porosos.

Materiales mesoporosos. Estos materiales se desarrollaron con el objeto de incrementar ciertas propiedades textu-

rales en relación con las zeolitas (materiales cristalinos microporosos); es decir, deben presentar una gran área específica (700-1000 m²g⁻¹), un tamaño de poros controlable (de 3 nm a 50 nm) y una estructura ordenada.⁷ El primer intento de síntesis de materiales mesoporosos estructurados se reportó en 1969, pero no fue hasta 1992 cuando Mobil Oil Corporation logró obtener un material mesoporoso de estructura hexagonal,⁸ con un diámetro de poro controlable de aproximadamente 3 nm y un área específica de cerca de 1000 m²g⁻¹, los muros amorfos que conforman la estructura hexagonal están constituidos por óxidos de silicio (SiO₂); este material se conoce como MCM-41 (*Mobil*

Composition of Matter Number 41). Posteriormente, Zhao *et al.*⁹ perfeccionaron la síntesis de un nuevo material con características estructurales similares al MCM-41, pero con un diámetro de poro de aproximadamente 7 nm y un espesor de muros de 3 nm, ambas características son mejores que en el MCM-41. Este nuevo material recibe el nombre de SBA-15 (*Santa Barbara* Number 15) cuya área específica puede ir de 700 a 900 m²g⁻¹. Las propiedades texturales que presentan los materiales mesoporosos podrían contribuir a mejorar la dispersión del MoS₂ y en consecuencia aumentar la actividad catalítica en HDS.

Noción de porosidad

La porosidad de un sólido se encuentra íntimamente ligada a sus propiedades texturales, como el diámetro, la organización y la distribución de los poros, el espesor de los muros que conforman los poros, el área específica (en m²g⁻¹) y el volumen poroso (en cm³g⁻¹). El término “meso” (o sea intermedio) se refiere a que estos materiales presentan un diámetro de poro que puede ir de 2 a 50 nm, y que se encuentran entre los materiales microporosos (<2 nm) y macroporosos (>50 nm).¹⁰

Pero, ¿cómo se caracteriza la porosidad de un sólido? Existen varias técnicas de caracterización que permiten conocer las propiedades texturales de un sólido: la adsorción de mercurio, la termogravimetría, la resonancia magnética nuclear de xenón-129 y la fisisorción de nitrógeno, argón u oxígeno. Sin embargo, la más común es la fisisorción de nitrógeno. Esta técnica se fundamenta en medir la cantidad de nitrógeno fisisorbido en la superficie de un sólido en función de la presión. Así, se obtienen isothermas de adsorción (presión creciente) y de desorción (presión decreciente) de nitrógeno. En la figura 1 se muestran las isothermas de adsorción-desorción características del MCM-41 y del SBA-15. Existen varios métodos de análisis de dichas isothermas que permiten determinar las características texturales de los materiales mesoporosos,¹⁰ entre ellos el mé-

todo BET, desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller,¹¹ es el modelo que generalmente se emplea para determinar el área específica de un sólido poroso. Mientras que el método BJH (Barrett, Joyner y Halenda¹²) se utiliza para determinar, además del área específica, el diámetro y el volumen de los poros.

Gracias a la microscopía electrónica de transmisión (MET) se puede observar la estructura hexagonal del MCM-41 y el SBA-15; figuras 2 y 3 también además, se caracterizan el espesor de los muros y el diámetro de los poros.



Figura 4. Síntesis de materiales mesoporosos

Existen varias técnicas para conocer las propiedades texturales de un sólido

Síntesis de los materiales mesoporosos

Al hablar de la síntesis de los materiales mesoporosos involucramos forzosamente reacciones químicas entre dos o más sustancias (sólidas o líquidas) en solución y tratamientos térmicos especí-

ficos cuyo objetivo será la obtención de un material estable con una estructura ordenada y una porosidad controlable. Este mecanismo de síntesis involucra en gran medida el proceso *sol-gel*,⁶ cuyo mecanismo de reacción es la hidrólisis-condensación, y supone la forma-

ción de micelas de tensoactivos alrededor de las cuales se organiza el precursor inorgánico de sílice (SiO_2) (figura 4). Estos tensoactivos son los agentes estructurantes responsables de generar la estructura ordenada y la porosidad de los materiales mesoporosos.⁶

Los mecanismos de formación de materiales mesoporosos dependen del pH del medio. En el caso del MCM-41 la síntesis se realiza generalmente en medio muy básico ($\text{pH} = 13$) con tensoactivos de amonio y con polianiones silíceos. En cambio, la síntesis del SBA-15 se realiza a pH muy ácido (<1) por la hidrólisis-condensación de un precursor silíceo alrededor de agentes estructurantes (*i.e.* un copolímero orgánico de polietileno o propileno). A fin de eliminar los agentes estructurantes y liberar la porosidad, los materiales mesoporosos se someten a un tratamiento térmico que generalmente es de 550°C (figura 4).

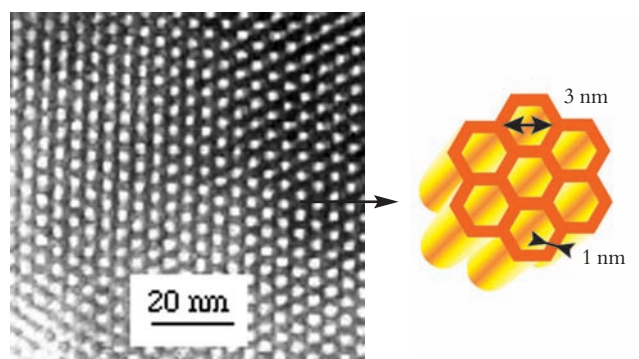


Figura 2. Características texturales de MCM-41

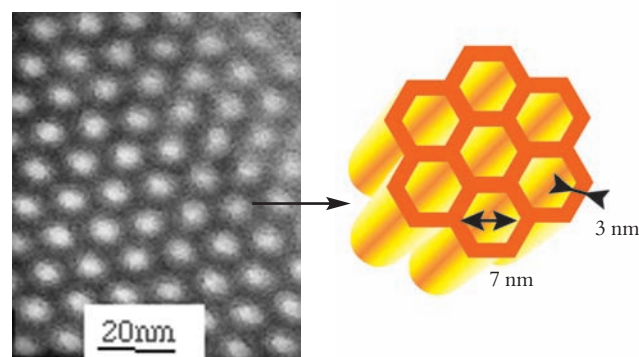


Figura 3. Características texturales de SBA-15

Preparación de catalizadores de hidrodesulfuración

El objetivo principal en la preparación de catalizadores de HDS es tener una buena dispersión de la fase activa de MoS_2 en la superficie del soporte con una buena decoración del agente promotor (Co o Ni).¹³

