

MATERIALES avanzados

Instituto de Investigaciones en Materiales ■ UNAM

Año 3 ■ Núm. 5 ■ junio 2005

ISSN 1665-7071



Poros para todos los gustos ■ La fuerza del puente de hidrógeno débil y su papel en la estructura de los materiales ■ Materiales granulares: otro estado de la materia ■ Premio a la mejor tesis doctoral en el área de ciencias e ingeniería de materiales ■ Formación de imágenes de resolución atómica usando ondas incoherentes ■ La tecnología láser en la limpieza de obras de arte ■

The — Zen — of — TEM

Take the simplest path to great discoveries at the nano level and beyond. Let JEOL help you discover the elusive details in your TEM samples.

Stability, cleanliness, and simplicity -- the essence of our new TEM technology -- produce unmatched image and data quality. JEOL's expertise in cryo-tomography, electron diffraction, in-situ microscopy, analytical EM, aberration-corrected sub-angstrom imaging, and holography will guide you through your most challenging explorations.

View our panorama of images at www.jeol.com/temgallery, contact your local JEOL representative, or speak with us at 978-535-5900.

Stability
Integrity of Performance
Greater Productivity

JEOL



*TEM images:
Biological rotor against CBED pattern
from Si single crystal*



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 2006-2
(del 6 de febrero al 2 de junio, 2006)
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

Prerregistro de aspirantes: **de la fecha de publicación al 4 de noviembre, 2005**
Registro definitivo de aspirantes: **7 al 11 de noviembre, 2005**
Reunión Informativa para aspirantes: **14 de noviembre a las 10:00 a.m.; 2005**
Exámenes de diagnóstico: **21 al 25 de noviembre, 2005**
Entrevista con el Subcomité de Admisión y Becas: **del 28 de noviembre al 2 de diciembre, 2005**
Publicación del resultado final del proceso de admisión: **9 de enero, 2006**
Inicio del semestre: **6 de febrero, 2006**
Fin de curso: **2 de junio, 2006**

REGISTRO DE ASPIRANTES:

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

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

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 QUIPOS DE FUSIÓN)

Presentación

Cinco son las ecuaciones que cambiaron el mundo y cinco es el número de la revista que contiene también cinco artículos. Hoy tenemos textos sobre los puentes de hidrógeno y su efecto en diversas características de los materiales, silos que se caen y experimentos que explican no sólo la razón sino cómo evitarlo, limpieza de obras de arte, poros para todos los gustos y ondas incoherentes que nos ayudan a formar imágenes.

En esta ocasión presentamos los trabajos premiados en el certamen Mejor Tesis Doctoral al que convoca nuestro Instituto. El primer lugar lo obtuvo el trabajo sobre partículas de oro y el premio fue otorgado a Rodolfo Zanello. El comportamiento vítreo y los nanotubos de carbono hicieron a Adrián Huerta y Carlos Velasco merecedores de sendas menciones honoríficas. Tres jóvenes doctores galardonados nos presentan aquí un resumen de la parte más importante de sus investigaciones.

Asimismo ofrecemos una pequeña historia sobre cinco ecuaciones que alteraron el rumbo del quehacer científico. Pensar que cinco y solamente cinco son las ecuaciones que cambiaron el mundo parece un poco simple, pero a la vez es muy interesante, como se afirma en la reseña del libro.

Como en los números anteriores, **MATERIALES avanzados** no es sólo un puente entre los investigadores y el público lector, también queremos que sea un espacio de comunicación entre el arte y la ciencia, por lo que siempre se han incluido obras de artistas plásticos mexicanos. Esperamos que se disfrute este nuevo número, tanto por la ciencia como por el arte que la acompaña.

Queremos recordar que la sección de cartas abiertas sigue a la disposición del público lector. Este foro es de vital importancia para que nuestra revista sea cada vez más completa y pueda ser un panel real de discusión.

MATERIALES avanzados es una revista de divulgación científica en el área de materiales, donde se incluye tanto la creación de nuevas sustancias como el descubrimiento, en materiales convencionales, de novedosas aplicaciones. Sin más preámbulo y reiterando la invitación a contribuir activamente en este foro, esperamos que disfruten este nuevo número.

MATERIALES
avanzados

Instrucciones para los autores

MATERIALES avanzados es una revista de divulgación científica, cuyo propósito es mostrar y discutir los descubrimientos en el área de la investigación en materiales. Los artículos y las secciones recurrirán al lenguaje científico especializado, necesario para mantener el rigor del tema. El principal objetivo de la revista es el de difundir información sobre materiales entre lectores habituados a los temas de investigación.

La revista se publica en español, cada seis meses.

Elaboración de los textos

Se consideran dos tipos de secciones:

- Artículos cortos, de un máximo de 8,000 caracteres (contando espacios), que ocuparán cuatro páginas de la revista.
- Artículos largos, con un máximo de 20,000 caracteres (contando espacios) que aparecerán en 10 páginas de la revista.

Siendo ésta una revista de divulgación científica, se recomienda que las fórmulas matemáticas o nomenclatura demasiado especializada se reduzcan al mínimo.

El texto del manuscrito en cuestión tendrá un título y el nombre de los autores con su filiación y dirección electrónica. Podrá contener, además, un resumen, una introducción, los subtítulos necesarios de acuerdo con el tema, las conclusiones y el número necesario de referencias bibliográficas.

Entrega del texto

El texto se entregará en un archivo electrónico vía e-mail, en formato Word sin sangrías ni tabuladores.

En el texto se especificará el lugar donde deberán incluirse las figuras. La lista de los pies de figura se hará al final del texto. Las figuras se incluirán en un archivo separado en formato Word para PC. Los textos se mandarán a la siguiente dirección electrónica:

rmatiim@chanoc.iimatercu.unam.mx

El autor responsable de recibir la correspondencia se indicará con un asterisco. Las referencias se incluirán siguiendo el siguiente formato:

Para revistas:

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

Para libros:

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

Ilustraciones

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

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

Información adicional:

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@chip.iimatercu.unam.mx



Nuestra portada: *La selva seca*,
Carlos Sánchez Pereyra, 2004. Fotografía.



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: Jesús Arana
Ilustraciones: Rubén Nava

Materiales avanZados es una publicación semestral de 1,500 ejemplares editada por el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México. Circula de manera controlada y gratuita, mediante suscripciones autorizadas por el Comité Editorial, entre la comunidad científica nacional e internacional.

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

ISSN 1665-7071
Certificado de reserva de derechos al uso exclusivo del título Núm. 04-2003-041612533600-102. Certificado de Licitud de Título 12619 y Certificado de Licitud de Contenido 10191. Impresa en Editorial Color, S.A. de C.V., Naranjo 96-bis, Col. Santa María la Ribera, 06400 México, D.F. Impresa en agosto de 2005.

Agradecemos a la Galería de Arte Mexicano y a los artistas plásticos cuyas obras se reproducen en estas páginas su valiosa colaboración. También a Carlos Sánchez Pereyra por sus fotografías.

Impreso en México

MATERIALES avanZados

Contenido

Presentación	1
Instrucciones para los autores	2
Noticias	4
Poros para todos los gustos Jorge Medina-Valtierra y Jorge Ramírez Ortiz	7
La fuerza del puente de hidrógeno débil y su papel en la estructura de los materiales Rubicelia Vargas	17
Materiales granulares: otro estado de la materia Roberto Zenit y Guillermo Pulos	21
Premio a la mejor tesis doctoral en el área de ciencias e ingeniería de materiales Tatsuo Akachi Miyazaki	28
Formación de imágenes de resolución atómica usando ondas incoherentes Patricia Santiago, Luis Rendón, Carmen Reza-San Germán y Umapada Pal	32
La tecnología láser en la limpieza de obras de arte Doris Morejón Nellar	43

NOTICIAS

Microscopios ópticos más potentes

El microscopio óptico es el primer instrumento que se empleó, desde la época de Galileo, para observar objetos pequeños, fuera del alcance de la visión humana. Desde entonces se ha ido perfeccionando y ahora es un equipo imprescindible en cualquier laboratorio, pero existe un límite inherente en su poder de resolución —que básicamente está relacionado con un principio de incertidumbre—, que nos impide localizar una onda en un espacio menor que la mitad de su longitud de onda ($\lambda/2$).

Se ha podido ir un poco más allá con los microscopios de inmersión, en tal sistema el objeto por observar se cubre con un líquido transparente con índice de refracción n y el poder de resolución aumenta hasta $\lambda/2n$, pero debido a que el valor de n es muy restringido, el poder de resolución de este tipo de microscopios también queda limitado.

Recientemente se ha propuesto y construido un nuevo tipo de microscopio óptico en dos etapas, que en princi-



pio podría aumentar varios órdenes de magnitud el poder de resolución. En la primera etapa se prepara la muestra por observar de la siguiente manera: sobre un sustrato de vidrio se deposita una película delgada de oro, encima de la película se pone el objeto que se desea observar y se cubre con una pequeña gota de glicerina, cuya proyección sobre la superficie metálica tenga forma parabólica. Para tener mejores resultados, el objeto a observar tiene que colocarse lo más cerca posible de lo que será el foco de la mencionada parábola. Una vez que se tiene esta disposición, se ilumina con un láser por el lado del sustrato transparente, esta luz excita plasmones de superficie en la interfase metal-glicerina, los cuales se propagan y son reflejados en la interfase con la glicerina que tiene forma parabólica, tal como lo hacen los rayos de luz convencionales. Estos plasmones de superficie llevan información de la forma del objeto y la transportan a otro punto de la gota de glicerina donde, debido a que la superficie de oro no es homogénea, los plasmones son dispersados y producen fotones.

En la segunda etapa del proceso, estos fotones son colectados por un microscopio convencional y se reconstruye la forma del objeto. El secreto de este proceso radica en que los plasmones de superficie tienen un índice de refracción efectivo de n_2 en la interfase que puede ser hasta del orden de mil, por lo que ahora el poder de resolución efectiva es $\lambda/2n_2$.

Los investigadores que desarrollaron este novedoso sistema creen que el límite de resolución teórico del instrumento puede ser de algunos nanómetros, cosa que lo haría competir con los microscopios electrónicos, pero con la ventaja de que se podrían ver muestras biológicas vivas y que se podría emplear en el sentido inverso para litografía de alta resolución. Pero además tiene otro atractivo: una vez que se domine la técnica de preparación de la muestra en la primera etapa, en la segunda etapa se puede emplear cualquier microscopio óptico convencional, con lo que el costo se reduce considerablemente comparado con el de

los microscopios electrónicos. I.I. Smolyaninov, *et al.*, *Physical Review Letters*, **94** (2005), 057401.

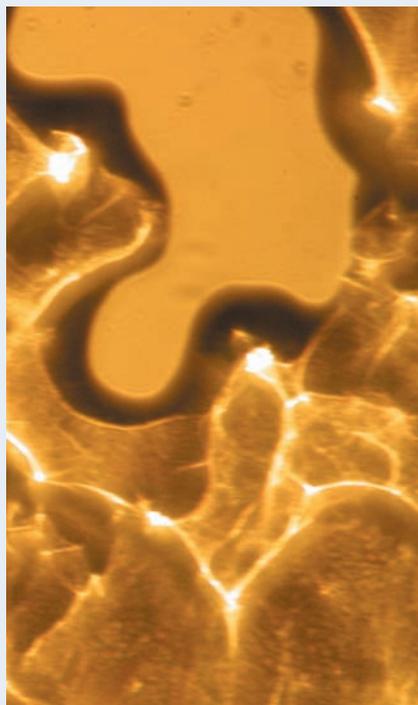
Montajes moleculares que cambian de forma dependiendo de la temperatura

Científicos de la Universidad de Cornell han logrado construir una molécula que en parte es dendrímero y en parte copolímero. Dependiendo de la temperatura, estas moléculas se unen en una gran variedad de estructuras supramoleculares denominadas mesofases, atributo que se podría capitalizar en la fabricación de switches en los materiales nanoestructurados. En efecto, las moléculas se unen entre sí formando estructuras características de los dendrímeros, como columnas y micelas, y en forma de una fase continua cúbica, que es característica de los bloques de copolímeros. Cuando se las dopa con litio, estas moléculas híbridas presentan notables propiedades de transporte de cargas al formarse la mesofase cúbica continua. Esta conductividad cambia drásticamente cuando las moléculas forman una mesofase diferente. A 60 °C, si la temperatura cambia un grado, la conductividad del material decae en tres órdenes de magnitud. *Science*, **305** (2004) 1598.

El secreto del éxito del *Deinococcus radiodurans*

La bacteria *D. radiodurans* es muy resistente tanto a la radiación ionizante como a la desecación. No se entiende aún el mecanismo que le permite a la bacteria sobrevivir, aunque se sabe que cada célula contiene entre cuatro y ocho copias genómicas y que el cromosoma tiene una estructura en anillo poco frecuente. Es más, se ha probado que la estructura anular del cromosoma no desempeña un papel importante en la resistencia a las radiaciones. En cambio, la alta concentración de iones Mn en la célula, comparada con la del hierro, es

un factor crítico. Más que procurar una protección contra las radiaciones, el Mn intracelular actúa para regular el aumento repentino de las especies de oxígeno dañinas que aparecen durante la recuperación después de una irradiación. Daly *et al.*, p. 1025, publicado *online*, 30 de septiembre de 2004.



Origen de la actividad catalítica del oro

En volumen el oro es esencialmente inerte, pero en forma de nanopartículas puede ser un catalizador sorprendentemente bueno. Estructuras de oro constituidas por dos capas atómicas catalizan la oxidación del monóxido de carbono a un grado sin precedente. Se trata de catalizadores modelo que consisten de una o dos capas atómicamente ordenadas que cubren un soporte de TiO_2 . El preciso arreglo de los átomos de oro en el sistema modelo elimina factores, en el mecanismo de reacción, como la forma de las partículas o la interacción directa con el soporte. La reactividad decrece cuando la película de oro es superior a dos capas de átomos. Es más, la reacción se lleva a cabo cincuenta veces más rápidamente en el catalizador de dos

capas de oro que en un catalizador Au/ TiO_2 preparado convencionalmente. W. Goodman, *Science published online*, 26 de agosto de 2004, 1102420. <http://dx.doi.org/10.1126/science>

Almacenamiento de hidrógeno

Nuevas redes cristalinas organometálicas con canales relativamente pequeños presentan curvas de histéresis en la adsorción y desorción de hidrógeno a -196°C . La histéresis se atribuye al encapsulamiento del gas debido a la flexibilidad de los ligantes orgánicos (4,4'-bipiridina). Estos materiales permiten que el hidrógeno se retenga a altas presiones pero que pueda almacenarse a bajas presiones. Desde luego, para utilizarlos como almacenes de combustible en los vehículos habrá que llevar a cabo mejoras en la cantidad de hidrógeno retenido por unidad de peso del material. Zhao *et al.* p.1012, publicado *online*, 14 de octubre de 2004.

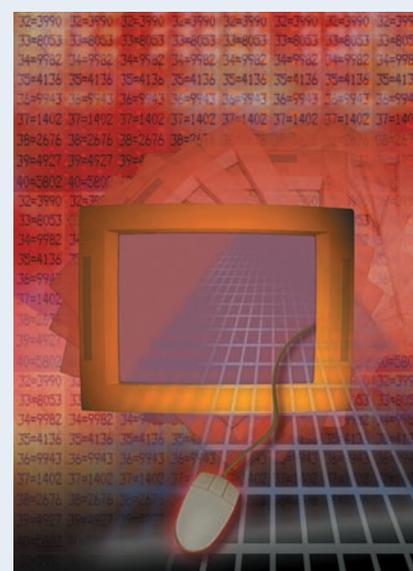
¿Poros a la medida?

Recientemente, los investigadores de dos universidades en Estados Unidos han logrado fabricar un material con una estructura de poros a nivel atómico. Usando derivados de carbono (CDC) lograron controlar el tamaño, la forma y la uniformidad de los poros. El material se produce al extraer con cloro los metales del CDC. La matriz de carburo de metal sirve como plantilla, mientras la extracción del metal a nivel controlado, capa por capa, permite el control atómico de la estructura. Vale la pena hacer hincapié en que con esta forma de construir los poros las aplicaciones pueden llegar a ser muy importantes. Actualmente los poros se producen usando diversos materiales, pero los de tamaños menores a dos nanómetros se fabrican con compuestos de carbono o con zeolitas. Las zeolitas presentan una distribución pequeña de tamaño de poros, pero el control fino del tamaño es imposible.

Con estos nuevos materiales se prevé un control más fino en la distribución de los tamaños de poros. *Nature Materials*, 2 (2003) 591.

¿Nueva ley de Ohm?

Una de las nuevas aplicaciones científicas que seguramente traerán cambios profundos y revolucionarios en las nuevas tecnologías y particularmente en el mundo de las computadoras es el futuro mundo de la electrónica de espines conocida como la espintrónica. En esta nueva electrónica, el transporte de corriente eléctrica estará también asociado con los espines de los electrones, que se encontrarán orientados y, por lo tanto, habrá que considerar los efectos magnéticos. Uno de los cambios científicos fundamentales es que tendrá que formularse una nueva ley de Ohm, que sea válida para entender la transmisión de las corrientes eléctricas y su relación con las características del material y del campo eléctrico; la ley de Ohm reformulada recientemente, o su nuevo equivalente para espines, considera que el espín de los electrones puede transportarse sin pérdida de energía o disipación, a temperatura ambiente y en materiales que se emplean actualmente en la industria electrónica. *Sciencexpress*, 7 de agosto de 2003.



Cinco ecuaciones que cambiaron el mundo

Pedro Bosch Giral
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Michael Guillen selecciona, en *Cinco ecuaciones que cambiaron el mundo*, como indica el título, las cinco ecuaciones que, según él, han transformado nuestra manera de entender la naturaleza. Se trata de las ecuaciones de Newton, el principio de Bernoulli, la ecuación de Faraday, el segundo principio de la termodinámica y la equivalencia entre la masa y la energía. Cada una de estas ecuaciones está separada en el tiempo por unos cien años y se vincula con un notable científico. Así, en el siglo XVII se habla de Newton, en el XVIII de Bernoulli, el XIX le corresponde a Faraday, Clausius domina el paso al XX y el libro cierra con Einstein. Por lo tanto, Guillen nos presenta una historia de la física pues es imposible plantear las ecuaciones de Newton sin mencionar a Copérnico y a Galileo. Bernoulli utilizó el cálculo planteado por Leibniz para llegar a sus descubrimientos. Faraday partió de los resultados de Galvani...

Es, tal como lo expresa la contraportada del libro “la revelación del mundo secreto de las matemáticas a través de cinco biografías. Por la genialidad de estos cinco científicos se controló el poder de la electricidad, se voló en aviones, los astronautas llegaron a la Luna, se construyó una bomba atómica y se entendió la mortalidad de toda vida terrestre. El libro cuenta los dramas de celos, la fama, las guerras y las discusiones que acompañaron estos descubrimientos. El autor saca a la luz estas crónicas científicas colocándonos tras bambalinas y revelando los conflictos políticos, las revueltas sociales, las censuras religiosas, las tragedias familiares y las ambiciones personales”.

En este caso sí son todos los que están, pero no están todos los que son. Ni qué decir que los estudiantes que han lidiado con la ecuación de Schrödinger durante meses y años se sentirán defraudados al no encontrarla. No hay que insistir en que estas simplificaciones tipo *hit parade* siempre resultan discutibles, así que no nos alargaremos, tanto más que, por desgracia, el autor en ningún momento explica los criterios que guiaron su selección. Puede ser que, como ya dijimos, quiso elegir una ecuación por siglo o que todos los protagonistas viviesen en familias disfuncionales para hacer la narración más sabrosa o quizá sea que, dada su sencillez, las cinco ecuaciones presentadas son de las más atractivas de la física.

Son, en resumen, cinco vidas que, a su vez, se estructuran en tres partes, según la fórmula: *Veni, vidi, vici*. En cada caso el autor abre con unas cuantas páginas de introducción que relatan un momento fundamental de la vida del biografiado. Es una estampa, un pequeño relato autónomo que casi resulta un cuento, luego se describe la juventud y la vida familiar del científico (*Veni*), aparece

después el contexto histórico (*Vidi*) y finalmente se discute cómo el científico de turno expresó matemáticamente sus resultados (*Vici*). Las biografías se cierran con un epílogo para destacar algunas de las aplicaciones, así como la trascendencia del resultado.

Michael Guillen tiene oficio, su estilo periodístico es ágil y fluido. Las ecuaciones aparecen con parsimonia y al lector no le queda más que acogerlas con entusiasmo. Caen como revelaciones religiosas. La lectura se hace sin tropiezos. *Cinco ecuaciones que cambiaron el mundo* es un libro interesantísimo, sistemático, entretenido, ameno, muy inspirado y bien escrito. El balance entre la vida de los personajes seleccionados, el mundo que los rodeó y la ciencia pura está magistralmente logrado. Es un libro a imitar.