La preparación de catalizadores soportados comporta en general cuatro etapas:¹⁴ la introducción de los precursores metálicos en el soporte —generalmente por impregnación—, el secado de los soportes impregnados, el tratamiento térmico y la sulfuración

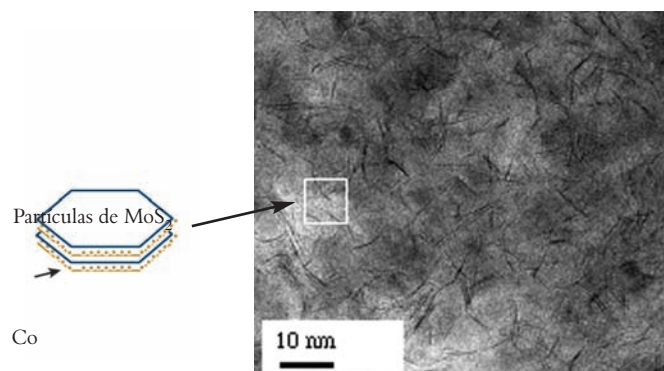


Figura 5. Forma de las partículas de MoS_2 soportadas Ni o.

Impregnación y secado. La técnica de impregnación que más se utiliza consiste en poner en contacto el soporte sólido con un volumen mínimo de solución acuosa de los precursores metálicos, para ocupar la porosidad del soporte; después de un tiempo de maceración, el soporte impregnado se seca para eliminar el exceso de agua.

Las soluciones acuosas más comunes son de heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y como promotor, el nitrato de níquel o de cobalto $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ o $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$.

Tratamiento térmico. Después de las etapas de impregnación y de secado los catalizadores se someten a una calcinación, frecuentemente en aire a temperaturas de entre 400 y 550 °C. Las especies de molibdeno que se forman en la superficie del soporte dependen de la concentración de los precursores metálicos así como del efecto del soporte.³ En el soporte más estudiado, la alúmina, se ha podido observar la presencia de especies de molibdeno tetraédrico (MoO_4^{2-}) y polimolibdatos ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) en fuerte interacción con el soporte. Estas especies son identificables para concentraciones de molibdeno menores o iguales a 12 por ciento en peso. Cabe señalar que la presencia de los promotores de Ni o Co no afectan la formación de estas especies. No obstante, para concentraciones de molibdeno superiores a 12 por ciento en peso, ocu-

rrer la formación del trióxido de molibdeno (MoO_3), que puede ser indeseable para asegurar una completa sulfuración.

La sulfuración. El tratamiento térmico de los catalizadores a base de molibdeno en presencia de un flujo de azufre (en fase gas) es indispensable para obte-

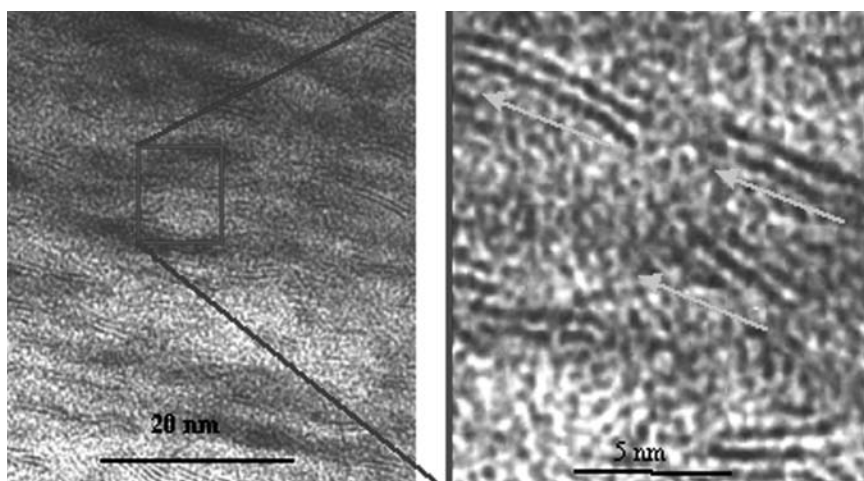
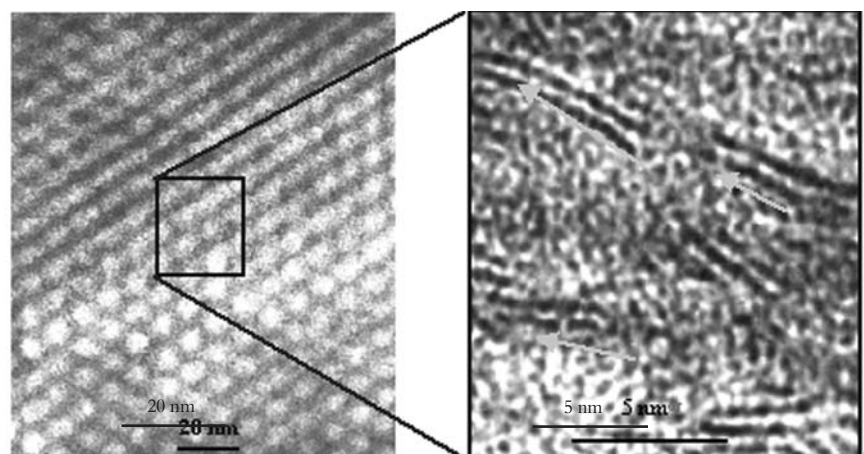
ner las fases activas de MoS_2 y/o Ni-MoS, responsables de la actividad catalítica de los catalizadores en HDS.¹⁵ La tasa de sulfuración de los catalizadores es un parámetro muy importante para tener una buena eficiencia del catalizador y puede depender de la naturaleza de las moléculas sulfurantes y, en mayor medida, de la temperatura de sulfuración. Una temperatura muy baja conduce a una sulfuración incompleta, mientras que una temperatura elevada podría llevar a la sinterización (aglomeración) de las fases activas. Industrialmente, la sulfuración de los catalizadores se realiza en presencia de agentes sulfurantes como el dimetilsulfuro, el sulfuro de hidrógeno o de carbono. La temperatura durante este proceso oscila entre 300 y 450 °C.

Las fases sulfuros

La estructura del MoS_2 es laminar, es decir, los átomos de molibdeno se sitúan entre dos capas de átomos de azufre.¹⁶ Cada átomo de molibdeno pre-



Quién escucha bien. Magali Lara, 1997. Óleo sobre tela (160 x 130 cm).