Sin embargo, como muchos textos de historia escritos por anglosajones, enoja. Trasluce el convencimiento profundo de que la ciencia es una consecuencia de la organización y la religión de los países protestantes y nórdicos: “Con su énfasis en el trabajo duro, los calvinistas ya tenían el crédito de ser los motores del auge del capitalismo en el siglo XVII. Después, debido a su hincapié en la disciplina mental, se les atribuyó fama de apoyar el auge del cientificismo...” (p. 80). A Guillen se le olvida que fueron los calvinistas los que ejecutaron en la hoguera a Servet, a quien malévolamente no menciona cuando habla de la circulación sanguínea. “Sin embargo, las cosas dieron un brusco vuelco en 1642 cuando murió Galileo después de haber estado detenido por la Inquisición y de haber sido obligado a retractarse de sus creencias científicas. Después de lo cual nunca volvió a fluir con la misma libertad el río de las ideas y de las invenciones que hizo de Italia aquella Meca creativa” (p. 79). Son afirmaciones un tanto gratuitas que el mismo autor desmiente al verse obligado a mencionar a Galvani, Scipione Riva-Rocci, Borelli... Cómo entender la génesis de los descubrimientos de Einstein sin citar, como lo hace el mismo Guillen, al francés Fizeau. No hace falta recordar que Francia, además, fue la patria de Ampère, Mariotte, Laplace, Arago, Gay Lussac, Charles, Coulomb, Lavoisier, De Broglie y Curie, entre tantos otros, que es un país latino y mayoritariamente católico, como España y Portugal, cuyos marinos fueron maestros en la exploración de la *Terra Ignota* desde el siglo XVI hasta el XVIII.

Finalmente, advertiremos que el autor de la versión castellana comete los ya clásicos errores de traducir *Grammar school* como escuela de gramática, en ciertos casos *argument* como argumento en vez de discusión... Las erratas también pululan: las cosas caen en picado, denodadamente en vez de denodadamente, etc.

Guillen, Michael, *Cinco ecuaciones que cambiaron el mundo. El poder y belleza de las matemáticas*, Temas de Debate, Versión castellana de Francisco Páez de la Cadena, primera edición: octubre de 1999, cuarta reimpresión: noviembre de 2001, 235 páginas, Barcelona, España.



Poros para todos los gustos

Jorge Medina-Valtierra,* Instituto Tecnológico de Aguascalientes,
y Jorge Ramírez Ortiz,** Universidad Autónoma de Zacatecas.

Resumen

El éxito de la síntesis de materiales con estructura organizada descansa en la combinación de la técnica del sol-gel y el uso de surfactantes, así como en un procedimiento de autoensamblaje que da como resultado un control de la textura a una escala nanométrica o mesoscópica. El uso de plantillas supramoleculares ensamblados mediante bloques de copolímeros es una alternativa muy interesante, porque permite construir materiales inorgánicos con poros inusualmente grandes y paredes anchas acotados en una escala macroscópica.

En este artículo se ofrece una descripción breve del desarrollo de los materiales porosos que se usan con fines tecnológicos. La escala de los poros va desde micrómetros (macroporos $>500 \text{ \AA}$) hasta un perfil nanométrico (microporos < 20

\AA), este último aspecto constituye una novedad científica. Se enfatiza el uso del método sol-gel para la fabricación de diversos sólidos porosos, ya sean mesoporosos ($20\text{-}500 \text{ \AA}$) o macroporosos, aunque se mencionan las estructuras híbridas. Lo anterior se justifica debido a un intenso y reciente interés por la síntesis de estructuras que combinen dos matrices porosas, micro/meso y meso/macro, lo que aumenta la posibilidad de uso y diversifica sus aplicaciones. La mayoría de estas preparaciones se hacen a través del proceso sol-gel y el uso de plantillas supramoleculares que pueden ser micelas, vesículas, liposomas o copolímeros, que posibilitan la fabricación de diversos sólidos porosos ordenados y unen la potencialidad de los nanoporos con la flexibilidad de un material macroporoso.



La salida. Arturo Rivera, 1999. Colores sobre madera (38 x 88 cm).

Historia del proceso sol-gel

A mediados del siglo XIX Graham¹ reportó que cuando se dejaba el tetracloruro de silicio, SiCl_4 , en un recipiente abierto, éste se hidrolizaba y se convertía en un gel. Además, otros investigadores contemporáneos observaron que la hidrólisis de tetraetilortosilicato, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ o (TEOS), bajo condiciones ácidas, producía sílice, SiO_2 , en forma de un material parecido al vidrio, el cual se podía estirar en forma de fibras, formar lentes ópticas y materiales compuestos. Sin embargo se requerían tiem-

la química de la sílice, lo que dio origen al desarrollo comercial de polvos de sílice coloidal: las esferas coloidales Ludox® (producto registrado por la compañía Du Pont). Los hallazgos de Iler se extendieron para demostrar que al utilizar amoníaco como catalizador para la reacción de hidrólisis de TEOS se podían controlar la morfología y el tamaño del polvo, produciendo así el llamado polvo esférico de sílice Stober.³ De esta forma comenzó el estudio del proceso sol-gel de materiales cerámicos y vidrio.

El proceso sol-gel se emplea para producir un gran número de recubrimientos, como antirreflejantes para vidrio plano

pos de secado muy largos (hasta de un año), ya que era estrictamente necesario evitar las fracturas del gel o de lo contrario se obtenía un polvo fino, lo que originó poco interés tecnológico.

Pronto otros investigadores reconocieron el potencial para alcanzar niveles muy altos de homogeneidad química en geles coloidales y emplearon la técnica sol-gel para sintetizar un gran número de óxidos cerámicos novedosos de Al, Si, Ti, Zr, etcétera, que no pueden obtenerse utilizando el método tradicional, es decir a partir de polvos cerámicos. Iler² trabajó durante la misma época en

Las fibras de vidrio y cerámicas policristalinas —cuyas composiciones incluyen fibras de vidrio de alta pureza de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ para guiar ondas electromagnéticas, fibras de alta pureza de SiO_2 , Al_2O_3 , fibras de ZrO_2 , ThO_2 , MgO , TiO_2 , ZrSiO_4 y $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$ — se han preparado con el método sol-gel.

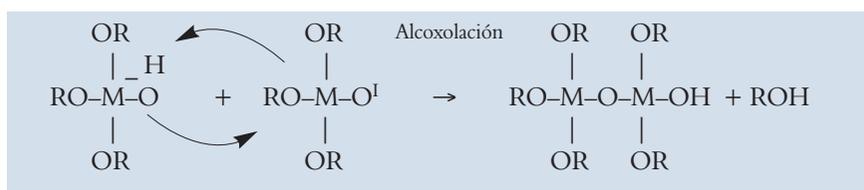
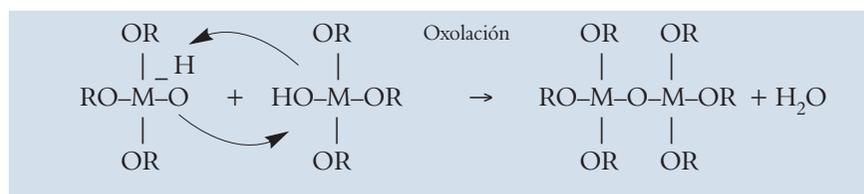
Un gran número de recubrimientos y películas se desarrollaron utilizando el proceso sol-gel. De particular importancia son los recubrimientos antirreflejantes indio-óxido de estaño (ITO, por sus siglas en inglés) y de composiciones



Sueño de la buena muerte. Arturo Rivera, 1999. Fresco (56 x 45.5 cm). Detalle.

afines, que se aplican a las hojas de vidrio plano para mejorar las características aislantes en las ventanas.

He aquí algunos de los conceptos más importantes relacionados con la técnica sol-gel. Los soles son dispersiones de partículas coloidales en un líquido. Los coloides son partículas sólidas con diámetros entre 1-100 nm. Un gel está formado por una red rígida de cadenas poliméricas interconectadas con poros de dimensiones submicrométricas, cuya longitud promedio es mayor de 1 μm . El término gel abarca una diversidad de combinaciones de sustancias que pueden clasificarse en cuatro categorías: a) Un gel de sílice puede prepararse mediante el crecimiento de una red formada por un arreglo de partículas coloidales discretas o por una red interconectada en tres dimensiones por hidrólisis simultánea y policondensación de un precursor organometálico de silicio. b) Cuando el líquido de los poros se remueve como una fase gas desde la red sólida interconectada bajo condiciones hipercríticas, la red no se colapsa y se produce un aerogel de baja densidad. Los aerogeles pueden tener volumen de poro tan grande como 98 por ciento y densidades tan bajas como 80 Kg/m^3 . c) Cuando el líquido de los poros se remueve a presión ambiental, o cerca de ella, por evaporación térmica y ocurre



un encogimiento del monolito, se llama xerogel. *d*) Si el líquido del poro es a base de alcohol, el monolito se llama alcogel.

El término genérico “gel” se emplea casi siempre para xerogeles o alcogeles, mientras que los aerogeles se designan como tales. De una manera general, un gel se define como un sólido seco cuando el agua físicamente adsorbida se evacua completamente a temperaturas entre 100 y 180 °C. En el procedimiento que envuelve la obtención de un gel, una vez que el alcóxido se hidrata, la formación del grupo M–O–M (condensación) puede realizarse a través de los dos mecanismos mostrados en la página anterior: oxolación y alcoxlación.

Aplicaciones del proceso sol–gel

El proceso sol–gel se refiere a la transición de un sistema coloidal líquido llamado sol a una fase sólida llamada gel. Esta última fase es una red sólida inorgánica o híbrida que contiene un líquido que comúnmente es el disolvente usado. La fase intermedia durante la transición es un fluido newtoniano que presenta la ventaja de moldearse o estructurarse. Al aplicar el proceso sol–gel

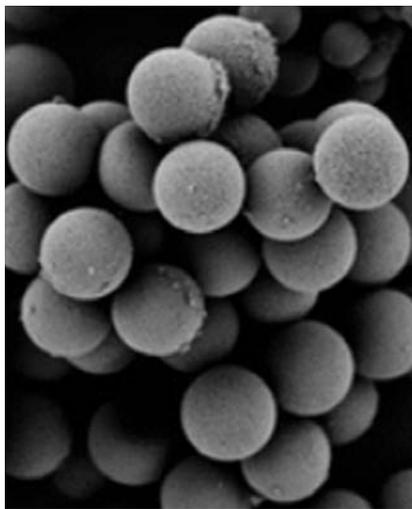


Figura 1. Microesferas de un cerámico sintetizado por el proceso sol–gel.⁴

En un proceso típico sol–gel,⁵ el precursor está sujeto a una serie de reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una suspensión coloidal o sol. Al avanzar el proceso más allá del sol, es posible formar materiales cerámicos de diferentes formas. Las películas delgadas se pueden obtener sobre un sustrato adecuado por inmersión. Si una porción del sol–gel se coloca en un molde, se forma una pieza de gel húmedo después

Un aerogel es un material muy poroso con una bajísima densidad; es más, el sólido más ligero del mundo es un aerogel

es posible fabricar cerámicas o vidrios en una amplia gama de formas, como microesferas, películas ultrafinas, fibras orgánicas e inorgánicas, membranas microporosas, cerámicas monolíticas, aerogeles o xerogeles extremadamente porosos. La diferencia entre estos últimos materiales estriba en la manera de eliminar el disolvente embebido dentro del gel.

Los materiales usados en la preparación del sol son generalmente sales de metales inorgánicos o compuestos organometálicos, como alcóxidos metálicos.

de un cierto periodo de añejamiento. Con un tratamiento de secado, que puede ser térmico, el gel se convierte en una pieza densa de cerámica o vidrio. Si el lí-

quido se remueve del gel húmedo, bajo condiciones críticas, se obtiene un material altamente poroso con una bajísima densidad llamado aerogel. Esta última técnica se utilizó para fabricar el “sólido más ligero del mundo”, 5 mg/cm³, que marcó un récord de Guinness en 2003.⁶

Incluso el gel poroso obtenido puede purificarse por diversos métodos químicos o estabilizarse térmicamente en un rango de 500 a 800 °C. Cuando la viscosidad del sol–gel se ajusta adecuadamente, pueden formarse fibras al aplicar diversos métodos como ultrarrotación, estiramiento o moldeo. También pueden obtenerse polvos cerámicos ultrafinos, uniformes o microporosos con técnicas variadas como precipitación, rociado con pirólisis o emulsión.

Los materiales porosos

Los materiales porosos ejercen una singular atracción debido a sus potenciales aplicaciones como adsorbentes, mallas moleculares, membranas, soportes o catalizadores. Este campo inmenso para su empleo ha experimentado un crecimiento explosivo que se manifiesta en la organización de simposios y en la publicación de revistas científicas y nuevos libros.

El principio esencial para la formación de poros a cualquier escala es acomodar una red inorgánica y continua alrededor de bloques orgánicos ensamblados, ya sea surfactantes o polímeros, que se definen como plantillas y que son los ordenadores de la estructura final. En la síntesis química de materiales, la UIPAC reconoce tres categorías de poros, que se presentan en la tabla 1.

Los materiales microporosos

Las zeolitas, materiales cristalinos mi-

Tabla 1. Categorías en los poros de materiales inorgánicos

Categoría	Tamaño de abertura	Material	Área típica
Microporos	< 20 Å (2 nm)	Zeolitas	600 m ² /g
Mesoporos	20 a 500 Å	Materiales M41S	900 m ² /g
Macroporos	> 500 Å (50 nm)	Sílica gel	350 m ² /g

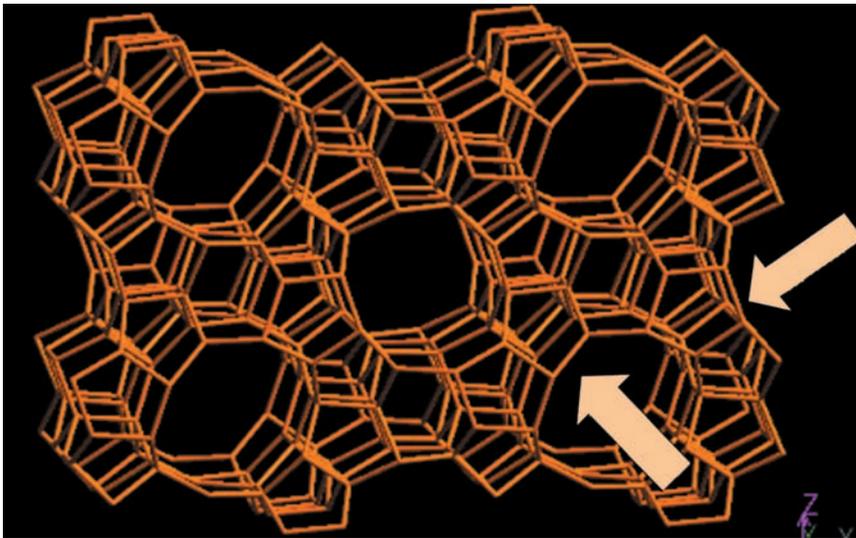


Figura 2. Estructura de la familia de las zeolitas MFI. Las flechas indican la dirección de dos sistemas de canales diferentes e interconectados. La abertura de los poros está entre 5.2 y 5.6 Å.⁷

roporosos, son de gran interés debido en gran parte al tamaño, simetría y disposición ordenada de los poros en la estructura y a la gran área superficial que presentan, características atractivas para su uso como adsorbentes y/o catalizadores. En estos materiales la porosidad se caracteriza por tener una periodicidad dentro de una estructura cristalina formada principalmente por una red de un aluminosilicato, aunque las variantes respecto del uso de otros metales similares son muy frecuentes. En particular, aquellas zeolitas que cuentan con una estructura de canales interconectados tienen un enorme potencial como materiales que reconocen y seleccionan moléculas por su tamaño y forma. Por esta razón, a estos materiales y a otros similares se les conoce también como mallas moleculares. La estructura, preparación y propiedades de estos materiales ya fue discutida ampliamente en esta revista por Bosch.⁸

Los materiales mesoporosos

La clasificación de poros presentada se adoptó a partir de 1993, ya que antes de ese año, sorprendentemente, no se conocían materiales con mesoporos ordenados. Aunque algunos xerogeles, como el desecante hecho de sílica y las arcillas pilreadas, se consideran dentro de estos

tipos de material, en la sílica los poros no son del mismo tamaño ni están ordenados y en las arcillas las aberturas entre las láminas estructurales, aunque tienen las mismas dimensiones, no son propiamente poros. Para cubrir este “hueco” respecto de los materiales porosos y de una manera importante en las actividades de la ciencia de los materiales, a fines de 1992 varios investigadores de la compañía Mobil sintetizaron sólidos

mesoporosos ordenados y simétricos al usar cristales coloidales como ordenadores estructurales bajo condiciones alcalinas.⁹ A partir de ahí se desató una euforia inusitada por fabricar diversos tipos de materiales mesoporosos.

Los métodos empleados para el desarrollo de estos materiales, que son principalmente silicatos (silicalita)¹⁰ y aluminosilicatos,¹¹ se han extendido a la fabricación de ceria, titania y alúmina mesoporosas¹² e inclusive a combinaciones de otros óxidos como Al_2O_3 - P_2O_5 .¹³ Algo muy notable ha sido el empleo del método sol-gel para sintetizar estas estructuras, porque es un mecanismo rápido y a temperatura ambiente, lo que permite moldear el material mesoporoso en formas tan variadas como membranas, películas y fibras.¹⁴ Al combinar de una manera adecuada la temperatura del sistema y la concentración del surfactante empleado, estos materiales pueden exhibir tres tipos de estructuras: *a*) un arreglo hexagonal de huecos cilíndricos, *b*) un sistema bicontinuo de poros bajo un arreglo cúbico y *c*) un sistema de placas intercaladas llamado arreglo laminar. En el primer arreglo señalado, que ha llegado a ser el más usual, el surfactante orgánico se ensambla en forma de rodillos, que se

Bloques hidrofílicos
Bloques hidrofóbicos
Fase fluida del precursor inorgánico

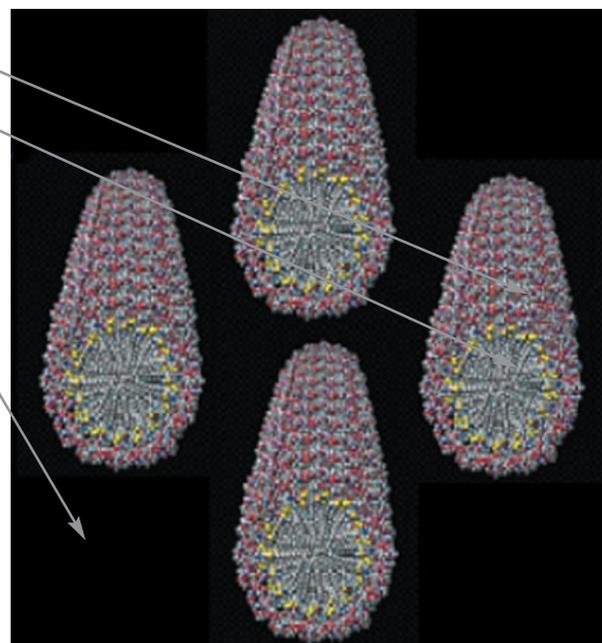


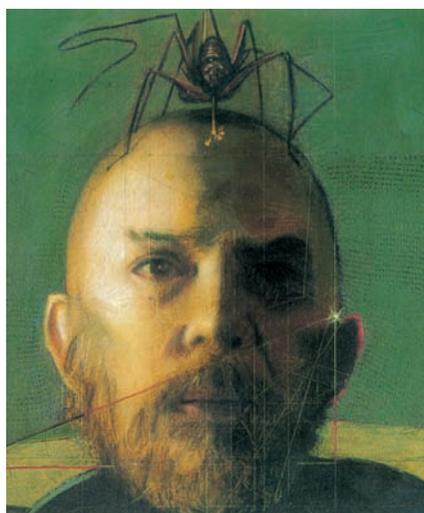
Figura 3. Rodillos micelares que conforman el arreglo hexagonal en algunas mesoestructuras.

unen precisamente bajo un arreglo hexagonal. Estos rodillos son estructuras orgánicas que se mantienen suspendidas dentro de un hidrogel formado por el precursor de la fase inorgánica y un disolvente apropiado (figura 3).

En la formación de las mesoestructuras se señalan dos procesos principales: la creación de una textura organizada debido al autoensamblaje del surfactante, que puede ser una sal orgánica e iónica o un copolímero, entre otros. Este proceso resulta en la separación de dos microfases, hidrofílica e hidrofóbica, señaladas en la figura anterior. El otro proceso consiste en la formación de una red inorgánica condensada alrededor del sistema nanoheterogéneo.