Figura 6. Catalizador de MoS₂/ MCM-41.Figura 7. Catalizador de MoS₂/ SBA-15.

senta una decoración de seis átomos de azufre formando entonces un prisma trigonal; como se observa en la figura 5, las partículas de MoS₂, denotadas por el color negro intenso en la micrografía 2D, muestran una forma alargada. Estas partículas presentan distancias de 2 a 5 nm y se constituyen por apilamientos que pueden ir de una a cinco partículas;

ello depende del soporte y de las condiciones de preparación. Así, la MET (*i.e.* figura 5) proporciona dos características importantes de las partículas de MoS₂ en un soporte: su tamaño y su apilamiento (N). Gracias a esta técnica acoplada con el análisis elemental por energía de dispersión de rayos X (EDAX por sus siglas en inglés) se puede estimar tanto la

tasa de sulfuración como el grado de dispersión de MoS₂ en la superficie del soporte.

Fases sulfuros de los catalizadores MoS₂/ MCM-41 y MoS₂/ SBA-15.

Gracias a las micrografías de MET en 2D de las figuras 6 y 7 se puede observar una buena dispersión de la fase activa MoS₂ (8.5 por ciento en peso en Mo). En efecto, a esta escala no se observa la formación de aglomerados o partículas de óxido de molibdeno sin sulfurar o parcialmente sulfurados, ya que el MoO₃ no es reactivo en HDS. La dispersión también se corrobora mediante análisis puntuales con la técnica EDX e indica una homogeneidad en la distribución de MoS₂. Además se puede comprobar una completa sulfuración de las especies de molibdeno formadas durante la calcinación.

En las micrografías de las figuras 6 y 7 se observan claramente las partículas alargadas de MoS₂ (flechas) y se aprecia la preservación de la estructura ordenada del soporte SBA-15. En el caso del MCM-41, su estructura se desordena a causa de la fuerte energía emitida por el haz de electrones durante el análisis microscópico para poder observar las partículas nanométricas de MoS₂. La baja estabilidad se debe a que el MCM-41 presenta un espesor de muros más pequeño que el SBA-15 (figuras 2 y 3). En la tabla 2 se resumen las principales propiedades texturales y la morfología de partícula del MoS₂ en diferentes soportes.

Actividad catalítica

La actividad catalítica es la capacidad que tiene un catalizador de transformar y di-

Tabla 2. Propiedades texturales y morfología de las partículas del MoS₂ en diferentes soportes

MoS ₂ en :	γ-alúmina	Sílice porosa	MCM-41	SBA-15
Área específica (m ² g ⁻¹)	250	320	1000	900
Diámetro promedio de poro (nm)	13	13.5	3.0	7.0
Tamaño promedio de partículas (nm)	3.5	3.9	2.3	2.0
Apilamiento promedio de partículas (N)	3	2.7	2.1	1.9

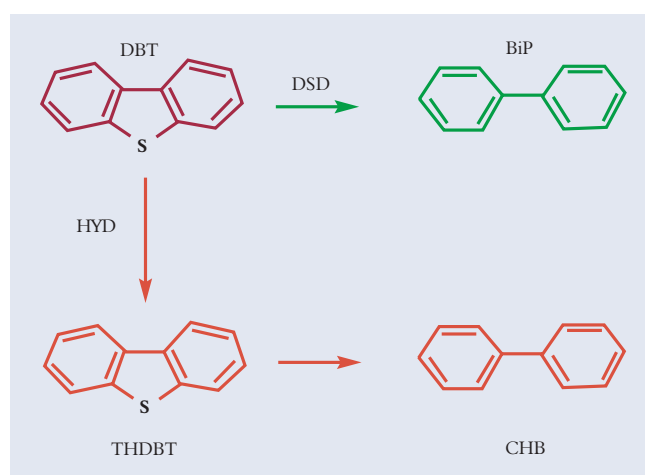


Figura 8. Mecanismo de reacción de la desulfuración del dibenzotiofeno (DBT).

rigir una reacción para obtener el producto o productos deseados; como dicha actividad es cuantificable, se puede determinar la cantidad de reactivo que se transforma o se convierte en produc-

modelo para observar únicamente la influencia del soporte y/o de la fase activa. En HDS de gasóleos, el dibenzotiofeno (DBT) se utiliza generalmente como molécula modelo. El mecanismo de

Para determinar la conversión de un reactivo es necesario conocer los mecanismos y las condiciones de la reacción dada

tos (conversión), lo cual se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Conv (\%)} = 100 \left(1 - \frac{C_{\text{Reactivo}}}{C_{\text{Productos}}} \right)$$

en donde C es la concentración molar de reactivo y de productos respectivamente.

Para determinar la conversión de un reactivo es necesario conocer los mecanismos y las condiciones (composición, presión y temperatura) de la reacción dada. Sin embargo, el proceso de HDS en las refinerías de petróleo involucra muchas moléculas que contienen azufre (tabla 1), además de otros compuestos que podrían afectar el ambiente de la reacción; por lo tanto, en el laboratorio o planta piloto se emplean moléculas

reacción de este reactivo comporta dos vías paralelas: la vía de desulfuración directa (DSD) y la de hidrogenación (HYD), representadas en la figura 8. La primera conduce directamente a la desulfuración del DBT, para obtener el bifenilo (BiP), mientras que en la segunda,

el DBT se hidrogena (eliminación de dobles enlaces en un anillo bencénico) para dar un producto intermedio, el tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), que se desulfura en ciclohexilbenzeno (CHB).

Este mecanismo simplificado de la desulfuración del DBT puede presentar otros productos de reacción, lo que dependerá de las condiciones de reacción y de la interacción soporte-fase activa. Cuando hablamos de productos de una reacción, incluimos otro concepto, la selectividad:

$$\text{Sel (\% } P_i) = 100 \left(\frac{P_i}{\sum P_i} \right)$$

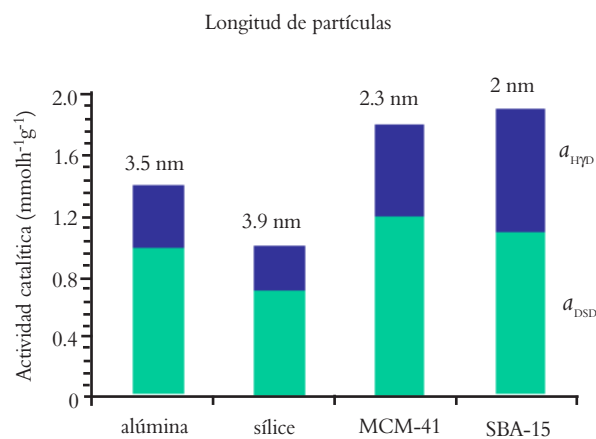
donde P es la fracción molar (o conversión) del producto i .

Ahora bien, considerando que el orden de reacción: en la transformación del DBT es $1 - dC/dt = kC$ donde C es la concentración, t el tiempo y k la constante de reacción—, la actividad catalítica (a) en la HDS del DBT se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$a = \frac{F}{m} \ln \left(\frac{1}{1 - \text{conv}} \right)$$

donde F es el flujo de reactivo en milimoles por hora ($\text{mmol} \cdot \text{h}^{-1}$) y m es la masa en gramos (g) del catalizador.

Figura 9. Influencia del soporte y del tamaño de partícula en la actividad catalítica de MoS_2 en la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno (DBT).



HDS del DBT: influencia del soporte y del tamaño de partícula del MoS₂

En la figura 9 se ilustran gráficamente las actividades catalíticas (a_{DSD} y a_{HYD}) de los catalizadores de MoS₂ soportado en una alúmina, una sílice porosa, el MCM-41 y el SBA-15; también se muestra el tamaño promedio de partículas de MoS₂ en la superficie de dichos soportes. Podemos observar que la actividad total es mayor para los catalizadores cuyos soportes son MCM-41 y SBA-15: este incremento se debe a una dispersión homogénea del MoS₂, ligado a la gran área específica de los soportes mesoporosos (900 y 1000 m²·g⁻¹, respectivamente), en comparación con la γ -alúmina (250 m²·g⁻¹) y la sílice porosa (320 m²·g⁻¹). Por otro lado, se observa que el tamaño de las partículas de MoS₂ es menor en el caso de los soportes mesoporosos (figura 9 y tabla 2), lo que implicaría una mayor cantidad de sitios activos en el soporte que se refleja en el incremento de la actividad catalítica.

Conclusiones

La importancia que tienen los materiales mesoporosos dentro del campo de la catálisis es por demás sorprendente. Aquí se presentó sólo un ejemplo: los materiales mesoporosos MCM-41 y SBA-15 como soportes de catalizadores en HDS, los cuales resultaron ser catalíticamente competitivos. Sin embargo, todavía se pueden preparar catalizadores de HDS con agentes promotores de níquel (o de cobalto) que permitan el incremento de la actividad catalítica. Por otro lado, se pueden modificar las propiedades fisicoquímicas de los soportes, por ejemplo, mediante la inserción de aluminio en su estructura silícea y proporcionarles otra propiedad más, una acidez moderada que permitiría reacciones paralelas a la de DSD o de HYD, y facilitaría la desulfuración de moléculas refractarias como el 4,6-dimetildibenzotiofeno.

Bibliografía

¹ D. 2003/17/CE, *Journal officiel de l'Union européenne*, Bruselas, **17** (3 marzo 2003), 10.

² NOM-086-Semarnat-Sener-SCFI-2005, *Diario Oficial* (30 enero 2006), 64.

³ H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis*, Vol. 11, Springer, Berlín, 1996.

⁴ S. Eijssbouts, *Appl. Catal. A*, **158** (1997), 53.

⁵ H. Schulz, W. Bohringer, F. Ousmanov, P. Waller, *Fuel Proc. Techn.*, **61** (1999), 5.

⁹ D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Frederickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*, **279** (1998), 548.

¹⁰ K.S.W. Sing, *Coll. Surf. A*, **241** (2004), 3.

¹¹ S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938), 309.

¹² E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **73** (1951), 373.

¹³ M. Breysse, G. Djega-Mariadassou,

Es posible modificar las propiedades fisicoquímicas de los soportes

⁶ J. Medina-Valtierra, J. Ramírez Ortiz, *Mater. Avanzados*, **5** (2005), 7.

⁷ F. Di Renzo, A. Galarneau, P. Trens, F. Fajula, *Handbook of Porous Solids*, Vol. 3 (F. Schüth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp, comps.), Wiley-VCH, Alemania, 2002, 1311.

⁸ C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartul, J.S. Beck, *Nature*, **359** (1992), 710.

S. Pessayre, C. Geantet, M. Vrinat, G. Perot, M. Lemaire, *Catal. Today*, **84** (2003), 129.

¹⁴ F. Pinna, *Catal. Today*, **41** (1998), 129.

¹⁵ B. Delmon, *Preparation of Solid Catalysts*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Alemania, 1999, 541.

¹⁶ L.S. Byskov, B. Hammer, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, *Catal. Lett.*, **47** (1997), 177.



Quien escucha bien. Magali Lara, 1997. Óleo sobre tela (160 x 130 cm). Detalle.

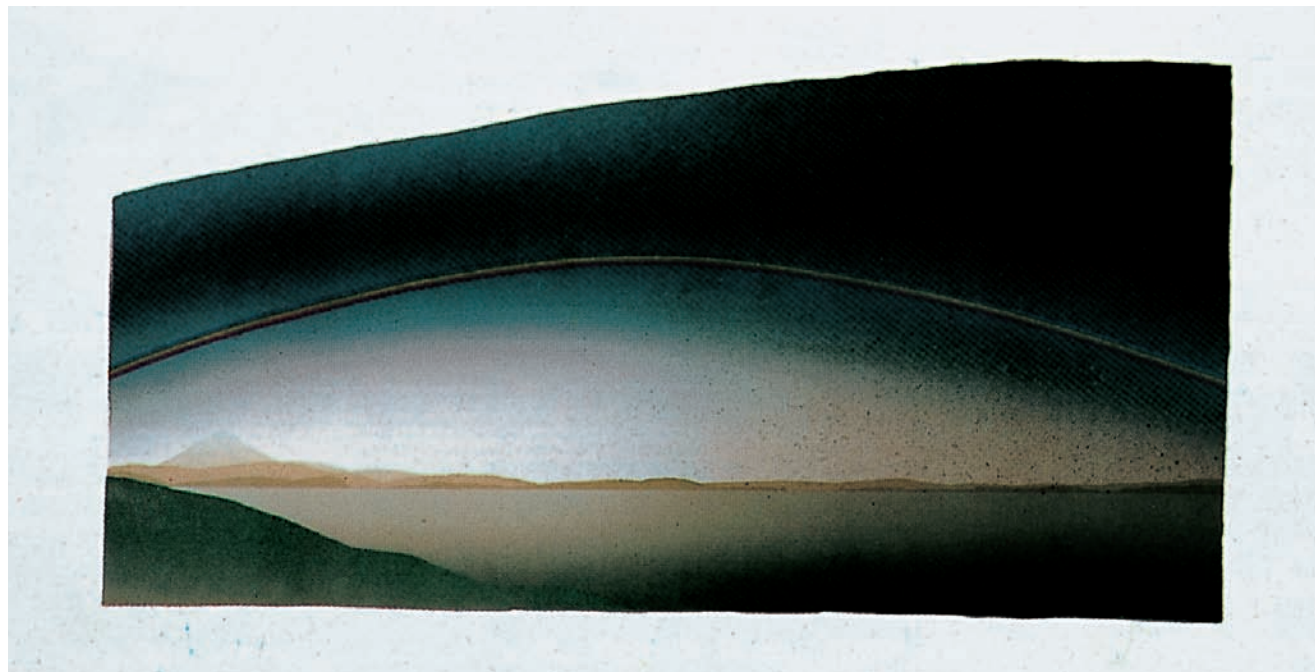
Estudio comparativo de piel humana por espectroscopia FT-Raman