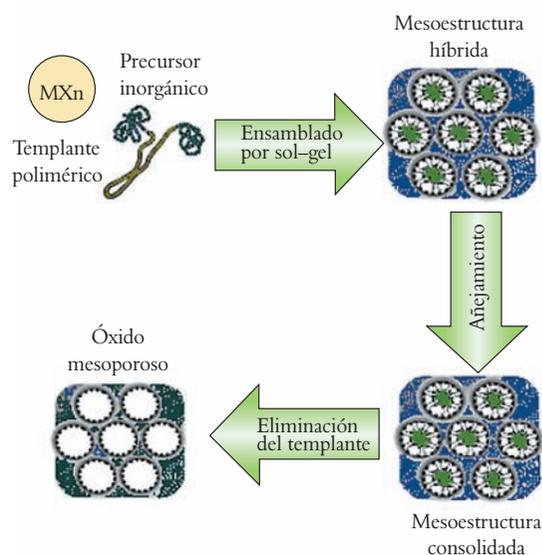
Estos procesos se describen en la figura 4 cuando se usa un copolímero como templante u ordenador del sistema. Una vez que se consolida la mesoestructura, puede calcinarse para eliminar el templante y la oxidación del precursor inorgánico; el resultado es la aparición de un óxido mesoporoso o la combinación de óxidos, según sea el caso.

El arreglo hexagonal de poros cilíndricos fue la primera estructura mesoporosa sintetizada y se bautizó como MCM-41, de tal manera que esta estructura y otras similares pertenecen a la familia M41S desarrolladas por la com-



Autorretrato. Arturo Rivera, 1999. Técnica mixta (21.5 x 28 cm). Detalle.

Figura 4. Mecanismo que muestra los posibles pasos en la formación de un óxido mesoporoso.



pañía Mobil. Algunas de las estructuras mesoporosas obtenidas bajo estos arreglos presentan áreas superficiales tan grandes que rebasan los 1,200 m²/g y de

Las dos primeras series de materiales porosos, microporosos y mesoporosos se sintetizan a través de hidrogeles o sol-geles y es posible diseñar y pronos-

Un óxido mesoporoso se diferencia de las zeolitas en que sus poros son más grandes

ellas se puede decir que: ¡un gramo de este material tiene un área equivalente a tres canchas de tenis!

Estas estructuras difieren de las zeolitas porque presentan poros más grandes, lo que ofrece una interesante posibilidad en el campo de la catálisis heterogénea, ya que pueden admitir y convertir moléculas más voluminosas, como aquellas que están presentes en las fracciones pesadas del petróleo. Con esto llegan a ser unos verdaderos nanoreactores, definición muy a la moda en esta nueva era tecnológica que comenzamos a vivir.

Los materiales macroporosos

Los materiales macroporosos considerados clásicos son óxidos metálicos amorfos en los que la distribución de tamaños de los poros es muy amplia y pueden tener aberturas desde 500 Å (50 nm) o más. En esta familia se encuentran la alúmina, la zirconia y la titania.

ticar sus propiedades fisicoquímicas de acuerdo con las condiciones y templantes orgánicos empleados. Es paradójico que hace diez años no se hubieran sintetizado materiales con elementos ordenados por un patrón macroscópico, es decir no se había conseguido un ordenamiento de elementos —ni de poros—, cuyas dimensiones estuvieran en una escala submicrométrica o milimétrica, es decir como las especies vivas más pequeñas.

La ruta más relevante para preparar materiales macroporosos ordenados en las tres dimensiones espaciales es usar una matriz plantilla u ordenadora compuesta por las microesferas de un polímero. El siguiente paso es hacer una impregnación o deposición de un compuesto organometálico o metálico, de tal manera que después de la calcinación se forme la estructura porosa del óxido metálico debido al “quemado” de la matriz orgánica y a la oxidación simultánea del metal.¹⁵



Ángel o demonio. Arturo Rivera, 1999. Óleo sobre madera (45 x 90 cm).

Por ejemplo, un sistema novedoso compuesto por la fotopolimerización de glicidil metacrilato-co-trimetilpropano

parte positiva, usando puentes hidrógeno de carácter débil; así, las moléculas orgánicas se suman en el centro de la

Los poros de los nuevos materiales macroporosos tienen diferentes diámetros

trimetacrilato dio como resultado monolitos de un adsorbente macroporoso para aplicaciones en la detección, separación y transformación catalítica de compuestos orgánicos.¹⁶ El mecanismo descrito para formar estructuras macroporosas no es el único, pero sin duda es el más simple.

En el desarrollo de estructuras mesoporosas en condiciones alcalinas (pH alrededor de 11), la formación del compuesto original —material que combina dos fases químicas— está plenamente dirigido por la interacción entre la parte positiva de un surfactante orgánico polar y la parte negativa de las especies inorgánicas de silicio o de otro metal para crear nanomicelas de aproximadamente el doble de tamaño del surfactante usado.

Si se agrega una molécula auxiliar orgánica y se maneja un pH ácido por debajo del punto isoelectrico del silicio, la interacción del compuesto de silicio con el surfactante ocurre a través de su

micela, que es hacia donde se dirigen las cadenas orgánicas del surfactante para formar una vesícula micelar.

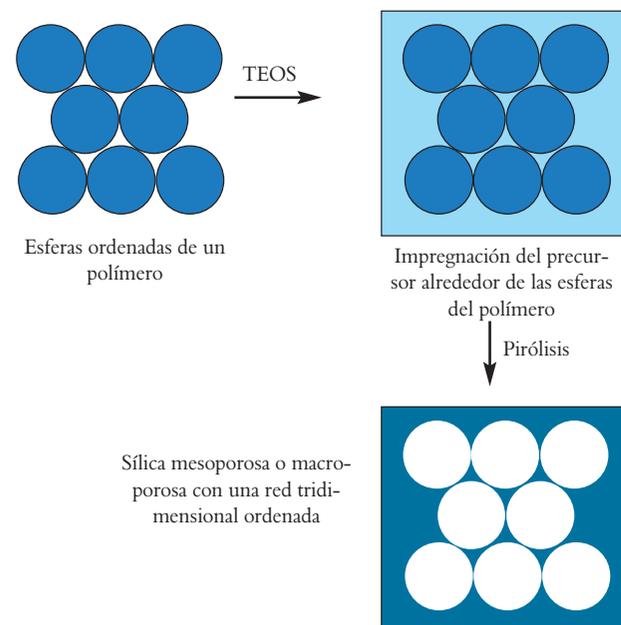


Figura 5. Esquema de una ruta en la síntesis de nuevos sólidos macroporosos.

De esta manera, alrededor de una gran micela orgánica se concentran las moléculas de surfactante que interactúan con el compuesto organometálico y además se estabiliza el sistema resultante, que está formado por gotas oleicas. El compuesto organometálico puede hidrolizarse y aglomerarse alrededor de la vesícula para formar la macroestructura que refleja el tamaño y forma de las vesículas. Una vez que se calcina, este sistema micelar se transforma en un sólido inorgánico con poros bien ordenados, que es el objetivo principal de este tipo de diseño molecular.

Los poros de estos nuevos materiales macroporosos presentan diferentes diámetros, que dependen del tamaño de las esferas orgánicas usadas en la síntesis; el esqueleto puede estar formado por SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , etcétera, pero es la estructura de SiO_2 la que hasta ahora ha resultado más estable y es, por ende, la más interesante. Los materiales con poros cuyos diámetros son mayores de 50 nm curiosamente están dentro de la escala de algunos materiales naturales, como los huecos que presentan los esqueletos de las radiolarias y las diatomeas, y sin duda su crecimiento natural tiene una gran similitud con la síntesis de algunas estructuras macroporosas.

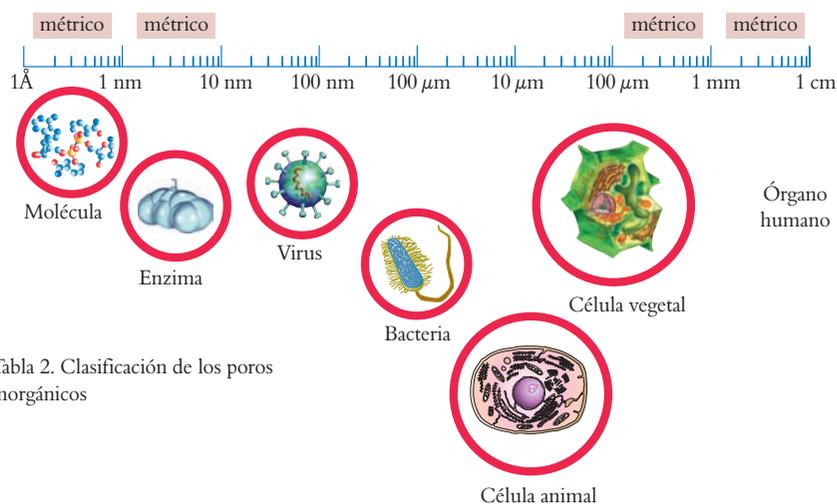


Tabla 2. Clasificación de los poros inorgánicos

Clasificación de poros presentes en materiales inorgánicos

La tecnología de superficies ha manejado la escala nanométrica, e incluso una menor, porque la experiencia señala que la reducción en tamaño hace más eficiente la aplicación; sin embargo, los cambios y retos tecnológicos actuales también se dirigen a la preparación y caracterización de materiales a escala mayor, sobre todo para aplicaciones especiales, como aquellas derivadas del encapsulamiento de enzimas, virus o bacterias. Una clasificación propuesta, adaptada de la escala para dimensiones catalíticas de Grunes,¹⁷ aparece en la tabla 2, en la que se comparan los diámetros de los poros en los sólidos inorgánicos y los tamaños de las especies y elementos vivos más pequeños.

Materiales que combinan dos fases porosas

El procedimiento de síntesis que conocemos y que usa micelas nanométricas y cristales líquidos preparados en condiciones ácidas o básicas puede extenderse a una escala mayor si somos capaces de producir estas especies químicas y, sobre todo, de estabilizarlas. Ya se han preparado grandes micelas llamadas vesículas o macromicelas de un mismo tamaño, que se componen de capas alternas de agua y surfactante¹⁸ o de esferas de moléculas orgánicas envueltas por una capa

de un surfactante polar a semejanza de una naranja.¹⁹ En ambos casos, la última capa (que es de surfactante) o a veces la única capa de surfactante protege y estabiliza la vesícula, aunque también puede sufrir interacciones con los compuestos organometálicos que forman el caparazón inorgánico al final del proceso. Uno de estos procedimientos involucra la interacción de dos superficies, una oleica y otra acuosa, interfase que sirve de transporte para las moléculas de surfactante y propicia su rearrreglo fuera de la vesícula. Esta modificación puede dar como resultado una combinación de diferentes estructuras en un mismo material. Un paso posterior es la mineralización de las vesículas y su estabilización para después calcinarlas y formar un esqueleto de sílice o de metalosilicato.

El acomodo inicial de las micelas y la estructura inorgánica que resulta se muestran en la figura 6, en la que se aprecia una semejanza significativa con los microesqueletos inorgánicos que existen en la naturaleza.

Para mantener la actual premisa tecnológica de que “cuanto más pequeño, más eficiente”, la combinación correcta de las especies orgánica–surfactante–alcohólico, además de un pH ligeramente ácido en el sol–gel, posibilita el reacomodo de la capa de surfactante sobre la vesícula, para dar como resultado dos estructuras, microporosa y mesoporosa, combinadas en un solo material.²¹

Cuando en la síntesis de la estructura mesoporosa SBA-15, estructura cúbica equivalente a la estructura con arreglo hexagonal llamada MCM-41, se usa un copolímero especial, como el óxido de polietileno o de polipropileno, la parte hidrofílica penetra en la fase inorgánica como se muestra en la figura 7. De esta manera, al calcinar la estructura antes de que se estabilice, además de los mesoporos esperados, alrededor de éstos se forma una red microporosa, como se describe en la misma figura, dando como resultado un material bimodal mesoporoso con una cierta fracción de microporosidad.

El ejemplo más notable y quizá el más importante de estos materiales combinados es la preparación de un aluminosilicato que presenta macrocanales con aberturas entre 0.5 y 2.0 μm y paredes mesoporosas.²²

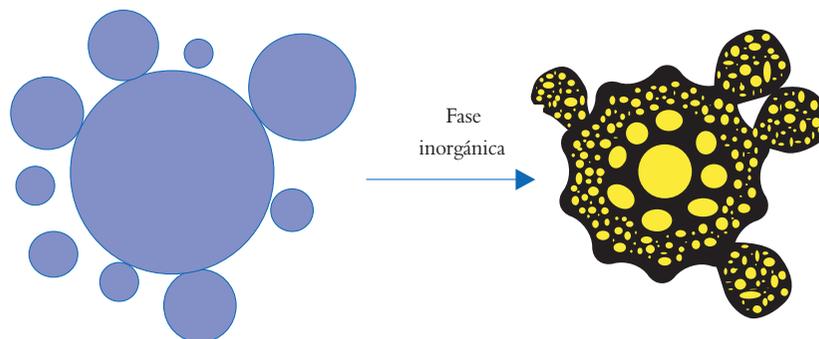


Figura 6. Síntesis de una estructura bimodal mesoporosa y macroporosa.²⁰

Modificación y aplicaciones novedosas de los materiales porosos

Como se verá más adelante, una de las tendencias tecnológicas en la búsqueda de nuevos catalizadores es inmovilizar una fase o un material activo en forma de película delgada, lo que significa un importante ahorro de material sin sacrificar el área específica de contacto o su eficiencia. Por ejemplo, es posible formar películas ultradelgadas de zeolita Beta por medio de la técnica de recubrimiento por rotación usando un coloide de nanopartículas de esta zeolita microporosa²³ o formar películas “tejidas” de la zeolita llamada chabasita al hacerla crecer epitaxialmente sobre una superficie patrón de sodalita.²⁴ Por otra parte, un material catalítico con una estructura que combina micro y mesoporos con un arreglo hexagonal se prepara usando como base un coloide formado por nanocrisales de faujasita y un templante adecuado.²⁵

En la década pasada se logró un avance significativo en el desarrollo de nuevos sólidos porosos con estructuras ordenadas en un amplio rango de hue-

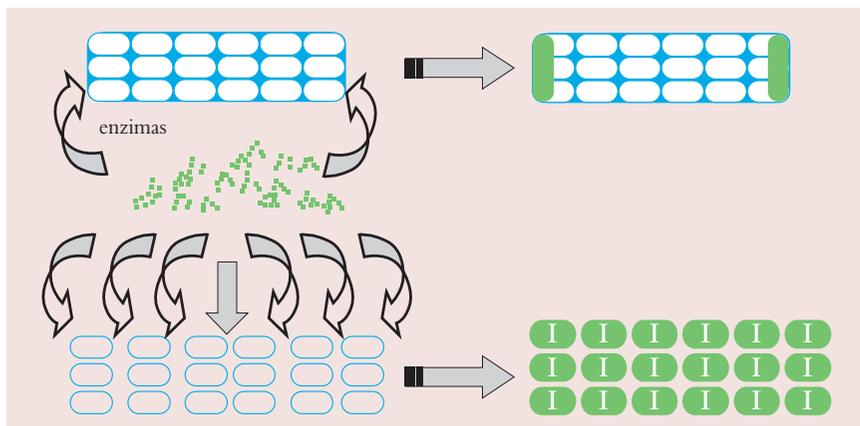


Figura 8. Ilustración de la capacidad de inmovilización de enzimas que presenta la silicalita con morfología fibrosa y en forma de rodillos.

cos. Esto ha tenido como consecuencia la fabricación de materiales con propiedades inusuales y su potencial de aplicación ha sobrepasado sus usos como adsorbentes o catalizadores; como ejemplo tenemos la inmovilización de enzimas o proteínas dentro de mesoporos de 6 nm de diámetro, que dan como resultado un gran número de microrreactores capaces de realizar reacciones biocatalizadas, entre otros muchos usos. Existe, sin embargo, una gran variedad de enzimas

y, por ende, de tamaños con frecuencia mayores de 6 nm, lo que hace necesario construir materiales con una mayor diversidad en el tamaño de los poros y sobre todo dentro del rango de la meso y macroporosidad.

Aunado a lo anterior, se ha notado que existe una correlación entre la macroestructura y la capacidad de bioinmovilización.²⁶ La sílica mesoporosa con morfología fibrosa es capaz de inmovilizar enzimas a la entrada de sus canales (figura 8), pero la misma estructura con morfología de rodillos puede retener hasta siete veces más cantidad de enzimas, 533 mg/g, y la mitad de esta cantidad la inmoviliza en unos cuantos minutos.

Se ha demostrado que las enzimas inmovilizadas en estos materiales mejoran su actividad biocatalítica; por ejemplo, la enzima *fusarium solana pisi cutinase* retenida en una superficie de sílica dopada con vanadio aumenta su actividad de alcoholisis del acetato de butilo. Tal parece que un aumento en la hidrofobicidad de la superficie estimula la actividad de ciertas enzimas. Un ejemplo vanguardista en el uso de un material macroporoso puede ser la inmovilización de la bacteria *Rhodospirillum rubrum*, recientemente descubierta por los investigadores de la Universidad de Massachussets, que transforma una parte de las moléculas de azúcar en electrones.²⁷ La eficiencia para esta transformación es aún baja y se necesita usar

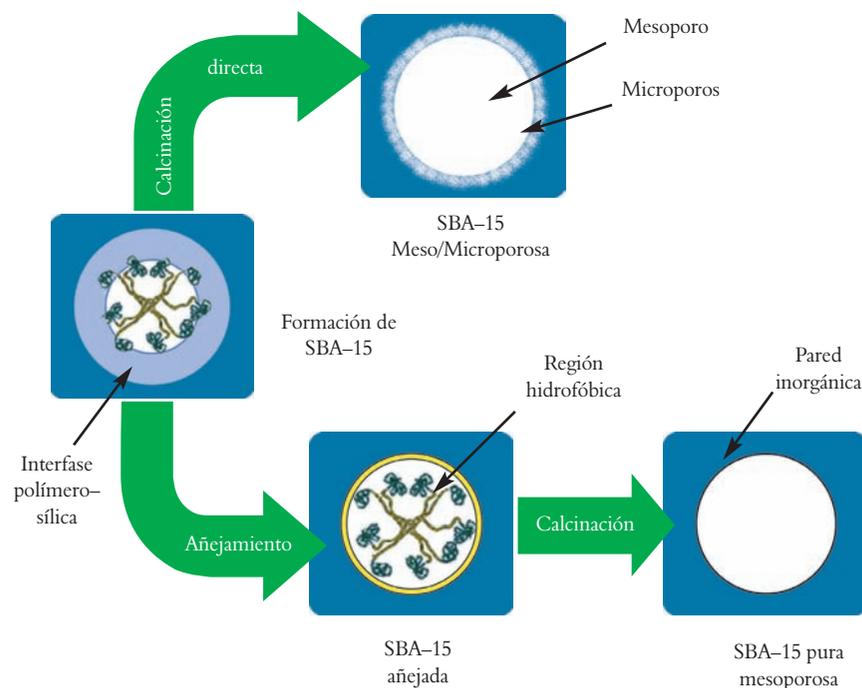


Figura 7. Esquema de la evolución de mesoporos en la silicalita con el tratamiento térmico con o sin tratamiento previo de añejamiento.

electrodos de gran área superficial. Es obvio que estos electrodos metálicos deben estructurarse con un patrón macroporoso y sin duda con el proceso sol-gel.

La baja cristalinidad de los silicatos y aluminosilicatos mesoporosos y una menor acidez comparada con algunas zeolitas que tienen la misma relación Si/Al, constituyen en esencia las principales desventajas de estos materiales. La modificación de la superficie interna se ha manejado como una buena alternativa para aumentar el número y la fuerza de los sitios protónicos, así como para generar otros tipos de sitios activos. Una manera de crear sitios polarizables en la superficie es a través de la sililación con grupos funcionales silanos, lo que da como resultado grupos superficiales carboxilados $-\text{COOH}$ que presentan una carga negativa²⁸ (figura 9).

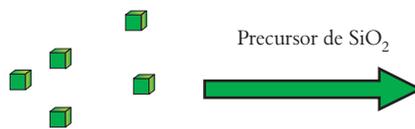


Figura 10. Mecanismo para la incorporación de nanopartículas dentro de una estructura mesoporosa.

tituye una interesante aplicación tecnológica. Como ejemplo tenemos la producción de nanopartículas de un metal de transición con el mismo tamaño a través del proceso sol-gel y su encapsulamiento dentro de los canales de un silicato mesoporoso sintetizado en la misma solución (figura 10). Esto tiene la finalidad de atrapar y estabilizar las na-

particular sobresale debido a su capacidad de depositar películas de material mesoporoso y ordenado a nivel nanométrico y con una morfología tridimensional. Éste consiste en la formación de un arreglo compacto de moléculas surfactantes sobre una superficie plana, seguido por la deposición de un precursor inorgánico entre los huecos dejados por

Gracias al proceso sol-gel se producen nanopartículas que pueden formar fácilmente una estructura mesoporosa

Cuando se usa un cianoalquilsilano como ordenador de la mesoestructura, la funcionalización se logra en un paso posterior a la síntesis, al aplicar un tratamiento con ácido sulfúrico. El ácido remueve la parte hidrofóbica de las moléculas de templante e hidroliza los grupos $-\text{CN}$.

La estructura especial y la gran área superficial que presentan los materiales mesoporosos los hace viables para su uso como soportes, en los que puede colocarse una gran concentración de nanopartículas, 10^{15} en 1 m^2 , lo que cons-

nopartículas dentro de la estructura mesoporosa y así obtener un buen catalizador para reacciones que requieren una muy alta selectividad.¹⁷

Se ha demostrado que los dispositivos que presentan el valor más alto para la relación efectividad/tamaño son las películas o estructuras laminares, ya sea que se usen como sensores fotónicos, catalizadores, electrodos o biosensores. Existen varias técnicas, tanto químicas como físicas, que se emplean para formar películas y/o placas, cada cual con sus ventajas y limitantes. Una técnica en

los medio-rodillos (figura 11) y finalmente la eliminación del templante orgánico por calcinación u otro método químico.

Las películas depositadas sobre sustratos adecuados son una buena alternativa para inmovilizar un compuesto, una fase química o un material. Esto tiene resultados ventajosos, como el uso de cantidades mínimas de materia y una superficie que se adapta a la geometría del sustrato usado. Finalmente, otras posibilidades de uso para los materiales mesoporosos están en la microelectrónica y en la medicina.

Al seguir el patrón de preparación de la sílica mesoporosa, se han preparado con éxito otros óxidos de una manera estable como la titania, que puede presentar paredes de nanopartículas de anatasa como un fotocatalizador novedoso.²⁹ Inclusive al usar sílica mesoporosa pueden prepararse estructuras mono o bimodales de carbón³⁰ o mesotubos de carbón,³¹ aunque estas formas del carbón son tema de otro artículo.

Con respecto a los materiales ma-

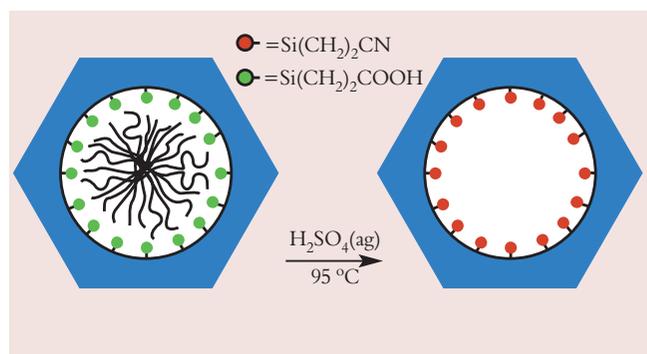


Figura 9. Sílica mesoporosa ordenada y funcionalizada con grupos carboxilados.

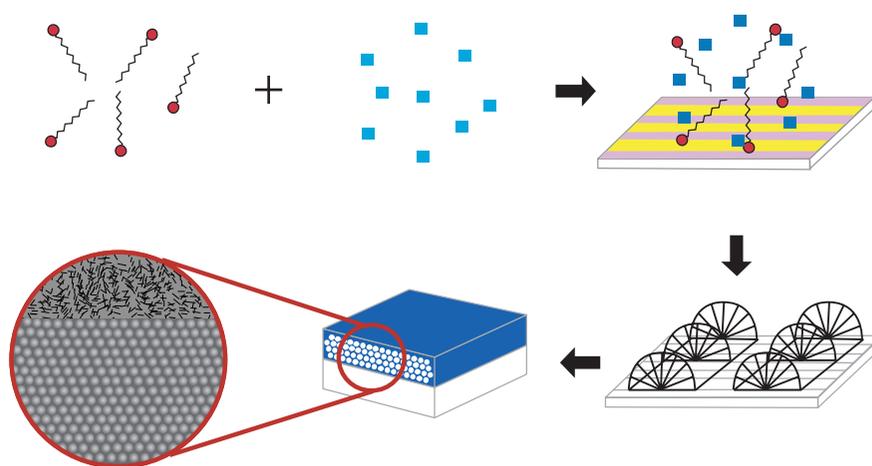


Figura 11. Pasos que describen el depósito de una película de material mesoporoso.

roporosos, su preparación se ha convertido en un campo muy prometedor gracias a los usos potenciales en biología, bioquímica, microelectrónica y fotónica. Para estas aplicaciones y otras especiales ya se ha preparado sílica macroporosa con estructuras bi y tridimensional usando surfactantes del tipo formamida mezclados con electrolitos³² o estructuras híbridas llamadas organosílicas para utilizarse principalmente como materiales fotónicos.³³

Conclusión

Desde hace tiempo una de las tendencias más importantes en el desarrollo de nuevos materiales se apoya en la preparación, modificación y uso de los materiales porosos.

Para lograr la morfosíntesis de estos materiales es necesario conjugar técnicas y metodologías tales como sol-gel, arquitectura molecular, coloides, síntesis jerárquica y hasta mimetismo estructural. Por estas razones cada día es mayor el interés por descubrir nuevas y mejores estructuras porosas y sobre todo nuevas aplicaciones en diversos campos de la ciencia. —

Bibliografía

- ¹ T. Graham, *J. Chem. Soc.*, **17** (1864) 318.
- ² R.K. Iler, *The Chemistry of silica*; Wiley, Nueva York, 1955.
- ³ W. Stober, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid*

Interface Sci., **26** (1968) 62.

⁴ D.G. Schuckin, R.A. Caruso, *Chem Commun.* (Advanced Article 2003), 1478.

⁵ L.L. Hench, J.K. West, *Chem. Rev.*, **90** (1990) 33.

⁶ <http://www.solgel.com/News/sgnews.htm>

⁷ <http://www.iza-structure.org/databases>

⁸ P. Bosch, *Materiales Avanzados*, **1** (2003) 15.

⁹ H. Koch, A. Liepold, K. Roos, M. Stocker, W. Reschetilowski, *Chem. Eng. Technol.*, **22** (1999) 807.

¹⁰ X.S. Zhao, M.G.Q. Lu, C. Song, *J. of Molecular Catal. A: Chemical*, **191** (2003) 67.

¹¹ V. Umamaheswari, M. Palanichamy, V. Murugesan, *J. of Catal.*, **210** (2002) 367.

¹² W. Deng, P. Bodart, M. Pruski, B.H. Shanks, *Microporous and Mesoporous Materials*, **52** (2002) 169.

¹³ Ch. Subrahmanyam, B. Louis, F. Rainone, B. Viswanathan, A. Renken, T.K. Varadajan, *Catal. Commun.*, **3** (2002) 45.

¹⁴ Q. Lu, D. Chen, X. Jiao, *J. of Sol-Gel and Technol.*, **25** (2002) 243.

¹⁵ S. Barry, E. Sorensen, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 2852.

¹⁶ C. Viklund, E. Pontén, B. Glad, K. Irgum, P. Horsted, F. Svec, *Chem. Mater.*, **9** (1997) 463.

¹⁷ J. Grunes, J. Zhu, A. Somarjai, *Chem. Commun.* (Advanced Article 2003), 1.

¹⁸ S. Oliver, A. Kuperman, N. Coombis, A. Lough, G.A. Ozin, *Nature*, **378** (2 de noviembre de 1995) 47.

¹⁹ A.D. Dinsmore, M.F. Hsu, M.G. Nikolaides, M. Márquez, A.R. Bausch, D.A., *Science*, **298** (1 de noviembre de 2002) 1006.

²⁰ C.J. Brinker, "Curr. Opinion in Solid State & Mater", *Sci.*, **1** (1996) 798.

²¹ A. A. Soler-Illia, E. L. Creopaldi, D. Grosso, C. Sánchez, "Curr. Opin. in Coll. And Interf.", *Sci.*, **8**(2003) 109.

²² A. Léonard, J. L. Blin, B.L. Su, *Chem. Commun.*, **20** (2003) 2568.

²³ S. Mintova, M. Reinelt, T. H. Metzger, J. Senker, T. Bein, *Chem. Commun.*, **3** (2003) 326.

²⁴ T. Wakihara, S. Yamakita, K. Lezumi, T. Okubo, *J. of Am. Chem. Soc.*, **125** (2003) 12388.

²⁵ J. Agúndez, I. Díaz, C. Márquez-Álvarez, J. Pérez-Pariente, E. Sastres, *Chem. Commun.*, **1** (2003) 150.

²⁶ J. Fan, J. Lei, L. Wang, C. Yu, B. Tu, D. Zaho, *Chem. Commun.*, **17** (2003) 2140.

²⁷ J. Adams, *Newsweek* (24 de septiembre de 2003) 8.

²⁸ C. Yang, B. Zibrowius, F. Shut, *Chem. Commun.*, **14** (2003) 1772.

²⁹ R. Cassiers, T. Linssen, V. Meynen, P. Van Deer Voort, P. Cool, E. F. Vansant, *Chem. Commun.*, **10** (2003) 1178.

³⁰ J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, *Chem. Commun.*, **10** (2003) 1138.

³¹ M. Kim, K. Sohn, J. Kim, T. Hyeon, *Chem. Commun.*, **5** (2003) 652.

³² S. Lee, R. Maeda, *Chem. Commun.*, **12** (2004) 1432.

³³ Z. Zhou, X. Bao, X. S. Zaho, *Chem. Commun.*, **12** (2004) 1376.

*Departamento de Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Aguascalientes (Av. A. López Mateos 1801 Ote., Fraccionamiento Bona Gens, Aguascalientes C.P. 20256), Centro de Investigaciones en Óptica, A.C., Unidad Aguascalientes (Prol. Constitución 607, Fraccionamiento Reserva de Loma Bonita, Aguascalientes 20200).

**Unidad Académica de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas (Km 0.5 Carretera a Cd. Cuauhtémoc, Guadalupe, Zac. C.P. 98600).

La fuerza del puente de hidrógeno débil y su papel en la estructura de los materiales

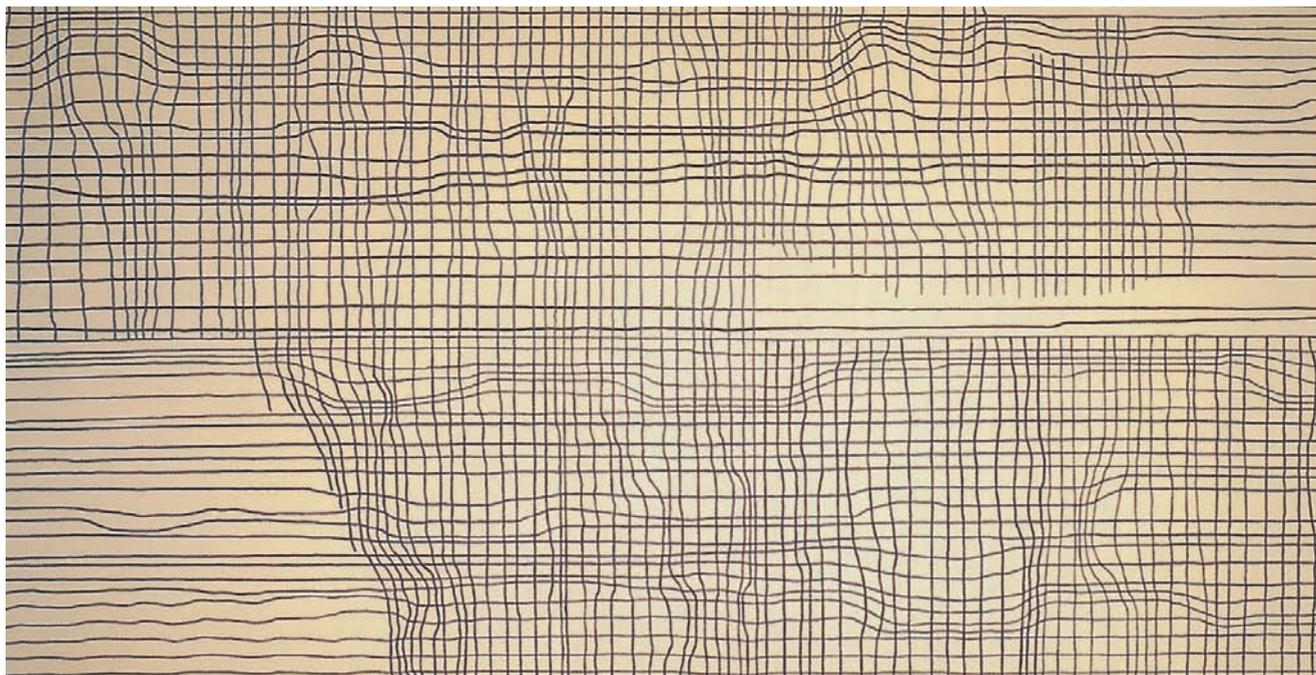
Rubicelia Vargas,* Departamento de Química, UAM-Iztapalapa.

Resumen

Es indiscutible que el puente de hidrógeno es uno de los fenómenos de mayor relevancia en las propiedades y estructura de las moléculas. Generalmente, en los puentes de hidrógeno participan átomos electronegativos como donadores y aceptores; sin embargo, recientemente se ha reconocido la importancia de otro tipo de puentes de hidrógeno, formados por átomos donadores que no son especialmente electronegativos. En este artículo se analiza la importancia del puente de hidrógeno C-H...O, clasificado en la literatura como un puente de hidrógeno débil. Con cálculos teóricos *ab initio* (teoría de funcionales de la densidad) encontramos que el puente de hidrógeno C-H...O es una interacción que estabiliza los sistemas estudiados en alrededor de 2 kcal/mol.

Introducción

El enlace o puente de hidrógeno es un fenómeno único en la estructura química de la materia, que le da características especiales a las sustancias en las que se presenta. Sabemos, por ejemplo, que los enlaces de hidrógeno en el agua la mantienen líquida en un rango amplio de temperaturas, a diferencia de otras moléculas de su tamaño, y que la energía requerida para romper los múltiples enlaces de hidrógeno presentes ocasiona que el agua tenga un alto calor de vaporización, características que la hacen una sustancia única y vital. Esto se origina por una interacción que, en el caso del agua, tiene cinco por ciento de la fuerza de un enlace covalente. La importancia del puente de hidrógeno radica en el papel que tiene en la asociación de las moléculas: el puente de hidrógeno es capaz de diri-



Sin título. Fernando García Correa, 2004. Acrílico sobre tela (160 x 350 cm).

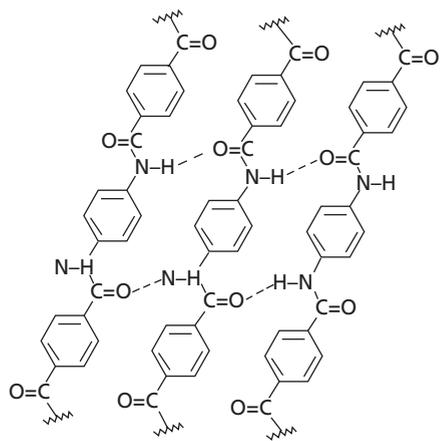


Figura 1. Enlaces de hidrógeno N-H...O presentes en el Kevlar® que mantienen la rigidez del polímero en fibras empacadas.

gir y controlar los ensambles moleculares porque es suficientemente fuerte y direccional, aunque antes de ser llamados puentes de hidrógeno, se les calificó como “interacciones débiles”. Así, vemos que la utilidad del polímero Kevlar de Dupont para la ropa deportiva es resultado de la estructura ordenada por puentes de hidrógeno que generan fibras bien empacadas.¹

Las primeras referencias en las que los puentes de hidrógeno se usaron para describir propiedades de las sustancias² reportan lo que ahora conocemos como puentes de hidrógeno convencionales; aquellos en los que el donador y el aceptor del hidrógeno que forma el puente es un átomo muy electronegativo, como el flúor, el oxígeno y el nitrógeno; sin embargo, recientemente se han observado interacciones en las que el átomo donador, o el aceptor, son átomos de baja o moderada electronegatividad.^{3,4} Estas interacciones se han llamado puentes de hidrógeno débiles, lo que parece un pleonasma si pensamos que el puente de hidrógeno es una interacción débil en comparación con un enlace covalente, pero se ha visto que, aunque el carácter electrostático de los puentes de hidrógeno débiles de estas interacciones no es el predominante, siguen manteniendo las características de un puente

de hidrógeno más que el de una interacción de van der Waals, en la que las fuerzas de dispersión son las únicas involucradas. Es importante detenernos en una clasificación de los puentes de hidrógeno para situar el problema.

Clasificación de los puentes de hidrógeno

Aunque no hay una clasificación única de los enlaces de hidrógeno, en este artículo seguiremos la propuesta hecha por George A. Jeffrey,³ presentada parcialmente en la Tabla 1. En ella el autor ha resumido las propiedades que químicos de varias disciplinas han observado en diferentes puentes de hidrógeno.

baja o moderada electronegatividad. Por ejemplo, puentes de hidrógeno débiles del tipo C-H...O/N, donde el donador es un átomo de carbono y el aceptor puede ser un átomo de oxígeno o de nitrógeno. Estas interacciones han sido observadas experimentalmente sobre todo con métodos de difracción, ya que a diferencia de los puentes de hidrógeno moderados, no se detectan con facilidad con métodos espectroscópicos.⁴ Para enlaces moderados existen correlaciones bien establecidas entre parámetros estructurales y vibracionales, pero para enlaces de hidrógeno débiles esto es más difícil, aunque en algunos casos específicos se ha logrado.

Quando el puente de hidrógeno es débil, no es fácil detectarlo mediante técnicas espectroscópicas

La Tabla 1 puede usarse como una guía para calificar un puente de hidrógeno, por ejemplo, el enlace de hidrógeno presente en el dimero del agua, donde el donador y el aceptor es un átomo de oxígeno (O-H...O), por su geometría y su energía de enlace cae dentro de la categoría de moderado, al igual que aquellos enlaces del tipo N-H...O observados en moléculas biológicas. Los enlaces que en este artículo nos interesan son los que se ubican en la última columna en los que, como se mencionó antes, el donador en el puente de hidrógeno es un átomo de

Mucha de la evidencia de enlaces de hidrógeno débiles viene de la observación de contactos cercanos entre donador y aceptor en estructuras cristalinas. De esta manera se han detectado puentes de hidrógeno débiles en biomoléculas, por ejemplo en las hojas beta de proteínas (figura 2) y en la poliglicina. En moléculas orgánicas se han encontrado puentes de hidrógeno C-H...O en la estructura cristalina de la 1,4-benzoquinona (figura 3) y la estabilidad inusual de la asociación cristalina del dimetiloxalato ha sido atribuida a la

Tabla 1. Clasificación de los puentes de hidrógeno

	Fuerte	Moderado	Débil
Energía de enlace (kcal/mol)	14–40	4–15	<4
Distancia (A...D) (Å)	2.2–2.5	2.5–3.2	3.2–4.0
Distancia (H...A) (Å)	1.2–1.5	1.5–2.2	2.2–3.2
Ángulo (A...H–D) (grados)	175–180	130–180	90–150
Cambio relativo en la frecuencia de vibración (cm ⁻¹)	25 %	10–25 %	< 10 %

La letra A se refiere al aceptor del átomo de hidrógeno en el puente y D al donador

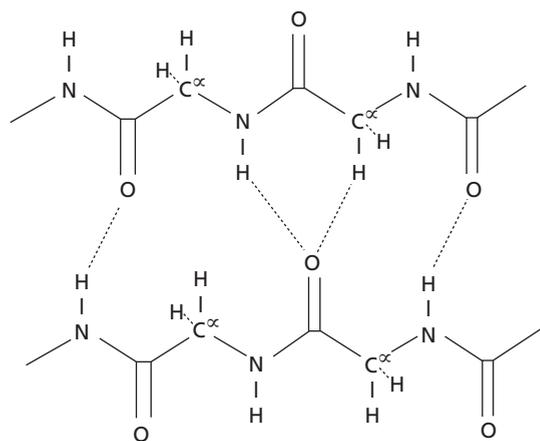


Figura 2. Interacciones $C^{\alpha}-H...O=C$ observadas en hojas beta de proteínas formadas por hidrógenos unidos a los carbonos alfa en el esqueleto de los péptidos y el oxígeno de los carbonilos.

presencia múltiple de esta clase de interacciones. Se han encontrado ejemplos en compuestos organometálicos, en los que el metal puede participar directa o indirectamente en los puentes de hidrógeno, y en complejos de inclusión en los que participan en la interacción del ligante y el huésped.⁴

Por otra parte, está claro que los puentes de hidrógeno moderados pueden controlar la estructura supramolecular de manera eficiente, pero, ¿cuál es el papel de los puentes de hidrógeno débiles en el ensamble molecular? En particular, el papel de los puentes de hidrógeno $C-H...O$ como una interacción estabilizante ha sido debatida. Los cálculos teóricos de química cuántica desempeñan aquí un papel importante, ya que pueden proveer energías de interacción intermoleculares y geometrías como punto de referencia para conocer más sobre este tipo de interacciones. Para los métodos de química cuántica, el cálculo de la energía de enlace de los puentes de hidrógeno débiles es también un reto, ya que las fuerzas de dispersión son tan importantes como la interacción electrostática y, por lo tanto, la correlación electrónica es importante para lograr una descripción adecuada.