María Antonieta Mondragón,* Josefina Mansilla Lory,** M.V. García-Garduño,*** y A. Del-Real*

Cuando incide luz en un material, una posibilidad es que la luz se disperse, es decir, que cambie de dirección y posiblemente también de frecuencia. Si se hace incidir luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre un material, la mayor parte de la luz dispersada tiene la misma frecuencia que la luz incidente (dispersión elástica o Rayleigh); sin embargo, una pequeña fracción de luz ($\sim 10^{-5}$ de la luz incidente) tiene una frecuencia diferente de la incidente, $\nu_0 \pm \nu_m$, donde ν_m es la frecuencia vibracional de una molécula; esta luz, que es de muy baja intensidad, constituye la luz dispersada Raman. En espectroscopia Raman se mide la frecuencia vibracional ν_m como un corrimiento con respecto a la frecuencia ν_0 del haz incidente. Este fenómeno fue descubierto en 1928 por Sir Chandrasekhara Venkata Raman, quien utilizó sus ojos como detectores, usó

como fuente luz natural y como colector un telescopio: lo asombroso es que lo haya podido observar a simple vista. La energía de la luz de la dispersión Raman corresponde a la energía de modos de vibración de las diferentes moléculas que constituyen el material. De este modo, a través de un espectro Raman, en el que se observan bandas de diferentes frecuencias, es posible identificar los distintos modos de vibración de los enlaces moleculares presentes.

La espectroscopia Raman de transformada de Fourier (FT-Raman) se ha utilizado exitosamente para estudiar materiales biológicos ya que, al emplear como fuente de irradiación luz láser infrarroja y potencias bajas de irradiación, permite obtener espectros de buena calidad con un mínimo de fluorescencia. Entre los materiales biológicos estudiados con esta es-



Pieza para Rafael. Jan Hendrix, 1988. Serigrafía (60 x 80 cm).

pectroscopia se encuentra la piel, tanto de animales como humana. Así se ha caracterizado la queratina, que es el componente más abundante de la capa externa de la piel animal y de materiales como uñas, picos, plumas y garras de animales.^{1,2,3} Con respecto a tejidos humanos, la espectroscopia Raman ha permitido distinguir entre piel normal y piel afectada por psoriasis o por verrugas y callos;^{4,5} además, con su ayuda ha sido posible establecer la presencia de moléculas específicas en la piel, como los carotenoides,⁶ y caracterizar los cambios moleculares que experimenta la piel cuando envejece debido a la edad o los efectos del sol.⁷ Gracias a la facilidad en el manejo de las muestras, que se pue-

tigüedad que se encontró congelada en la región Oetzel de los Alpes tiroleses,^{9,10} así como la investigación sobre las momias medievales preservadas en hielo que se encontraron en Qilaqitsoq, Groenlandia, y aquellas provenientes del desierto de Chiribaya, Perú, con una antigüedad de mil años.¹¹ En estas investigaciones, la espectroscopia Raman ha mostrado los cambios moleculares experimentados por la piel momificada a través de las bandas características de lípidos y proteínas. Del acervo de colecciones que resguarda la Dirección de Antropología Física del INAH, tanto de momias¹² como de otros restos humanos, decidimos estudiar, a nivel molecular, pieles humanas de diferente anti-

mificación antropogénica o artificial). La más frecuente es la espontánea y ocurre generalmente por la rápida desecación corporal en desiertos o microambientes equivalentes.

No siempre se puede discernir si existe alguna sustancia embalsamadora. Este hecho resulta importante para identificar las costumbres funerarias del grupo al que perteneció la momia. De manera general se asume que los cuerpos encontrados en zonas secas de desierto son producto de una momificación espontánea, aunque se han encontrado diferencias en la apariencia de la piel de momias de una misma zona que pueden sugerir la existencia de un proceso de momificación.

La espectroscopia Raman permite identificar la presencia de materiales para embalsamar, como ocurre con las momias egipcias.

La espectrografía FT-Raman permite obtener espectros con mínima fluorescencia

den observar sin necesidad de complicadas preparaciones y sin destruirse durante el estudio, la espectroscopia FT-Raman se utiliza para analizar tejidos momificados tanto de animales⁸ como de personas. Entre los estudios espectroscópicos realizados a momias se encuentra el del llamado "hombre de hielo", una momia de 5200 años de an-

güedad para comparar los resultados. Con este propósito se estudió la piel de una momia de mujer de aproximadamente quinientos años de antigüedad, encontrada en una cueva en Chihuahua, así como piel de un sujeto muerto hace aproximadamente cien años y conservada en una colección de Puebla; como referencia también se analizó piel de un individuo fallecido recientemente.

Como complemento del estudio por FT-Raman de las muestras de piel, se tomaron fotografías, con microscopio electrónico de barrido, de cortes transversales de piel, para comparar el estado de las capas dérmicas en la piel momificada y la piel contemporánea.

Momificación

El porqué, cómo, dónde y desde cuándo se han preservado cuerpos momificados puede reflejar costumbres socioculturales y biológicas del hombre a través del tiempo y el espacio. Los procesos que permiten la conservación de tejidos blandos pueden atribuirse a efectos ambientales (momificación espontánea o natural), pero también pueden ser resultado de la intervención humana (mo-

Procedencia de las muestras

Las muestras para este estudio se obtuvieron de una momia de la cueva de La Ventana (entierro 5-5'), localizada en el estado de Chihuahua. Por sus características morfológicas y gracias a imágenes radiológicas, se determinó que este individuo fue una mujer de entre 50 y 60 años.¹³ La muestra de aproximadamente 1 cm² de piel fue tomada de un segmento desprendido, sobre la región media del músculo recto mayor derecho del abdomen. No se cuenta todavía con una cronología confiable; sin embargo, por las características que presenta esta momia es muy probable que corresponda a la época prehispánica, ya que hay fragmentos del textil que formaba el bulto mortuorio, plumas grises adheridas al tórax, así como evidencia de pintura roja sobre el cuerpo.