Estimación por métodos teóricos de la fuerza del puente de hidrógeno $C-H...O$

En los métodos de química cuántica tradicional,⁵ en los que la función de onda

es la variable básica, se debe resolver la ecuación de Schrödinger para conocer todas las propiedades del sistema. Como es sabido, para sistemas moleculares, solamente se pueden usar aproximaciones en la solución de esta ecuación. Según el problema que se quiera resolver, los métodos que incluyan más o menos correlación o que usen conjuntos de base pequeños o grandes nos darán la respuesta adecuada. Claro que cuanto mayor sea el conjunto de funciones de base y más correlación electrónica se incluya, mayor es el costo computacional. Para el caso de puentes de hidrógeno débiles, por ejemplo, el método de Hartree-Fock, que no incluye correlación

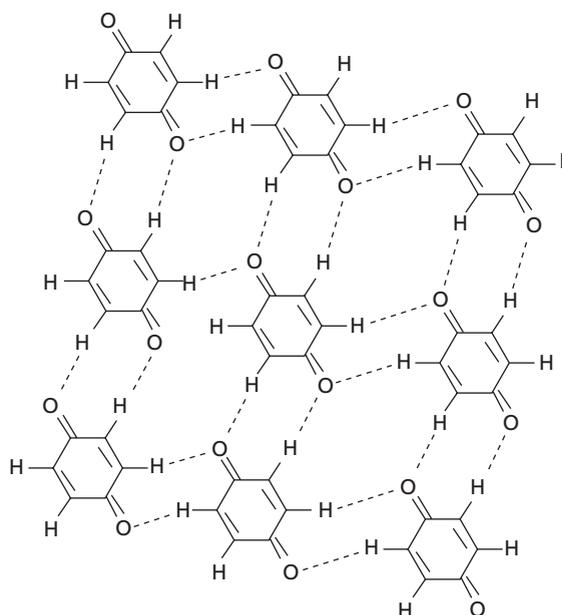
electrónica, puede descartarse de antemano.

Además de los métodos de función de onda, existe la teoría de funcionales de la densidad (TFD),⁶ en la que la correlación electrónica se incluye de manera diferente y, debido a su formulación teórica, los cálculos son computacionalmente más baratos, aunque también dentro de esta teoría el tamaño del conjunto de base tiene un papel importante y cuanto más grande sea éste, el tiempo y los requerimientos de cómputo son mayores.

Ambas metodologías, TFD y los métodos de química cuántica tradicional, han probado ser satisfactorias en el cálculo de geometrías y energías de enlace de puentes de hidrógeno moderados. Podemos encontrar múltiples ejemplos en la literatura,⁷ sin embargo hacen falta estudios sistemáticos para saber qué tan bien funcionan en la descripción de puentes de hidrógeno débiles.

Usando cuatro dímeros de dimetilformamida como modelo para estudiar la fuerza del enlace $C-H...O$ y cálculos de función de onda correlacionados con un conjunto de funciones de base de gran tamaño, logramos estimar la fuerza del enlace $C-H...O$ en aproximadamente 2.1 kcal/mol.⁸ Por otra parte, en este mismo estudio encontramos una rela-

Figura 3. Estructura de una capa plana de 1,4-benzoquinona estabilizada por puentes de hidrógeno débiles $C-H...O$.



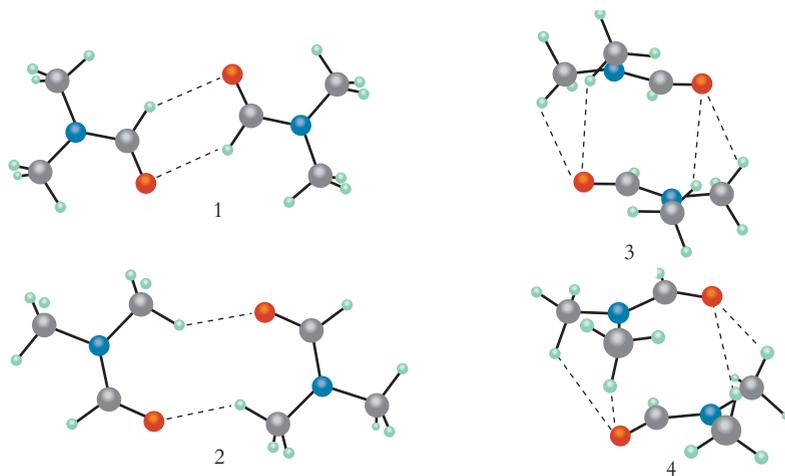


Figura 4. Dimeros de dimetilformamida usados como modelo para estimar la fuerza del enlace de hidrógeno C-H...O.

ción lineal entre las energías de disociación y las afinidades protónicas que, por medio de un modelo para el carbono alfa presente en biomoléculas, nos permitió estimar el ΔH a 298 K del enlace C $^{\alpha}$ -H...O en 3.0 kcal/mol, más de la mitad de un enlace de hidrógeno moderado de tipo N-H...O. Los cálculos que presentamos en esa investigación son de buena calidad, por lo que podemos asegurar que, por lo menos en fase gas, el puente de hidrógeno C-H...O es una interacción estabilizante y, por la fuerza estimada, su papel es relevante en las estructuras químicas en las que está presente.

En otro estudio teórico con TFD, realizado recientemente para explicar algunos resultados observados por métodos electroquímicos, demostramos que la benzoquinona y el ácido benzoico forman aductos en los que la interacción C-H...O estabiliza la estructura, estimamos la fuerza de estos puentes de hidrógeno en alrededor de 1.4 kcal/mol.⁹

Es importante seguir explorando cómo funciona la TFD en la descripción de sistemas unidos por puentes de hidrógeno débiles, ya que al ser un método computacionalmente más barato permite estudiar sistemas moleculares de mayor tamaño. Hasta el momento, nuestros estudios han demostrado que TFD con conjuntos de base de tamaño mediano describe adecuadamente

puentes de hidrógeno débiles cuando los parámetros geométricos son favorables para la interacción.^{9,10}

Es necesario explorar cómo explica la teoría de funcionales de la densidad los sistemas unidos por puentes de hidrógeno débiles

La descripción teórica y experimental de puentes de hidrógeno débiles es un campo abierto, sin embargo, cada vez es más claro que este tipo de interacciones tienen un papel relevante en el ensamble molecular y por lo tanto en el diseño de materiales. —

Bibliografía

- ¹ M. Jacoby, "Olympic Science", *Chemical and Engineering News*, **80** (2002) 29.
- ² T.S. Moore, T.F. Winmill, "The State of Amines in Aqueous Solution", *J. Chem. Soc.*, **101** (1912) 1635.
- ³ G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Nueva York, 1997.
- ⁴ G.R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*, Oxford University Press, Gran Bretaña, 1999.
- ⁵ A. Zsabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover, Nueva York, 1996.

- ⁶ R.G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Nueva York, 1989; a) B.P. Hay, M. Gutowsky, D.A. Dixon, J. Garza, R. Vargas, B. Moyer, "Structural Criteria for the Rational Design of Selective Ligands: Convergent Hydrogen Bonding Sites for Nitrate Anion", *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 7925; b) R. Vargas, J. Garza, R.A. Friesner, H. Stern, B.P. Hay, D.A. Dixon, "Strength of the N-H...O=C and C-H...O=C Bonds in Formamide and N-Methylacetamide Dimers" *J. Phys. Chem. A*, **105** (2001) 4963; c) R. Vargas, J. Garza, B.P. Hay, D.A. Dixon, "Conformational Study of the Alanine Dipeptide at the MP2 and DFT levels" *J. Phys. Chem. A*, **106** (2002) 3213; d) S.S. Xantheas, "Ab Initio Studies of Cyclic Water Clusters (H₂O)_n, n=1-6. III. Comparison of Density Functional with MP2 results"

- ⁷ R. Vargas, J. Garza, D.A. Dixon, B. P. Hay, "How Strong is the C $^{\alpha}$ -H...O=C Hydrogen Bond", *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 4750.
- ⁸ J. Garza, R. Vargas, M. Gómez, I. González, F.J. González, "Theoretical and Electrochemical Study of the Quinone-Benzoic Acid Adduct Linked by Hydrogen Bonds", *J. Phys. Chem. A*, **107** (2003) 11161.

- ⁹ R. Vargas, J. Garza, D.A. Dixon, B.P. Hay, "Conformation Analysis of N, N, N', N'-Tetramethylsuccinamide: The role of C-H...O Hydrogen Bonds", *J. Phys. Chem. A*, **104** (2000) 5115.

*ruvf@xanum.uam.m

Materiales granulares: otro estado de la materia

“Me dijo que su libro se llamaba el Libro
de Arena, porque ni el libro ni la arena tienen
ni principio ni fin.”

J.L. Borges

Roberto Zenit y Guillermo Pulos, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Un material granular es aquel que está formado por partículas sólidas macroscópicas (con tamaños que van desde algunas micras hasta varios centímetros), dispersas en un fluido o en el vacío. Podemos encontrar ejemplos de este tipo de materiales prácticamente en todas partes: desde el azúcar hasta los anillos de Saturno, pasando por las gravas y tierras de las construcciones, las avalanchas de nieve y los granos de cereal. La presencia de partículas en conjunto dicta el comportamiento del material granular.

La importancia de los materiales granulares en la actividad cotidiana es de proporciones gigantescas. La producción mundial de granos y polvos es aproximadamente de diez mil millones de toneladas anuales (Duran, 1999), la producción y procesamiento de carbón es de tres mil millones de toneladas al

año y la fabricación de cementos es de unas mil millones de toneladas anuales; diez por ciento de la producción mundial de energía se usa para procesar materiales granulares. Podríamos considerar que los materiales granulares son el segundo material más importante para la vida humana, claro está, después del agua. Incluso pequeñas mejoras en las tecnologías que se utilizan para procesar estos materiales podrían tener una enorme repercusión económica.

A pesar de ser tan importantes y omnipresentes, la ciencia actual no comprende cabalmente el comportamiento mecánico de los materiales granulares. Se puede pensar, en primera instancia, en clasificar estos materiales como sólidos, pues éste es el estado de las partículas que los constituyen —las partículas, en movimiento o en estado estático, no se deforman de ma-



Mesa amarilla. Elena Climent, 1999. Óleo sobre tela sobre tabla (61 x 80 cm). Detalle.



Un material granular está formado por partículas sólidas individuales suspendidas en un fluido o en el vacío.

nera significativa y presentan las características típicas de un sólido elástico—;

Un material granular fluye si se le aplica un esfuerzo constante pero puede permanecer en reposo en un ángulo no horizontal

sin embargo, al considerar un conjunto de partículas como un material, como un medio continuo, la descripción mecánica es menos clara. El material granular puede fluir si se le aplica un esfuerzo cortante (podemos, sin ningún problema, vaciar al material granular de su contenedor); de esta manera, podríamos clasificarlo como un fluido, pero también observamos que la superficie libre de un material granular puede permanecer en reposo en un ángulo no horizontal; en otras palabras, el material es capaz de soportar pequeños esfuerzos cortantes antes de comenzar a fluir. Esta naturaleza sólido–fluida es la que hace que el comportamiento del material sea difícil de caracterizar y estudiar.

Recientemente, el interés por estudiar los materiales granulares ha crecido de forma notable. Durante muchos

años los más interesados eran los ingenieros, pues son los encargados de producir la tecnología para procesarlos. Por esta razón existe un buen entendimiento empírico de clases específicas de granos (Rhodes, 1990). A mediados de la década de los ochenta los físicos comenzaron a interesarse por el tema desde un punto de vista microscópico, inspirados por la simplicidad aparente de un arreglo de partículas y como explicación de conceptos físicos complejos (Mehta, 1994). Sin embargo, y hasta hace muy poco, esta comunidad ignoró la literatura de ingeniería sobre el tema y muchas investigaciones se dedicaron a reinventar el hilo negro e ignoraron por completo las teorías macroscópicas ingenieriles; por su parte, la comunidad de ingeniería ha fallado al adoptar las nuevas ideas microscópicas, que son esenciales para completar una visión general y unificada del comportamiento de la materia granular.



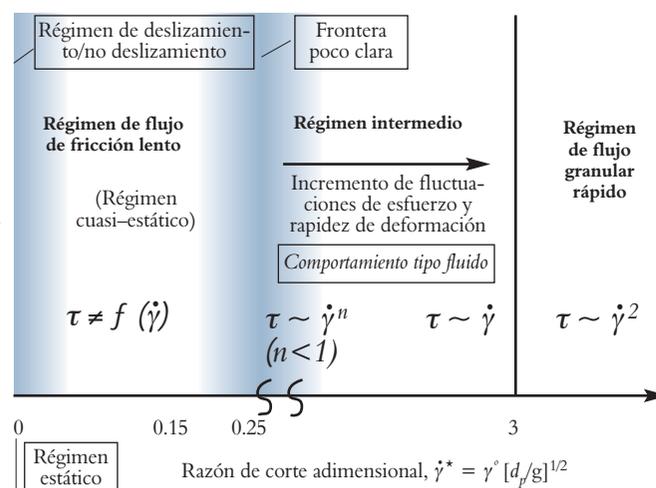
En una duna se aprecia el comportamiento de la arena a pesar de la aplicación de un esfuerzo cortante.

sólidos como de fluidos, éstas pueden cambiar según las condiciones de esfuerzo a las que se encuentren sometidos. La figura 1 muestra un esquema del cambio de comportamiento de un material granular como función del nivel de rapidez de deformación al que se someta.

Para entender esta figura hay que mencionar que en un sólido (elástico) el esfuerzo cortante τ es proporcional a la deformación γ mientras que en un fluido (newtoniano) τ es proporcional a la rapidez de deformación $\dot{\gamma}$. En la figura se puede apreciar que para $\dot{\gamma} < 0.15$, el mate-

De entre las características peculiares que poseen los materiales granulares podemos mencionar lo siguiente: además de poseer propiedades tanto de

Figura 1. Mapa de transición de estados para un material granular, tomado de Tardos *et al.* (2002).



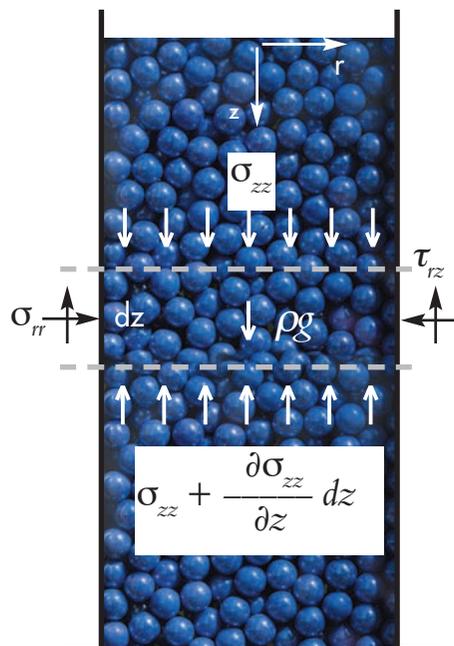


Figura 2. Esquema del análisis diferencial de fuerzas en una columna granular.

material granular se comporta como un sólido aunque esté fluyendo; en la región de flujo lento, las partículas se mantienen en contacto y el “sólido” fluye cambiando su configuración. Conforme se aumenta la rapidez de deformación, se pasa a una región en la que el material granular se comporta más como fluido que como sólido; para $\gamma < 3$, está la región en la que el material granular se comporta como fluido típico y τ es proporcional a γ . Sin embargo, existe una región de flujo rápido en donde $\tau \propto \dot{\gamma}^2$ y el comportamiento del material es aún más complejo. El cambio de comportamiento y la rapidez de deformación que marca las transiciones es un área de intensa investigación.

Nuestro grupo de investigación ha contribuido a entender la naturaleza física de la transición de comportamiento granular en diferentes aspectos. A continuación describiremos algunos de los problemas de flujo granular en que hemos trabajado en los últimos años.

Una columna granular: el problema de un silo

Uno de los ejemplos más claros del pobre entendimiento de la mecánica de un

material granular es el diseño de silos. Los silos son construcciones, muchas veces monumentales, que sirven para almacenar granos y por lo general tienen forma de cilindros altos. Desde hace muchos años los ingenieros han reconocido que el material almacenado no se comportaba como un fluido ordinario. A finales del siglo XIX, el ingeniero alemán H. Janssen propuso un análisis simple para calcular la presión en el fondo de una columna de granos (Nedderman, 1992). Este análisis se muestra de forma esquemática en la figura 3.

Los materiales granulares se comportan unas veces como sólidos y otras como fluidos, por eso es difícil su caracterización

Para modelar el comportamiento mecánico de la columna, consideramos una rebanada diferencial y planteamos el balance de fuerzas y momentos. Por la simetría del problema se puede ver que el momento, con respecto al centro de la rebanada, está balanceado. Además, las fuerzas horizontales dadas por $\sigma_r(Pdz)$, también están balanceadas. En este caso σ_r es el esfuerzo radial, P y dz son el perímetro y la altura de la rebanada diferencial, respectivamente. La solución de Janssen está basada en el balance de fuerzas verticales. Estas fuerzas que actúan sobre la rebanada diferencial son su peso, dado por $\rho g(Adz)$, la fuerza de fricción en la pared $\tau_{rz}(Pdz)$ y la diferencia de fuerzas axiales $\delta\sigma_{zz}/\delta z(Adz)$ ejercidas por las columnas arriba y abajo de la rebanada diferencial. En este caso, ρ es la densidad, g es la gravedad, A el área transversal de la columna, τ_{rz} el esfuerzo tangencial y σ_{zz} el esfuerzo axial.

Para encontrar la solución del problema hay que relacionar el esfuerzo tangencial con el esfuerzo axial y con esto se plantean dos cuestiones de suma importancia para los materiales granulares: ¿cómo se generan los esfuerzos radiales a partir de los axiales? y ¿cómo se generan los tangenciales a partir de los

radiales? Son dos problemas a resolver, pues los esfuerzos tangenciales, que generan la fricción, no se relacionan directamente con los esfuerzos axiales; los esfuerzos tangenciales se relacionan con el esfuerzo radial a través del coeficiente de fricción μ_f . Es decir, $\tau_{rz} = \mu_f \cdot \sigma_{rr}$.

Ahora bien, ¿cómo relacionamos σ_{rr} con σ_{zz} ? La respuesta está en la compresibilidad del material. Si un material es completamente compresible, el esfuerzo axial sólo cambia el volumen y no se genera un esfuerzo radial; en el otro extremo, si el material es incompresible, el

esfuerzo axial no cambia el volumen y el material responde generando un esfuerzo radial de igual magnitud que el axial, lo que da como resultado un estado de esfuerzos de presión hidrostática. De

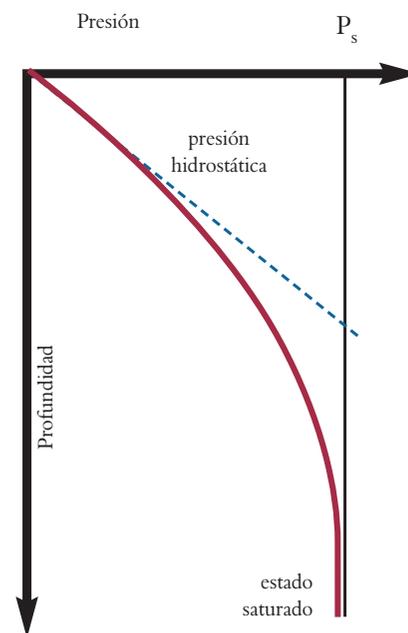


Figura 3. Dependencia de la presión en una columna granular como función de la profundidad.

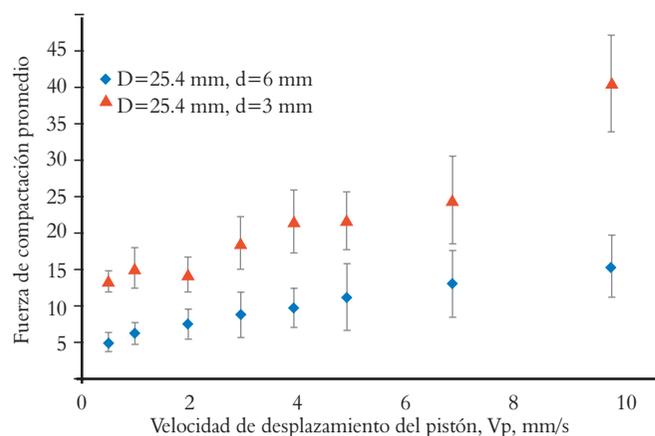


Figura 4. Fuerza vertical como función de la velocidad de compactación.

nuevo, podemos plantear una relación lineal entre σ_{zz} y σ_{rr} ; sin embargo, aunque se proponga que $\sigma_{rr} = K\sigma_{zz}$, para materiales granulares K no es constante sino que depende de la compresibilidad actual, que a su vez depende no del estado de esfuerzos actual sino de la historia de aplicación de esfuerzos al que ha sido sometido el material.

plicidad del modelo de Janssen, la predicción es válida para muchos casos.

En este caso, en el que el material granular se mantiene estático, la mecánica granular se entiende bien y las predicciones teóricas concuerdan bastante bien con las mediciones experimentales (Nedderman, 1992). De hecho, este modelo se utiliza para diseñar almace-

que el material comienza a moverse. Una rica fenomenología aparece en el momento en que se inicia el movimiento, ya que los esfuerzos en las paredes pueden crecer de forma importante. Potapov y Campbell (1996), entre otros, han mostrado que las fuerzas dinámicas son de gran magnitud. De esta manera, si diseñamos un silo utilizando un modelo estático, es muy probable que éste falle en el momento de la descarga del material. La falla de silos es un problema relativamente común y en Estados Unidos aproximadamente mil silos y contenedores de grano fallan cada año (Knowlton, *et al.*, 2004) por lo que las pérdidas en las cosechas son importantes (Hernández-Cordero, *et al.*, 2000).

Para contribuir al entendimiento de la generación de esfuerzos dinámicos en una columna granular, hemos diseñado un experimento en el que hacemos mover una columna de granos; es decir, utilizamos el mismo sistema mostrado en la figura 3 pero hacemos mover la base de la columna a una velocidad constante (Arroyo Cetto, *et al.*, 2003). Además, medimos la fuerza necesaria para realizar el movimiento. A pesar de que el material permanece compactado y de que la velocidad de impulsión no es muy grande, observamos que la fuerza necesaria para la impulsión depende de forma importante de la velocidad de desplazamiento. Este tipo de comportamiento se muestra en la figura 4. Aun-

Cuando un material granular se mueve aparece una fenomenología compleja, ya que ejerce presión sobre las paredes del recipiente que lo contiene

Finalmente, podemos realizar el balance de fuerzas verticales en función del esfuerzo axial solamente y con esto obtener la variación del esfuerzo axial con la profundidad. El resultado de esta variación para un silo cilíndrico se muestra de forma esquemática en la figura 3.

Podemos observar que este modelo predice que, a medida que aumenta la profundidad, la presión alcanza un valor de saturación y no continúa creciendo para profundidades mayores. Este hecho es muy diferente de lo que uno esperaría en un fluido ordinario en el que la presión es linealmente proporcional a la profundidad (presión hidrostática). Este fenómeno, causado por la fricción de las partículas, se ha corroborado de forma experimental. A pesar de la sim-

nes de grano; sin embargo, no puede extenderse de forma simple para el caso en

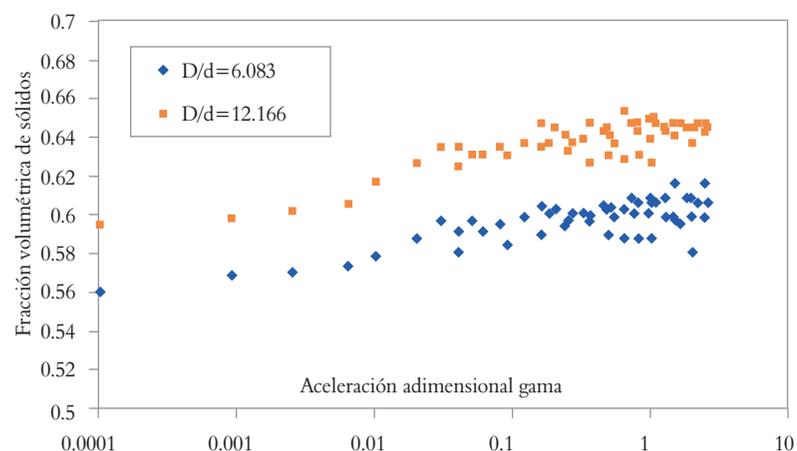


Figura 5. Compactación de una columna granular como función del nivel de vibración. D es el diámetro del cilindro y d es el diámetro medio de las partículas.

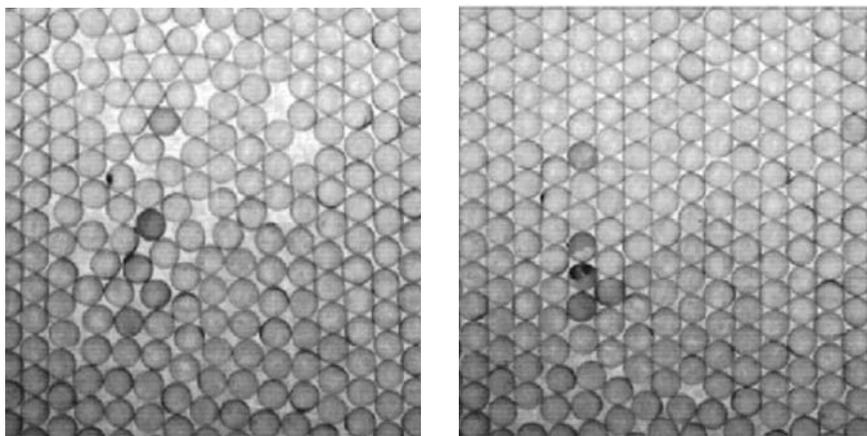


Figura 6. Imagen de una columna granular bidimensional sometida a una vibración vertical fuerte.

que hemos logrado medir este fenómeno y caracterizar las condiciones para las cuales se observa (Jiménez Zapata, 2004), no lo hemos podido comprender

de la comuna antes y después de la vibración hemos podido cuantificar el grado de compactación que el material granular puede experimentar.

$$\Gamma = \frac{L/\omega^2}{g}$$

donde L y ω son la amplitud y frecuencia de la vibración y g es la aceleración gravitacional. La compactación del material granular se cuantifica calculando el incremento de la fracción volumétrica de sólidos:

$$v = \frac{V_p}{V_t}$$

donde V_t y V_p son el volumen total y el volumen ocupado por las partículas. La figura 7 muestra un ejemplo del efecto de la vibración en la compactación de un material granular. Se puede observar que conforme aumenta la magnitud de

Las partículas que conforman los materiales granulares generalmente son rígidas pero se mueven con facilidad, lo que permite que se reacomoden y cambien la fracción volumétrica que ocupan

plenamente. Su entendimiento contribuirá a explicar el fenómeno de aparición de esfuerzos dinámicos en silos y en otros flujos granulares.

Compactación de un material granular

Una de las propiedades más importantes de un material granular es su capacidad de cambiar de densidad efectiva. Las partículas que conforman el material son, en general, rígidas, pero pueden moverse con cierta facilidad; esto les permite reacomodarse y cambiar así la fracción volumétrica que ocupan. Estos cambios de densidad pueden ser importantes y podrían explicar la aparición de esfuerzos dinámicos en flujos densos.

Hemos realizado experimentos controlados para comprender el proceso de compactación (Rosas Quezada, 2004). Así, hemos llevado a cabo experimentos en los que aplicamos una vibración a las columnas granulares. Al medir la altura

La vibración se caracteriza a través de la aceleración adimensional dada por:

la vibración, el material granular se compacta de manera progresiva. Como

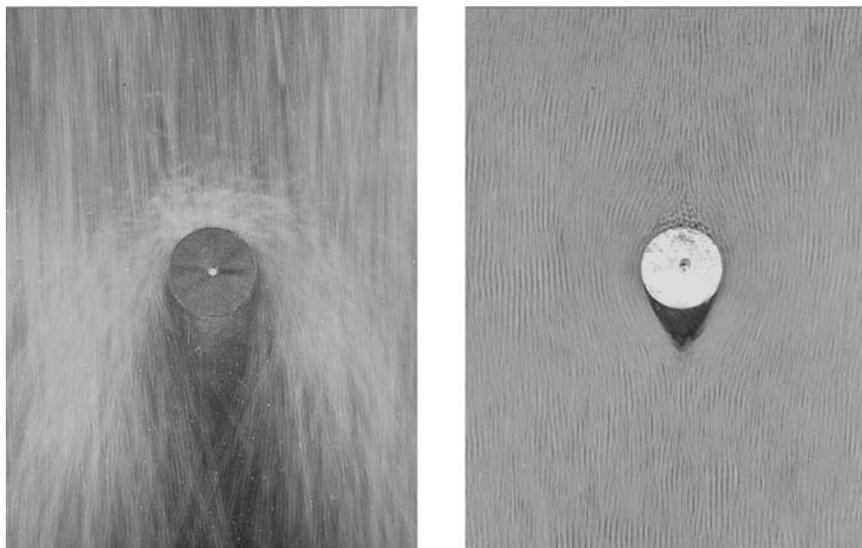


Figura 7. Visualización del flujo granular alrededor de un cilindro. a) Caso diluido y b) caso denso. En ambos casos el flujo es de arriba hacia abajo y se produce por la fuerza de gravedad. El obturador se mantuvo abierto una fracción de segundo para registrar la trayectoria de las partículas.

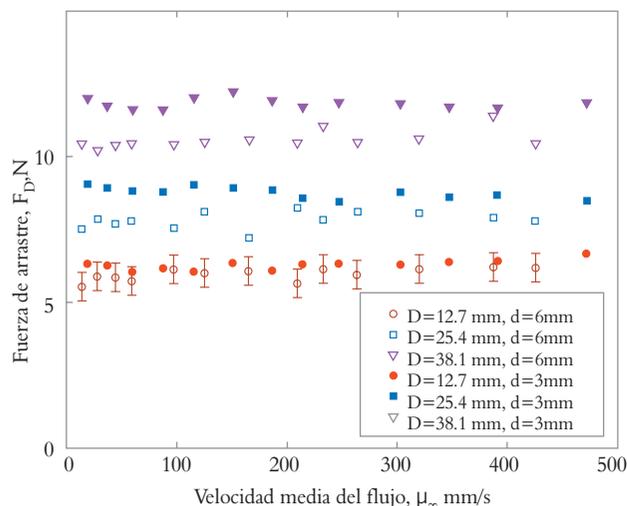


Figura 8. Medición experimental de la fuerza de arrastre sobre un cilindro en un flujo granular denso. Se muestran resultados para tres tamaños de cilindros y dos tamaños de partículas.

resultado de la vibración, la densidad efectiva puede aumentar hasta diez por ciento de su valor original.

El aumento de la fracción volumétrica de sólidos es resultado del acomodo de las partículas durante el proceso de vibración. La figura 8 muestra un ex-

claramente el cambio de comportamiento del material granular, dependiendo de las condiciones del experimento, es cómo fluyen alrededor de objetos. Nuestro grupo de investigación ha llevado a cabo estudios experimentales y numéricos para estudiar este flujo

Es interesante observar cómo fluyen las partículas de un material granular alrededor de un obstáculo

perimento de visualización realizado en un columna granular bidimensional; es decir, la columna esta formada por una monocapa de granos. De esta manera podemos observar directamente la forma en que las partículas se acomodan unas sobre las otras dentro del material. En este ejemplo puede observarse que el material empacado de forma aleatoria puede formar estructuras cristalinas pero también pueden aparecer espacios libres (fotografía del lado izquierdo). Una vez que sometemos el material a una vibración, la movilidad de las partículas se incrementa; como resultado de esto, las partículas pueden moverse hacia espacios libres y por lo tanto el material se compacta de manera progresiva.

Fuerza de arrastre granular

Otro de los problemas que muestran

alrededor de un objeto inmerso en una corriente granular. El flujo alrededor de objetos es uno de los problemas clásicos de la mecánica de fluidos y su estudio representa una de las piedras angulares del entendimiento moderno del movimiento de los fluidos. Así, al estudiar este problema podemos aprender sobre la mecánica misma del material granular.

La figura 8 muestra un ejemplo de cómo la naturaleza del flujo puede cambiar significativamente dependiendo de la fracción volumétrica de las partículas. La imagen muestra el flujo granular alrededor de un cilindro estacionario. A la izquierda se muestra el caso en que la fracción volumétrica de partículas es baja (alrededor de 20 por ciento); para este caso las partículas se mueven libremente y chocan unas contra otras intercambiando momentum a través de contac-

tos instantáneos. Podemos observar que se forman zonas densas y de menos velocidad alrededor del cilindro (Wassgren *et al.*, 2003), zonas que son semejantes a las observadas en flujos compresibles ordinarios. Puesto que para este caso los choques entre partículas dominan la transferencia de momentum, la fuerza de arrastre es proporcional al cuadrado de la velocidad del flujo (Zenit y Karion, 2000). Esta dependencia funcional es precisamente la que esperaríamos de un flujo determinado por los efectos inerciales.

Por otro lado, el comportamiento de un flujo denso es completamente diferente. Si la fracción volumétrica de las partículas es alta, cercana al valor de empaquetamiento máximo, las partículas que fluyen alrededor del cilindro se mantienen en contacto continuo unas con otras. Este tipo de flujo se muestra en la figura 9b. Las partículas se deslizan de forma suave alrededor del cilindro y forman una zona de estancamiento en la parte frontal. También podemos obser-



Colapso de un silo de maíz en Estados Unidos, 1999.

var que en la parte posterior del cilindro se forma una región hueca, sin partículas, similar a una burbuja de cavitación.

La característica más sorprendente de este tipo de flujo se observa en la fuerza de arrastre ejercida por el flujo sobre el cilindro. La figura 9 muestra los resultados experimentales obtenidos por Chehata *et al.* (2003), en un flujo granular denso. Para todos los casos la

formación para que el material granular se comportara como un fluido (newtoniano).

Un estudio experimental para determinar la transición en el comportamiento del arrastre granular tendría que controlar, de manera independiente, la velocidad del flujo y el empaquetamiento o concentración del material. En un ambiente gravitacional terrestre esto es

comportamiento de este otro estado de la materia. —

Cuando el flujo granular es denso, el arrastre sobre cuerpos sumergidos es independiente de la velocidad

fuerza de arrastre es independiente de la velocidad del flujo, lo cual es completamente diferente de lo que se esperaría para un fluido ordinario. El arrastre está, sin embargo, en función del tamaño del cilindro y de las partículas. Este peculiar comportamiento puede atribuirse a la forma en que las partículas interactúan entre sí durante el flujo. Puesto que el flujo es denso, las partículas transmiten fuerzas a través de contactos persistentes y estas fuerzas se generan gracias a la rugosidad de las partículas. La fuerza de fricción, como se sabe, es independiente de la velocidad del punto de contacto, por lo tanto, podríamos deducir que para el caso de un flujo granular denso, en el que las fuerzas se generan por fricción, el arrastre sobre cuerpos sumergidos es independiente de la velocidad.

Entonces, para flujos con pocas partículas, la fuerza de arrastre es proporcional al cuadrado de la velocidad; para flujos densos el arrastre no depende de la velocidad. Debe entonces existir un régimen en el cual se observe la transición entre estos dos comportamientos. Si regresamos a la figura 1, estos dos flujos se pueden relacionar con las regiones de flujo rápido y lento. Para el flujo rápido, se observa que el comportamiento del material no es el de un fluido típico, pues hay “interpenetración” del continuo; habría que aumentar la fracción volumétrica o reducir la rapidez de de-

prácticamente imposible, ya que la gravedad produce, invariablemente, un empaquetamiento del material, por lo que no se podría variar este parámetro. Si las partículas ‘flotaran’ podríamos controlar la cantidad de ellas en un determinado flujo y así variar tanto la concentración como la velocidad de manera independiente. Por este motivo, para poder explorar el rango completo de comportamientos, los experimentos se deben llevar a cabo en un ambiente de gravedad reducida.

Conclusiones

El comportamiento de un material granular es peculiar. A pesar de su aparente simplicidad, en ocasiones es prácticamente imposible predecir cuál será el comportamiento del material bajo condiciones específicas. El estudio de estos materiales es fascinante y representa un verdadero reto para la comunidad científica y de ingeniería.

La gama de comportamientos en materiales granulares se debe a que el material se puede comportar como un sólido o un fluido (líquido o gas). Las relaciones entre esfuerzos y deformaciones o velocidades de deformación no son constantes y dependen mucho de la fracción volumétrica y de la duración de los contactos. Nuestro grupo de investigación participa de manera activa en la búsqueda de respuestas del peculiar

Bibliografía

- J. Duran, *Sands, Powders and Grains*, Springer, 1999.
- M.J. Rhodes, comp., *Principles of Powder Technology*, Wiley, 1990.
- A. Mehta, comp., *Granular matter*, Springer-Verlag, 1994.
- G.I. Tardos, S. McNamara, I. Talu, “Slow and intermediate flow of a frictional bulk powder in the Couette geometry”, *Powder Tech*, **131** (2003) 23.
- R.M. Nedderman, *Statics and Kinematics of Granular Materials*, Cambridge University Press, 1992.
- A.V. Potapov y C.S. Campbell, “Computer simulation of hopper flows”, *Phys. Fluids*, **8** (1996) 2884.
- T.M. Knowlton, J.W. Carson, G.E. Klinzing y W.-C. Yang, “The importance of storage, transfer, and collection”, *Chem. Eng. Prog.*, **90** (1994) 44.
- J. Hernandez-Cordero, R. Zenit, E. Geffroy y B. Mena, “Experiments on granular flow in a hexagonal silo: A design that minimizes dynamic stresses”, *Korea-Australia J. of Rheology*, **12** (2000) 269.
- D. Arroyo-Cetto, G. Pulos, R. Zenit, M.A. Jiménez-Zapata y C.R. Wassgren, “Compaction force in a confined granular column”, *Phys. Rev. E.*, **68** (2003) 051301.
- S.M.A. Jiménez Zapata, “Medición del coeficiente de fricción en un material granular”, Tesis de licenciatura, Facultad de Ingeniería, UNAM, 2004.
- I. Rosas Quezada, “Compactación de un material granular vibrante”, Tesis de licenciatura, Facultad de Ingeniería, UNAM, 2004.
- C.R. Wassgren, J.A. Cordova, R. Zenit y A. Karion, “Dilute granular flow around an immersed cylinder”, *Phys. Fluids*, **15** (2003) 3318.
- R. Zenit y A. Karion, “Granular flow around a cylinder”, *Procs. AIChE Annual Fall Meet.* AIChE Press, 2000.
- D. Chehata, R. Zenit y C.R. Wassgren, “Dense granular flow around an immersed cylinder”, *Phys. Fluids*, **15** (2003) 1622.

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

Tatsuo Akachi Miyazaki

El Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, con el propósito de estimular la formación de recursos humanos de alta calidad en el área de ciencia e ingeniería de materiales, creó en 1995 el Premio a la Mejor Tesis Doctoral en el área de ciencia e ingeniería de materiales, un certamen que se organiza todos los años.

En la convocatoria pueden participar tanto mexicanos como extranjeros. Los autores mexicanos pueden haber obtenido su grado en cualquier universidad del mundo, mientras que los autores extranjeros deberán haber obtenido su grado en una institución educativa mexicana.