La muestra de piel de aproximadamente cien años perteneció a un individuo de la penitenciaría de Puebla y forma parte de una colección de segmentos de piel que se conserva en la DAF debido a los tatuajes que muestran; la colección se formó a finales del siglo XIX.

Los segmentos de piel contemporánea se obtuvieron de un hombre adulto después de muerto.



Papalote. Jan Hendrix, 1988. Serigrafía (61 x 81 cm). Detalle.

Tabla 1. Principales frecuencias Raman (cm^{-1}) y descripción del modo vibracional para cada una de las tres muestras de piel

Estrato córneo contemporáneo	Estrato córneo de reo	Estrato córneo prehispánico	Asignación
2931 f	2929 f	2932 f	v (CH_3) asimétrico
2897 f	2881 f	2879 f	v (CH_2) asimétrico
2853 f	2855 f	2847 f	v (CH_2) simétrico
1656 f	-	-	v (C=O) amida I
1441 f	1443 f	1440 f	v (CH_2) tijera
1302 f	1299 f	1292 f	v (CH_2)
1268 m	-	-	v (CN) y n (NH_2) amida III
1125 md	1129 d	1126 d	v (CC) conformación <i>trans</i> del esqueleto
1082 d	1097 d	1092 d	v (CC) conformación al azar del esqueleto
1062 d	1062 d	1061 d	vv (CC) conformación <i>trans</i> del esqueleto
1032 d	1033 d	1039 d	v (CC) conformación <i>cis</i> del esqueleto
1003 d	1003 d	1001 d	v (CC) anillo aromático del esqueleto

f = fuerte, d = débil, m = medio.

Características de la piel

La piel humana consta de tres capas de tejido: la capa externa es el estrato córneo, seguido de la epidermis y la dermis, que es la capa interna;⁴ el estrato córneo es la barrera principal de protección frente al medio ambiente y está compuesta de 10 a 15 capas de células aplanadas, sin núcleo y queratinizadas (corneo-

con una solución acuosa con 5 por ciento de formaldehído, 5 por ciento de propilen glicol, 10 por ciento de isopropanol, 1 por ciento de benzal y 5 por ciento de fenol. Se cortaron membranas epidérmicas de aproximadamente 2 cm^2 , las cuales fueron lavadas cinco veces con agua destilada en un baño ultrasónico y después se secaron en un

Raman se obtuvieron por medio de un espectrómetro FT-Raman Nicolet 910 que utiliza un láser infrarrojo de vanadato de itrio con neodimio, a 1064 nanómetros. Como procedimiento usual se promediaron mil barridos con una potencia del láser de 100 mW y una resolución de 4 cm^{-1} ; no se observó degradación de las muestras por la irradiación del láser. Se utilizó una configuración óptica de 180° con un detector de germanio enfriado con nitrógeno líquido en un intervalo de frecuencias de 3300–200 cm^{-1} .

La conservación de tejidos blandos puede atribuirse tanto al ambiente como a la intervención humana

citios) embebidas en una matriz de bicapas de lípidos. La composición del estrato córneo es: 75–80 por ciento de proteínas, 5–15 por ciento de lípidos y 5–10 por ciento de material no identificado. La fracción proteica consiste principalmente de queratina α con algo de queratina β . En el presente trabajo se estudió el estrato córneo por espectroscopia Raman y se observaron las diferentes capas de la piel, tanto momificada como actual, por microscopia electrónica de barrido.

Procedimiento experimental
Preparación de las muestras: En el individuo contemporáneo, para evitar la degradación de los tejidos, antes de cortar las muestras el cuerpo fue tratado

horno a 50 °C. El secado en el horno se hizo para simular el secado experimentado por la piel en el desierto. El fragmento de piel de cien años de antigüedad, de la colección de pieles tatuadas del INAH, había sido tratado previamente con una solución estándar para su preservación. La parte de piel analizada por espectroscopia Raman no tenía tatuajes y no se le hizo ningún tratamiento adicional, sólo se colocó en el interior de la cámara del equipo para su estudio. A la sección de piel momificada de aproximadamente 2 cm^2 no se le dio ningún tratamiento adicional antes de su observación por Raman.

Espectroscopia Raman: Los espectros

Microscopia electrónica: Se cortaron transversalmente muestras de piel contemporánea y momificada, para obtener una superficie lisa usando un ultramicrotomo RMC MT6000-XL con cuchilla de vidrio. Las muestras cortadas se montaron en grafito coloidal con la superficie lisa hacia arriba y recubierta con oro. Se obtuvieron imágenes de buena calidad con un voltaje acelerador de 20kV con un microscopio electrónico de barrido Philips XL30 ESEM.

Resultados y discusión
Los espectros de FT-Raman de las tres muestras de piel se presentan en las figuras 1 y 2; la primera muestra la región 3150 a 2700 cm^{-1} , mientras en la segunda se aprecia la región de 1800 a 900 cm^{-1} . Las asignaciones de las bandas más intensas se presentan en la tabla 1 y es-

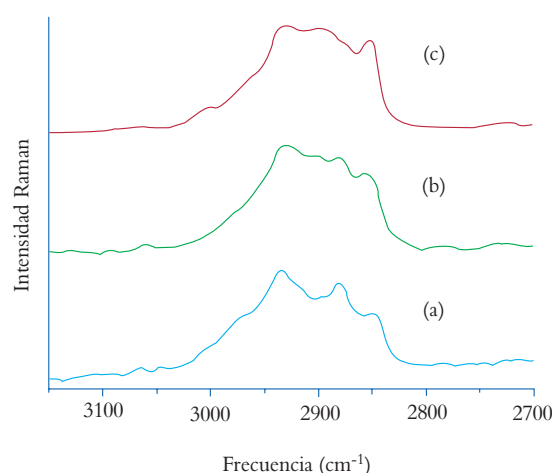


Figura 1. Espectros FT-Raman de los modos de estiramiento C-H del estrato córneo de a) momia prehispánica, b) piel de reo y c) piel contemporánea.

tán basadas en estudios previos reportados en la literatura.