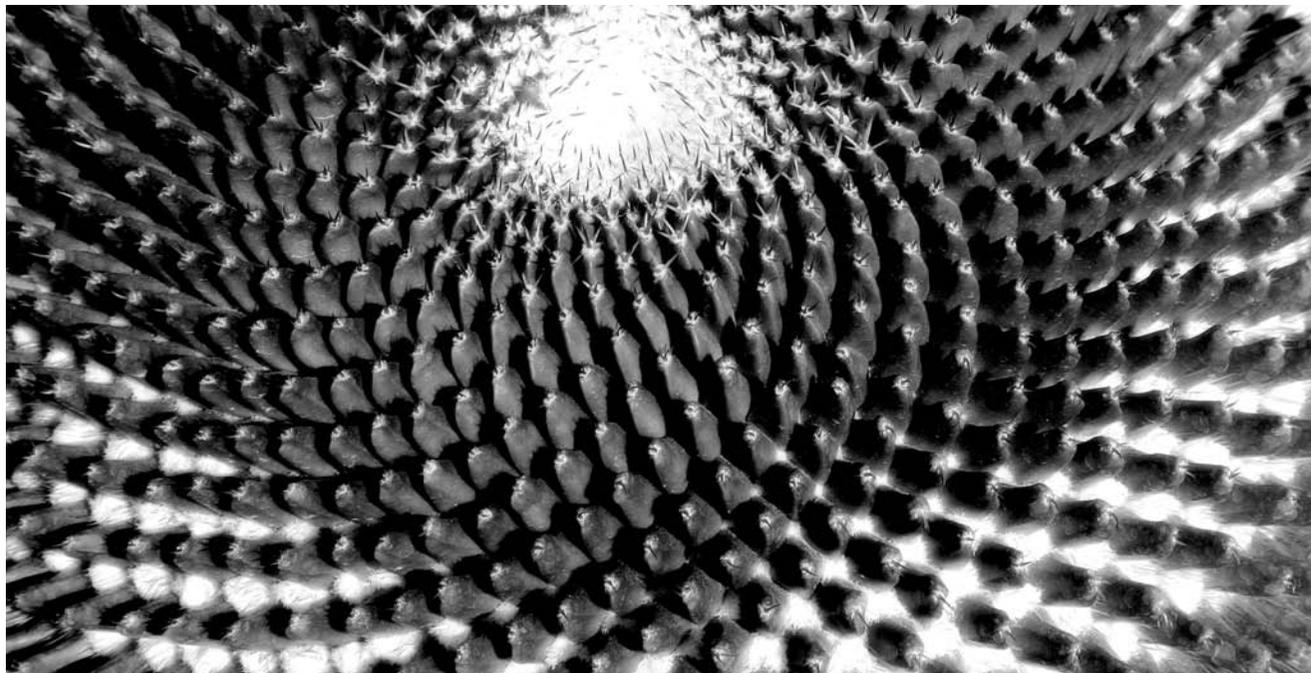
En este certamen se premia, con un diploma y un estímulo económico, tanto al autor de la tesis como al director de la misma; para este último se requiere que esté adscrito y haya dirigido

la tesis en una institución mexicana. El jurado calificador puede otorgar menciones honoríficas a los trabajos sobresalientes.

El jurado calificador se integra, en cada caso, por miembros prominentes de la comunidad científica mexicana.

Para el certamen nacional 2004 el jurado designó como ganador del premio al Dr. Rodolfo Zanella Specia, quien obtuvo su doctorado en Ingeniería y Alta Tecnología (Química Catalítica), en la Universidad Pierre y Marie Curie, Paris VI, Francia, con la tesis titulada "Nuevo método de preparación de nanopartículas de oro soportadas sobre TiO_2 , caracterización y propiedades catalíticas hacia reacciones de oxidación y de hidrogenación".

El jurado acordó otorgar, en esta ocasión, dos menciones honoríficas, una al Dr. Adrián Arturo Huerta Hernández,



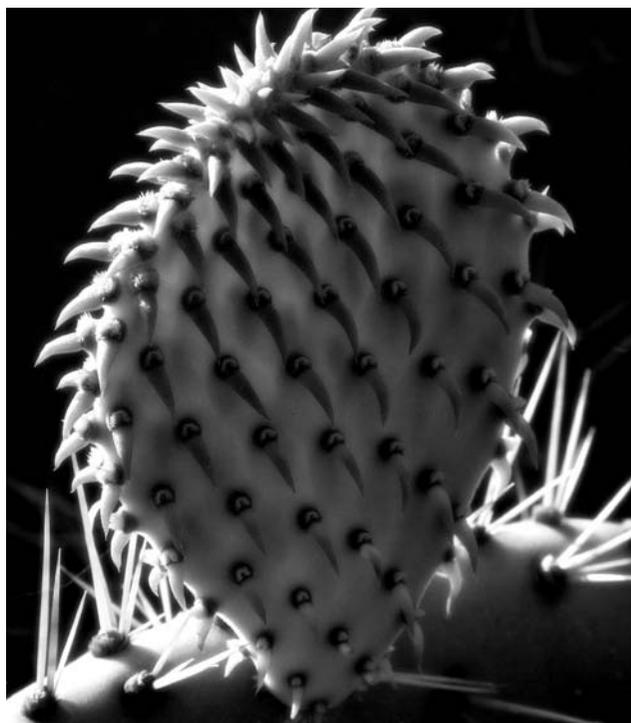
Cactus. Carlos Sánchez Pereyra, 2004. Fotografía.

quien obtuvo su doctorado en Ciencias (Física), en la UNAM, con la tesis titulada “Estudio sobre el comportamiento vítreo inducido por rigidez; aproximación computacional usando modelos simples de asociación de partículas”, y otra al Dr. Carlos Velasco Santos, quien obtuvo su doctorado en Ingeniería, en la Universidad Autónoma de Querétaro, con la tesis titulada “Preparación y caracterización de compositos a partir de nanotubos de carbón”. A continuación se presentan los resúmenes de las tesis galardonadas.

Nuevo método de preparación de nanopartículas de oro soportadas sobre TiO_2 , caracterización y propiedades catalíticas hacia reacciones de oxidación y de hidrogenación

Dr. Rodolfo Zanella Specia

Hace solamente algunos años se descubrió que el oro en forma de nanopartículas soportadas (<5 nm) es activo catalíticamente en varias reacciones tanto de oxidación como de hidrogenación. El sistema Au/TiO_2 ha mostrado ser uno de los más eficientes en la catálisis de dichas reacciones. En lo que se refiere a la síntesis de los catalizadores de Au/TiO_2 , el método de depósito-precipitación con NaOH (DP NaOH) ha sido hasta ahora el mejor para obtener estas pequeñas partículas; este método, sin embargo, presenta una limitación, ya que la mayor parte del oro presente en solución ($\sim 70\%$) no se deposita sobre el soporte. Nosotros pusimos a punto un método de preparación, el depósito-precipitación por basificación con urea (DP Urea), capaz de depositar la totalidad del oro en solución (8% en peso en lugar de 3% en peso para DP NaOH) y obtener muy pequeñas partículas de oro (~ 2 nm).^{1,2} La diferencia en la cantidad de oro depositado por estos dos métodos se debe a mecanismos de depósito diferentes de los precursores de oro.³ Los otros métodos de preparación también se probaron, la adsorción aniónica del complejo AuCl_4 y la adsorción catiónica del complejo $(\text{Au}(\text{en})_2)^{3+}$, pero ninguno de ellos permitió depositar más oro que el depositado por el método clásico (DP NaOH). Las muestras preparadas por DP Urea y DP NaOH se probaron en oxidación de CO ,⁴ oxidación catalítica por vía húmeda del ácido succínico⁵ e hidrogenación selectiva de crotonaldehído.⁶ Los dos tipos de catalizadores presentan una actividad elevada en la oxidación de CO a temperaturas cercanas a la ambiente y una fuerte selectividad hacia el alcohol crotilico ($\sim 70\%$), que es el producto deseado en la reacción de hidrogenación selectiva de crotonaldehído, dicha selectividad es superior a la obtenida para los catalizadores Pt/TiO_2 . Las actividades expresadas por mol de oro y los TOF (*turn over frequency*) son idénticos para los dos tipos de catalizadores y para las tres reacciones estudiadas, esto último debido a que los dos métodos de preparación, DP NaOH y DP Urea, producen partículas de oro de tamaño idéntico. Sin embargo, los catalizadores DP Urea son proporcionalmente más activos por gra-



Nopal. Carlos Sánchez Pereyra, 2004. Fotografía.

mo de catalizador, en razón de su más alto porcentaje de oro. El oro en estado metálico, resultante de los pretratamientos térmicos, es el responsable de la actividad catalítica del Au/TiO_2 , lo que se confirmó por varias técnicas de caracterización (EXAFS, XANES y UV-visible). Los TOF máximos en las diferentes reacciones se observaron para las muestras que presentaban las más pequeñas partículas de oro metálico. Los sitios activos pudieron atribuirse a los sitios de baja coordinación situados en la superficie de las partículas de oro, por correlación con la geometría de las partículas en función de su tamaño y por estudios en HRTEM de la morfología de las partículas. Estos sitios de baja coordinación serían los responsables de la disociación del dióxígeno en la oxidación de CO y del dihidrógeno en la hidrogenación de crotonaldehído, siendo estas dos etapas las cinéticamente limitantes.

Bibliografía

- ¹ R. Zanella, C. Louis, *Catal. Today*, en prensa, 2005.
- ² R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis, *J. Phys. Chem. B.*, **106** (2002) 7634.
- ³ R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, *Appl. Catal. A.*, en prensa, 2005.
- ⁴ R. Zanella, S. Giorgio, C.H. Shin, C.R. Henry, C. Louis, *J. Catal.*, **222** (2004) 357.
- ⁵ M Besson, A. Kallel, P. Gallezot, R. Zanella, C. Louis, *Catal. Comm.*, **4** (2003) 471.
- ⁶ R. Zanella, C. Louis, S. Giorgio, R. Touroude, *J. Catal.*, **223** (2004) 328.

Estudio sobre el comportamiento vítreo inducido por rigidez; aproximación computacional usando modelos simples de asociación de partículas

Dr. Adrián Arturo Huerta Hernández

Aunque la transición de solidificación se ha estudiado durante muchos años, es sorprendente que incluso para los modelos más simples, como los modelos de coraza dura, aún queden muchas dudas sin resolver. La simplicidad de los modelos de coraza dura ha inspirado el desarrollo de las más importantes teorías e incluso de las primeras simulaciones computacionales y modelos experimentales. Estos modelos son de gran importancia debido a que sirven de referencia prácticamente en cualquier área de investigación tanto en la ciencia básica como aplicada, incluyendo los materiales granulares y coloidales, fenómenos de autoorganización, transiciones de fase y empacamientos aleatorios, entre otros. En relación con los diferentes tipos de empacamientos que puede tener un sistema de coraza dura, se encuentra la formación de estructuras aleatorias o de-



sordenadas, que conduce a las partículas a un estado de atascamiento (*jammed*) del que no pueden escapar. En un contexto un tanto diferente, por ejemplo en el estudio del fenómeno de la transición vítrea, se ha desarrollado lo que actualmente se conoce como la teoría de la rigidez, que fue propuesta inicialmente por J.C. Phillips (1979) y posteriormente refinada por M.F. Torpe (1983). Atraído por las propiedades geométricas del modelo de Cummings–Stell (CS) en 2D, en esta tesis me propuse estudiar su comportamiento termodinámico y estructural, con objeto de relacionarlo con los conceptos de la teoría de la rigidez. La metodología usada para estudiar las propiedades termodinámicas del modelo consiste básicamente en la aplicación del método de Metrópolis Monte Carlo. Los resultados coinciden en la importante relación que tiene la transición de rigidez y el comportamiento vítreo.¹ Para ello se aplicó el nuevo concepto de autoorganización de rigidez propuesto recientemente por Thorpe y sus colaboradores (2000), que se basa en disminuir el estrés producido por constricciones redundantes en el sistema; se consideraron tanto constricciones energéticas como entrópicas del modelo. Un aspecto muy importante en nuestro desarrollo es que, con la aplicación del modelo de CS, se ha logrado introducir el concepto estadístico de la temperatura en la transición de rigidez, parámetro que hasta la fecha no había sido posible añadir. Con objeto de entender el papel que tiene la percolación de la rigidez en sistemas cuyas constricciones son únicamente entrópicas, se propuso un parámetro geométrico que curiosamente relaciona el efecto de solidificación con el de percolación de rigidez en sistemas bidimensionales.² Dicho parámetro, al que llamamos región de contacto, puede ser de gran importancia para esclarecer el tipo de la transición de solidificación en dichos sistemas bidimensionales. Finalmente, otra aplicación de estas ideas se encuentra en el modelado de sistemas coloidales, que reproducen cualitativamente el comportamiento vítreo observado en sistemas reales como la existencia de vidrios coloidales atractivos y repulsivos. En las partículas coloidales, a diferencia de los sistemas atómicos, el alcance del potencial puede modificarse mediante la adición de un polímero en la solución. Por lo que otra observación interesante, producto de esta tesis, es la discusión sobre la posibilidad de “sintonizar” entre diferentes grados de ordenamiento en un sistema coloidal mediante la modificación del alcance de un potencial atractivo; de llevarse a la práctica, esta idea podría tener importantes aplicaciones tecnológicas en la producción de materiales coloidales con diferentes grados de ordenamiento predeterminados; más aún, esta observación confirma la importancia de la región de contacto.³

Bibliografía

- ¹ A. Huerta, G. Naumis, *Phys. Rev. B*, **66** (2002) 184204.
- ² A. Huerta, G. Naumis, *Phys. Rev. Lett.*, **90** (2003) 145701.
- ³ A. Huerta, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **120** (2004) 1506.

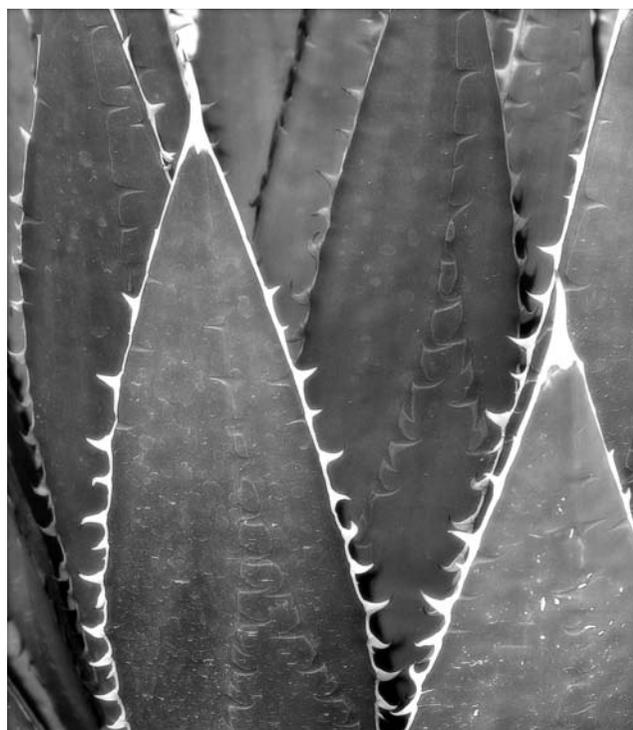
Biznagas. Carlos Sánchez Pereyra, 2004. Fotografía.

Preparación y caracterización de composites a partir de nanotubos de carbón

Dr. Carlos Velasco Santos

La nanociencia como área antecesora de la nanotecnología se fortalece día tras día y en este campo se desarrollan trabajos de investigación en todo el mundo que involucran la manipulación de materiales en el ámbito nanométrico. En este contexto la investigación en el área de nanocompositos es muy importante con miras a formar nuevos materiales compuestos con base en la nanotecnología, en que estos materiales alcancen propiedades nunca antes logradas con los compositos convencionales y propicien de esta manera el desarrollo una nueva era de materiales ultrarresistentes, ultraligeros y multifuncionales. Sin lugar a dudas uno de los refuerzos que más promete en este campo son los nanotubos de carbón que, debido a sus excelentes propiedades mecánicas y eléctricas, aunadas a su flexibilidad y tamaño, parecen ser el refuerzo ideal de matrices poliméricas para formar éstas y otras innovaciones nanotecnológicas. Sin embargo, lograr una dispersión homogénea y una interfase adecuada de este material nanométrico en una matriz polimérica no es algo trivial y las diferentes investigaciones alrededor del mundo lo demuestran al presentar diversos resultados.

En esta investigación se presentan resultados relevantes en el área de nanocompositos reforzados con nanotubos, ya que se analizan y discuten diferentes parámetros que influyen en la dispersión de los nanotubos y que repercuten en una interfase en la que se aprovechan las relevantes propiedades de estas nanoformas. El trabajo presenta dos metodologías diferentes para formar nanocompositos con base en nanotubos de carbón. En el primer método que se desarrolló se alcanzaron incrementos en las propiedades mecánicas de más de doscientos por ciento a temperatura ambiente, con sólo una carga de uno por ciento en peso de nanotubos de carbón, lo que representa un incremento relevante comparado con otras investigaciones, en las cuales grandes cargas de nanotubos no han logrado mejorar las propiedades del material en este porcentaje. El segundo método consistió en la incorporación de nanotubos funcionalizados químicamente en una matriz polimérica en formación, con la finalidad de promover la unión química en la interfase y lograr propiedades relevantes en el material. Los resultados en estos nanocompositos muestran una interfase en la que predominan las interacciones químicas gracias a la activación de la superficie en los nanotubos y su incorporación a través de polimerización *in situ*, logrando incrementos en la temperatura de transición vítrea del polímero de alrededor de 40 °C y mejoras en el módulo mecánico a elevada temperatura (90 °C) de más de mil por ciento, lo que representa un incremento de más de once veces el módulo elástico de almacenamiento, con una adición mínima de uno por ciento en peso de nanotubos. Así, estos resultados representan un efecto sinérgico real entre los dos materiales, logrado a través de la interfase, y prometen



Maguey. Carlos Sánchez Pereyra, 2004. Fotografía.

ser una de las rutas para alcanzar la era de la nanotecnología en el desarrollo de materiales con propiedades relevantes nunca antes logradas.

La investigación además presenta nuevas funcionalizaciones químicas en nanotubos de carbón, que repercuten en sus propiedades de solubilidad y de compatibilidad con matrices poliméricas. Estos estudios son la base de trabajos actuales en pleno desarrollo en el área de química de materiales y mediante los cuales se ha abierto una línea de investigación dentro de la que se reconoce a este grupo como uno de los pioneros en este campo. La funcionalización química, además de presentarse como una de las rutas más importantes para alcanzar la diversificación de propiedades de estas nanoformas, se muestra como un medio para compatibilizar otras nanoformas, que pudieran ser útiles en nanociencia y nanotecnología, al formar nuevas interacciones en esta escala donde se llevan acabo las interacciones moleculares.

Este estudio también muestra evidencias de la formación de nanotubos de carbón por medios naturales y se complementa con una teoría que respalda los hallazgos. Esto último demuestra que estas nanoformas no están asociadas en su formación sólo a condiciones drásticas de temperatura, sino que otros factores, como partículas catalíticas, presión y esfuerzos de corte de ambientes naturales —como aquellos donde se produce el petróleo—, producen nanoformas de este tipo. Estos datos pueden ser la base para formar estas estructuras, producirlas a gran escala y hacer posibles los desarrollos nanotecnológicos que entrañan. —

Formación de imágenes de resolución atómica usando ondas incoherentes

Patricia Santiago, Instituto de Física, UNAM.

Luis Rendón, Instituto de Física, UNAM.

Carmen Reza-San Germán, Instituto de Física, UNAM; Facultad de Química, Univ. Autónoma del estado de México.
Umapada Pal, Instituto de Física, BUAP.

Introducción

Los progresos recientes en las técnicas de nanofabricación de nuevos materiales han generado un gran interés en el diseño, estudio y control de nanoestructuras metálicas y semiconductoras,¹⁻⁴ que han revelado características físicas y químicas especiales.⁵⁻⁷ Sin embargo, las aplicaciones potenciales de estas estructuras nanométricas dependen fundamentalmente de cuán eficientes seamos para controlar el tamaño, la forma y la composición. Por ejemplo, el tamaño y la forma de las nanoestructuras semiconductoras definen sus propiedades optoelectrónicas, mientras que en sistemas metálicos definen sus propiedades catalíticas. La composición química de estos materiales también es un parámetro que debe controlarse, sin embargo a escala nanométrica ésta es difícil de estudiar. Tradicio-

nalmente, la composición de los materiales se estima con técnicas convencionales como difracción de rayos X (XRD), espectroscopia por dispersión de energía (EDS), cromatografía de iones (ICP), espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS) o espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS); sin embargo, para el caso de sistemas nanoestructurados, los resultados obtenidos con estas técnicas no son fácilmente interpretables.⁸⁻¹⁰ Por otro lado, aun cuando la composición global de sistemas de dimensiones nanométricas puede evaluarse a través de técnicas como EELS (espectroscopia por pérdida de energía en electrones) o por HRTEM, ninguna de estas técnicas es efectiva en la evaluación de inhomogeneidades por composición química en nanoestructuras a nivel atómico. Este tipo de estudios es de gran importancia debido a que, al igual que es



Actores. Nahum B. Zenil, 1992. Técnica mixta sobre papel (70x50 cm), (detalle).

fundamental tener control sobre las propiedades físicas de los materiales nanoestructurados (propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas), el control sobre la composición superficial a nivel atómico se vuelve trascendental para conocer las propiedades químicas y electroquímicas que definen su selectividad y eficiencia en aplicaciones catalíticas.