La figura 1 muestra la región del espectro de 3150 a 2700 cm^{-1} donde se observan los modos de estiramiento C-H de las cadenas de lípidos y de los

trato córneo debido posiblemente a un incremento en la cristalinidad de los lípidos con el paso del tiempo.

Para la región de la huella digital que se muestra en la figura 2, se puede observar que algunas de las bandas caracte-

1441, 1302 y 1268 cm^{-1} . La banda de 1441 cm^{-1} disminuye en intensidad pero permanece en la misma posición, tanto para la piel antigua como para la actual. La banda en 1656 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento de C=O de queratina y no se observa en las muestras antiguas. Con la antigüedad de la piel la banda en 1302 cm^{-1} muestra una disminución progresiva en intensidad así como un corrimiento hacia frecuencias más bajas. Esta banda representa cadenas de lípidos y no se observa cuando éstos se extraen.

La presencia de esta banda en las muestras antiguas indica que los lípidos se preservan a pesar del tiempo transcurrido. La vibración de amida III a 1268 cm^{-1} es un modo complejo que proviene del acoplamiento de los modos de estiramiento de los enlaces C-N y N-H y también de la deformación del ángulo CNH, y está ausente para los dos estratos córneos antiguos.

La piel humana consta de tres capas de tejido: la capa externa es el estrato córneo y barrera de protección, seguido de la epidermis y la dermis, que es la capa interna

modos subyacentes de la queratina. En esta región las bandas más prominentes están en aproximadamente 2931, 2897 y 2850 cm^{-1} . Tal como lo refieren Gnadecka y sus colaboradores, las bandas en 2931 cm^{-1} y en 1440 cm^{-1} , en la región de la huella digital, son bandas C-H que participan en fuertes interacciones intermoleculares, por lo que no se modificaron por alteraciones en la estructura secundaria de las proteínas. Estas dos bandas son las más intensas y dentro del error experimental mantienen la misma posición para las tres muestras de piel. En la figura 1 se puede observar que las otras dos bandas de C-H experimentan pérdida de intensidad y se vuelven más agudas, lo cual es indicativo de la pérdida de algunos de los componentes para las pieles antiguas y de un estado más ordenado de la fracción lipídica del es-

trato córneo de la piel contemporánea están disminuidas o ausentes en los estratos córneos antiguos. Las bandas más intensas en esta región del estrato córneo de la piel reciente se localizan en 1656,

Las posiciones de las bandas en 1130-1003 cm^{-1} no cambian para las muestras antiguas, lo que indica que la conformación de los componentes lípidos remanentes no cambian.

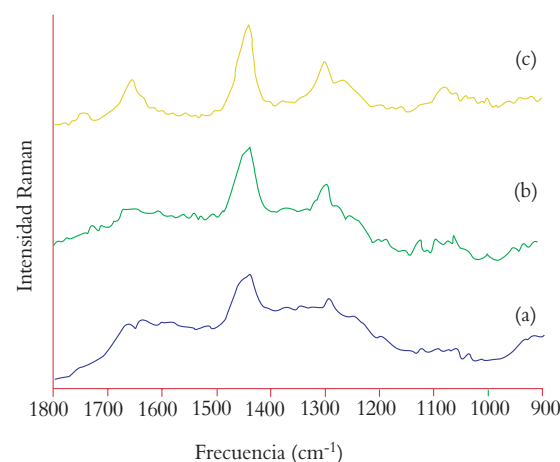


Figura 2. Espectro FT-Raman del estrato córneo en la región de 1800 a 900 cm^{-1} del estrato córneo de a) momia prehispánica, b) piel de reo y c) piel de individuo contemporáneo.

Las imágenes del microscopio electrónico de barrido de las muestras prehispánica y contemporánea se muestran en las figuras 3 y 4, a diferentes aumentos. Si se comparan ambas imágenes se notan diferencias en las capas en el corte transversal. Para la piel del sujeto prehispánico se observa que el estrato córneo ha conservado la estructura básica aunque los tejidos aparecen menos organizados. La dermis de la piel momificada muestra una estructura más laminada y comprimida, en tanto que el tejido dérmico de la piel moderna parece menos laminado y con una mayor cohesión.

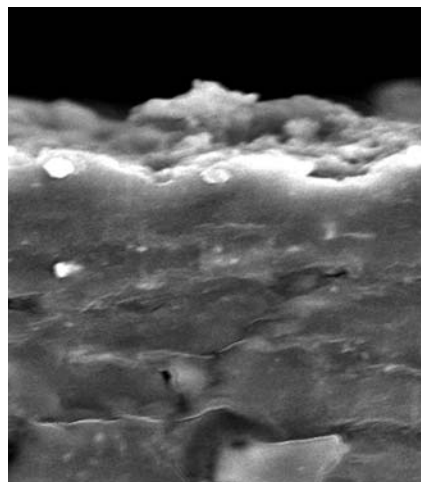
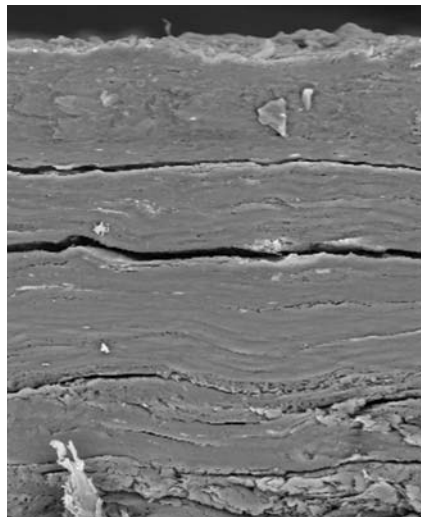


Figura 3. Microfotografía electrónica de barrido de piel momificada. Superior: Aumento de 250x con barra escala = 100 μm . Inferior: Aumento de 1500x con barra escala = 20 μm .

Conclusiones

De los espectros Raman se observa que la porción proteínica del estrato córneo se degrada más rápidamente que el componente lipídico; esto se concluye por la pérdida de la banda en 1656 cm^{-1} , que corresponde al enlace $\text{C}=\text{O}$ de la

queratina, en ambas muestras antiguas, mientras que la banda en 1302 cm^{-1} experimenta un decremento progresivo en intensidad conforme a la antigüedad de la muestra. También la pérdida del modo amida III indica alteraciones severas de conformación en la estructura de las

La preservación de tejidos humanos es una prioridad y un requisito para las investigaciones del hombre del pasado

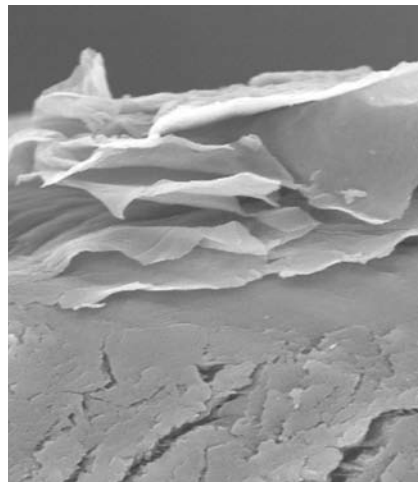
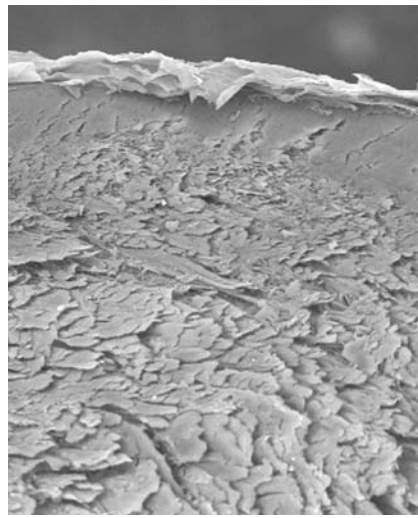


Figura 4. Microfotografía electrónica de barrido de piel moderna. Superior: Aumento de 250x con barra escala = 100 μm . Inferior: Aumento de 1500x con barra escala = 20 μm .

proteínas para las muestras de piel antigua. Si se comparan estos resultados con los obtenidos por Edwards y sus colaboradores en los que se muestra el espectro FT-Raman del estrato córneo de diferentes momias, se puede observar que la piel momificada analizada en este trabajo presenta un mejor estado de conservación que la estudiada por estos autores; esto puede atribuirse al hecho de que las momias reportadas por Edwards son más antiguas que la que se reporta aquí. Los resultados Raman no muestran rastros de manipulaciones químicas en ninguna de las dos muestras antiguas. La preservación de estos tejidos humanos únicos es una prioridad y un requisito para las investigaciones del hombre del pasado, por lo que la pertinencia de la aplicación de la espectroscopia FT-Raman a este tipo de materiales ha sido demostrada en trabajos anteriores y se confirma con esta contribución. De los resultados obtenidos con el microscopio electrónico de barrido se establece que la estructura básica del tejido dérmico prevalece en la piel momificada, ya que se distingue la estructura en capas de la piel, aunque en un estado menos organizado en el estrato córneo, y más comprimidas y laminadas en la dermis que en la piel de la muestra contemporánea.

Agradecimientos: A José Eleazar Urbina de CINVESTAV-Juriquilla, por la obtención de las microfotografías de microscopía electrónica de barrido.

Bibliografía

¹ S. Keller, B. Schrader, A. Hoffmann, W. Schrader, K. Metz, A. Rehlaender, J. Pahnke, M. Ruwe, W. Budach, "Applications of Near-Infrared Fourier transform Raman spectroscopy in medical research", *J. Raman Spectrosc.*, **25** (1994) 663-671.
² H.G.M. Edwards, D.E. Hunt, M.G. Sibley, "FT-Raman spectroscopic study

Acta Part A, **55** (1999) 2691-2703.

⁹ A.C. Williams, H.G.M. Edwards, B.W. Barry, "The 'Iceman': molecular structure of 5200-year-old skin characterized by Raman spectroscopy and electron microscopy", *Biochim. et Biophys. Acta*, **1246** (1995) 98-105.

¹⁰ H.G.M. Edwards, A.C. Williams, B.W. Barry, "Human skin: A Fourier transform Raman spectroscopic study

sen, D.H. Christensen, H.C. Wulf, "NIR-FT Raman spectroscopy as a diagnostic probe for mummified skin and nails", *Vib. Spectrosc.*, **28** (2002) 3-15.

¹² J. Mansilla, "The immortality of human body after death: mummification", *Proceedings of the 2003 XI FIEALC Congress*, CD-ROM, Nakanishi, Kioto, Japón.

¹³ Obtenidos conforme a los lineamientos de D.H. Ubelaker, *Human skeletal remains. Excavation, analysis and interpretation*, Taraxacum, **1989**, Washington, y D. Ferembach, I. Schwidetzky, M. Stloukal, "Recommendations pour déterminer l'age et le sexe sur le squelette", *Bull. Mem. Soc. d'Anthrop.*, **6** (1979) 7-45.

* Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Campus UNAM-Juriquilla; ** Dirección de Antropología Física, INAH; *** División de Estudios de Posgrado e Investigación, FOU-UNAM.

La estructura básica del tejido dérmico prevalece en la piel momificada, ya que se distingue la estructura en capas

of keratotic materials: horn, hoof and tortoise shell", *Spectrochim. Acta Part A*, **54** (1998) 745-757.

³ W. Akhtar, H.G.M. Edwards, "Fourier transform Raman spectroscopy of mammalian and avian keratotic biopolymers", *Spectrochim. Acta Part A*, **53** (1997) 81-90.

⁴ H.G.M. Edwards, A.C. Williams, B.W. Barry, "Potential applications of FT Raman Spectroscopy for Dermatological Diagnostics", *J. Mol. Struct.*, **347** (1995) 379-388.

⁵ M. Osada, M. Gniadecka, H.C. Wulf, "Near-infrared Fourier transform Raman spectroscopic analysis of proteins, water and lipids in intact normal stratum corneum and psoriasis scales", *Exp. Dermatology*, **13** (2004) 391-395.

⁶ T.R. Hata, T.A. Scholz, I.V. Ermakov, R.W. McClane, F. Khachik, W. Gellermann, L.K. Pershing, "Non-Invasive Raman spectroscopic detection of carotenoids in human skin", *J. of Investigative Dermatology*, **115** (2000) 441-448.

⁷ M. Gniadecka, O. F. Nielsen, S. Wessel, M. Heidenheim, D. H. Christensen, H.C. Wulf, "Water and protein structure in Photoaged and Chronically Aged Skin", *J. of Investigative Dermatology*, **111** (1998) 1129-1133.

⁸ H.G.M. Edwards, D.W. Farwell, D.D. Wynn-Williams, "FT-Raman spectroscopy of avian mummified tissue of archaeological relevance", *Spectrochim.*

of the Iceman", *Raman Spectrosc.*, **8** (1996) 10-18.

¹¹ H.G.M. Edwards, M. Gniadecka, S. Petersen, J.P. Hart Hansen, O. F. Niel-



Fragmento de fortaleza II. Jan Hendrix, 1988. Cerámica de alta temperatura.