La microscopía electrónica de transmisión convencional es una de las técnicas primarias en la caracterización de sistemas nanocristalinos y amorfos. A través de esta técnica es posible analizar nanocristales individuales para obtener la estructura y el tamaño promedio del cristal, sin embargo, no es siempre fácil determinar la forma precisa de estos nanosistemas (amorfos o cristalinos) debido a que la microscopía electrónica de transmisión convencional incluye procesos de difracción e interferencia que hacen indefinidos los bordes de las nanopartículas (presencia de franjas de Fresnel). Otros efectos, tales como el escaso contraste producido por sistemas no cristalinos que difractan poco o por sistemas orgánicos, generan una pérdida de detalle en las estructuras estudiadas con esta técnica. Así, las imágenes de HRTEM convencional dependen mucho de los procesos de difracción produ-



Con ramo de flores. Nahum B. Zenil, 1992. Óleo sobre madera (70x50 cm). Detalle.

de los elementos que constituyen el material en observación, por lo que proporciona imágenes con información de la

cutiremos la eficiencia de esta técnica de caracterización en estructuras cristalinas bimetálicas, óxidos complejos como

La microscopía electrónica de transmisión convencional es una de las técnicas para caracterizar sistemas nanocristalinos y amorfos y con ella se obtiene la estructura y el tamaño promedio de los cristales

cidos por las columnas de átomos, es decir, por la periodicidad del sistema; sin embargo, la periodicidad se pierde en las superficies de sistemas nanométricos y en la cercanía de los defectos de la estructura, lo cual complica la interpretación de las imágenes obtenidas.

Existe una alternativa adicional. El uso de un detector anular de gran ángulo (*high angle annular dark field detector*-HAADF) en un microscopio electrónico de transmisión con cañón de emisión de campo; es una técnica extremadamente sensible al número atómico

composición química del material observado. En comparación con la microscopía electrónica de transmisión convencional, las imágenes de barrido por transmisión usando un detector anular de gran ángulo (DAA) pueden proporcionar además de información cristalina, datos sobre la segregación de material o la formación de óxidos en fronteras de grano; además es ideal para materiales suaves como polímeros y material biológico, porque la densidad de electrones por unidad de área es tan pequeña que el daño por radiación es mínimo. Aquí dis-

$\text{Nb}_{16}\text{W}_{18}\text{O}_{94}$ y materiales suaves como nanocompuestos de poliestireno modificados con arcillas.

Proceso de formación de imágenes: fundamentos de óptica

La microscopía electrónica de transmisión por barrido se ha convertido, en la última década, en una herramienta muy poderosa para el análisis cuantitativo de imágenes en resolución atómica. Con el diseño y construcción de los detectores anulares de gran ángulo de campo oscu-

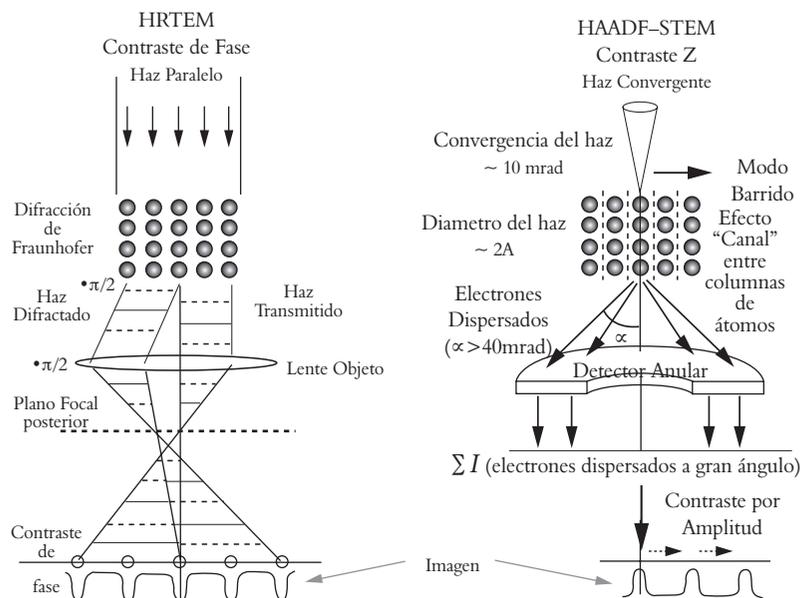


Figura 1. Diferencias entre HRTEM convencional y microscopía de transmisión por barrido usando los electrones dispersados a gran ángulo (HAADF).

ro (*High angle annular dark-field-HAADF*) se han podido obtener imágenes de la dispersión incoherente producida cuando interacciona un haz de electrones con un material, proporcionando un contraste que depende del número atómico de los elementos químicos que lo conforman. Así, mientras la microscopía de transmisión de alta resolución (HRTEM) convencional es una técnica eficiente para determinar la cristalinidad y los defectos estructurales, las imágenes por Contraste Z proporcionan información sobre la inhomogeneidad en la composición química del material estudiado.

El proceso de formación de imágenes en ambos casos es muy simple y se describe en la figura 1. En esta figura es posible observar la diferencia de los procesos de formación de imágenes cuando se usa HRTEM convencional y cuando se usa el detector anular de gran ángulo. En el primer caso, la imagen se genera por un proceso de interferencia, en el que la imagen es el resultado de un mapeo por contraste de fase. La onda que incide sobre la muestra es una onda plana espacial y temporalmente coherente,

que encuentra en su camino una rejilla de difracción (sistema periódico si se trata de un cristal) y se produce así un patrón de difracción de Fraunhofer en el plano focal posterior de la lente objetiva. Una imagen de este tipo es consecuencia de un fenómeno de interferencia entre los haces que fueron difractados por la muestra a ángulos pequeños y que se encuentran en condición de Bragg. La resolución aquí depende de la longitud de onda de los electrones incidentes.

En el segundo caso se hace incidir un haz de electrones altamente convergente, cuyo diámetro es del orden de 2\AA , sobre la muestra a estudiar y se hace un barrido continuo sobre la superficie de la misma. El detector anular colecta aquellos electrones que fueron "dispersados" a ángulos mayores de 15° y elimina los electrones difractados que se encuentran en condición de Bragg. En este caso el haz de electrones se enfoca sobre las columnas individuales de átomos y

La microscopía de transmisión de alta resolución es una técnica eficiente para determinar la cristalinidad

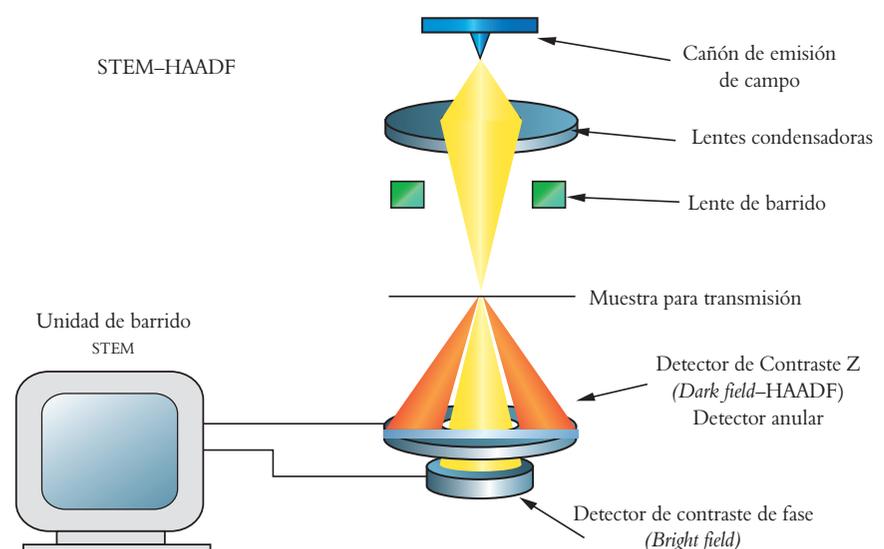


Figura 2. Diagrama esquemático que muestra la formación de imágenes en un detector anular de gran ángulo. Estas imágenes se obtienen por la colección de electrones incoherentes dispersados a ángulos mayores de 15° .

provoca una imagen por contraste de amplitud. Debido a que se eliminan el haz central y los haces difractados, esta clase de mecanismo de formación de imagen se conoce también como campo oscuro (*dark field*). Así, los electrones colectados por el detector anular son aquellos que sufrieron una gran desviación al interactuar con la muestra, estos electrones son los que tuvieron una interacción

(mayor que el tamaño del haz) entonces la columna de átomos se ilumina individualmente sobre la superficie de la muestra y esta iluminación individual de columnas se mantiene a través del espécimen gracias al proceso de barrido. Como las columnas de átomos están separadas lateralmente, entonces las imágenes de HAADF-STEM son transversalmente incoherentes.

producidas por dispersión térmica difusa (TDS**). En TDS tenemos básicamente contribuciones por vibraciones de la red y la frecuencia de estas vibraciones es del orden de 10^{13} Hz, estos desplazamientos son observables cuando se usa un haz de electrones cuya frecuencia es del orden de 10^{18} Hz. La dispersión generada por desplazamientos atómicos proporciona una distribución

Las imágenes de alta resolución obtenidas con el detector anular de gran ángulo se producen por el paso de un haz de electrones convergente sobre las columnas de átomos

con los núcleos de los átomos de los elementos que la conforman, es decir, aquellos que sufrieron una dispersión tipo Rutherford. Esta es la razón por la cual las imágenes de HAADF o Contraste Z son sensibles al número atómico.

La figura 2 muestra un diagrama de los componentes ópticos involucrados en un microscopio electrónico de transmisión cuando se colectan los electrones que sufrieron dispersión tipo Rutherford con los núcleos del material bajo observación.

Las imágenes de alta resolución obtenidas con el detector anular HAADF-STEM son imágenes producidas por el paso de un haz de electrones convergente sobre las columnas de átomos alineadas respecto del haz incidente. Estos electrones al salir de la muestra generan un mapeo de posiciones atómicas y el proceso se conoce como efecto canal o efecto túnel* (*channeling effect*). La resolución en este caso no depende de la longitud de onda de los electrones, sino de qué tan convergente podemos hacer el haz, de tal suerte que el tamaño del mismo sea de unos cuantos ángstroms y pueda literalmente “pasar” por entre las columnas de átomos para formar una imagen que depende de un simple mapeo de intensidades y esté libre de efectos de interferencia. Esto ocurre siempre que la distancia entre columnas (espaciamiento interplanar) sea mayor de 2 \AA

Las imágenes de resolución atómica de HAADF tienen, además de la contribución de intensidades por el efecto canal o túnel, una dependencia asociada a las excitaciones de las ondas de Bloch

de intensidades difusa observable en los patrones de difracción de electrones. Esta señal incoherente contribuye en el patrón de intensidades presente en una imagen de Contraste Z y es tradicional-



Herencia. Nahum B. Zenil, 1992. Óleo sobre madera (70x50 cm).



Niño II. Nahum B. Zenil, 1992. Óleo sobre madera (70x50 cm), (detalle).

contiguas tengan una relación de fase entre ellas o no.¹³ En conclusión, las imágenes incoherentes no tienen ningún problema de fase porque la imagen es un mapeo de intensidades generado por la convolución entre la intensidad de iluminación de un haz de electrones

obtenido resultados importantes en la caracterización de materiales nanoestructurados. Presentamos aquí una serie de ejemplos basados en el estudio de metales inhomogéneos, óxidos cristalinos y materia suave usando el modo HAADF-STEM.

Las imágenes incoherentes no presentan problemas de fase porque la imagen es un mapeo de intensidades

convergente en modo barrido (modo STEM) y una función objeto que está directamente relacionada con la proyección atómica de la muestra.

El Laboratorio Central de Microscopía Electrónica del Instituto de Física de la UNAM cuenta con un microscopio de transmisión de 200KeV que posee un detector anular de gran ángulo (HAADF-STEM) con el cual hemos

Caracterización de nanomateriales con ondas elásticas incoherentes

Mostraremos ahora algunos ejemplos del uso del detector anular HAADF en la caracterización estructural de materiales nanométricos. Estos estudios se realizaron, en su totalidad, en el Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM.

mente descrita por el modelo de Einstein.¹²

Para puntualizar, cuando diferentes objetos (en este caso, átomos) se iluminan por ondas planas, las ondas dispersadas por estos objetos pueden considerarse coherentes porque entre ellas hay una relación de fase bien definida, esto genera una imagen con contraste de fase. Sin embargo, una imagen incoherente es el resultado de un objeto que emite ondas, que no tienen por qué estar en fase con las ondas emitidas por otros átomos o columnas de átomos. Este proceso está basado en el concepto de Lord Rayleigh, en el cual la coherencia o incoherencia de la imagen depende de que los discos de Airy de columnas atómicas

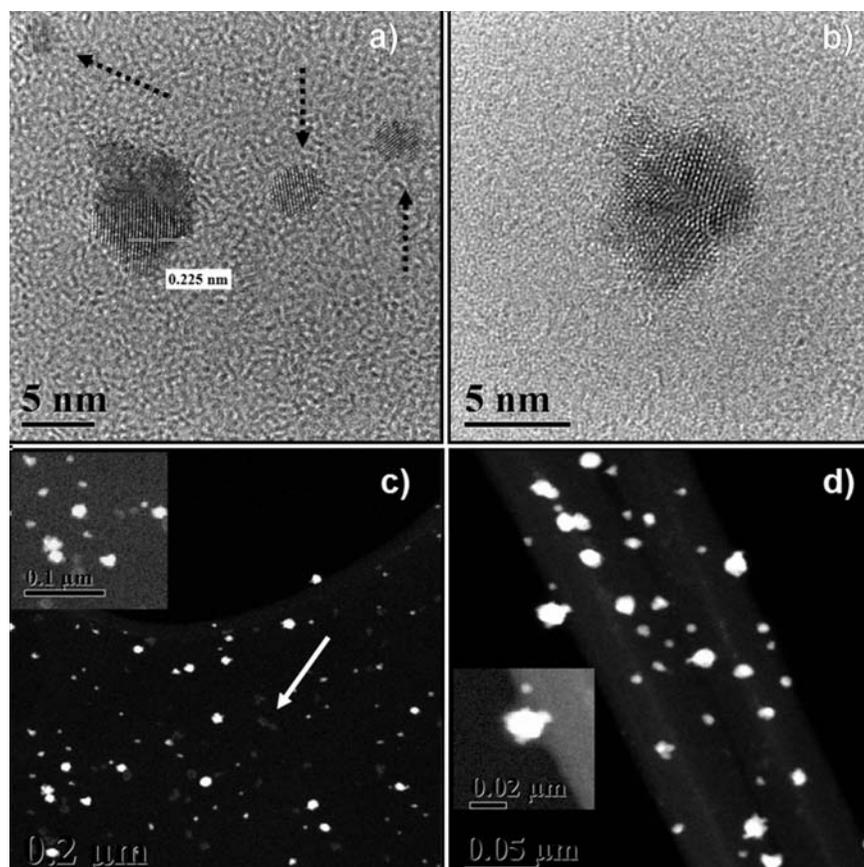


Figura 3. a) Partículas bimetalicas en forma de hojas de maple que presentan esfuerzos superficiales coexistiendo con partículas de morfología uniforme. b) Partícula bimetalica AuPt₃. c y d) Imágenes de HAADF-STEM: existe una diferencia evidente entre el contraste de las partículas pequeñas y las que presentan morfologías complejas.

Partículas bimetálicas de Au/Pt: concentración 1/3

Como primer ejemplo de las potencialidades que brinda la microscopía electrónica de Contraste Z, se presenta el estudio de nanopartículas bimetálicas de Au/Pt preparadas a una concentración molar de 1/3 respectivamente.

La figura 3 muestra las imágenes de HRTEM convencional y aquellas obtenidas con el detector anular HAADF-STEM. Al analizar las imágenes de HRTEM convencional se puede observar que existen dos tipos diferentes de nanopartículas, las que poseen una gran cantidad de defectos estructurales, cuyo tamaño es mayor de 5 nm y se parecen a una hoja de maple y otras con morfología muy homogénea cuyo tamaño está entre 2 y 3 nm. Cuando se evalúan estas imágenes se encuentra que la distancia interplanar para la partícula en forma de hoja de maple es 2.25 Å (figura 3a) que corresponde a la reflexión del bimetálico AuPt₃ con estructura tetragonal.

La figura 3b muestra una amplificación de la nanopartícula bimetálica, en la que se observa una gran cantidad de esfuerzos superficiales. La morfología de estos nanosistemas es muy particular. De las imágenes de HRTEM se deduce

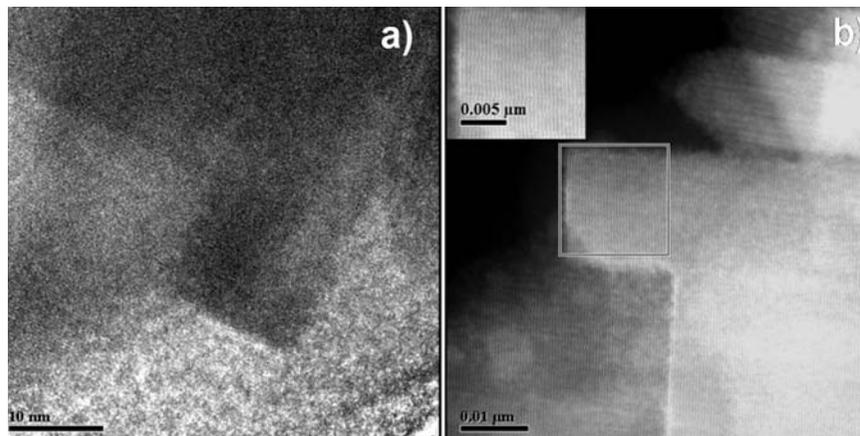


Figura 4. Imagen de una zona cristalina de Nb₁₆W₁₈O₉₄. a) Imagen obtenida en HRTEM convencional. El espesor de la muestra no permite observar ningún detalle cristalino de la zona, sólo el perfil es vagamente visible. b) Imagen obtenida con el detector anular HAADF. La amplificación en ambas micrografías es la misma. En HAADF la orientación de la muestra permite observar resolución de red.

de asociarse con mucha precisión a ninguna de las fases monometálicas de Au o Pt debido a que las distancias interplanares en estos casos son 2.35 Å y 2.29 Å respectivamente. Sin embargo, utilizando HAADF-STEM podemos saber con gran precisión a qué fase monometálica corresponden estos pequeños clusters con morfologías homogéneas. Más aún, la distribución inhomogénea de Pt en la superficie de las partículas bimetálicas es

va que los esfuerzos superficiales en estas partículas, que en HRTEM convencional se ven con morfología de hojas de maple, se deben a que en la parte superficial de la partícula existe un exceso de Pt. Así, podemos concluir que ocurre un proceso de difusión del Pt en las partículas de Au para formar la partícula bimetálica, esto se concluye porque el contraste en las orillas de las partículas es ligeramente menos brillante que en la

Gracias al método de formación de imágenes por Contraste Z es posible discernir entre sistemas con números atómicos muy cercanos como Pt=78 y Au=79

que las puntas de las hojas de maple son más desordenadas que la parte central de la partícula porque las puntas no exhiben planos atómicos bien definidos, sin embargo el contraste es muy semejante, no se aprecia una diferencia real de contraste que evidencie la presencia predominante de Pt o Au en alguna zona específica de la partícula.

Por otro lado, en la figura 3a se observa además la presencia de partículas pequeñas cuya morfología está libre de tensiones superficiales (flechas negras discontinuas). En este caso la distancia interplanar medida es 2.3 Å, que no pue-

evidente en las imágenes de HAADF, como se muestra en las figuras 3c y 3d. Expliquemos esto: hay que recordar que la diferencia entre el número atómico de Pt y Au es sólo de 1, esto es ZPt=78 y ZAu=79; aun cuando la diferencia es mínima, la diferencia de contraste en las imágenes de HAADF es muy evidente. En este sistema existen clusters monometálicos de Pt cuyo contraste es menos brillante, como lo muestra la flecha blanca en la imagen 3c. Las estructuras más complicadas presentan un contraste brillante, muy parecido al que muestra el sistema monometálico Au.¹⁴ Se obser-

parte central de los clusters, como se aprecia en las zonas amplificadas de las imágenes 3c y 3d.

Con esto concluimos este interesante ejemplo que nos permite observar cómo utilizando el proceso de formación de imágenes por Contraste Z es posible discernir entre sistemas con número atómico muy similar.

El caso del óxido complejo:

Nb₁₆W₁₈O₉₄

Estudiaremos ahora un sistema cuyos parámetros de red nos permitan hacer microscopía de alta resolución utilizan-

do el detector anular. Para este propósito se usó un óxido complejo de $\text{Nb}_{16}\text{W}_{18}\text{O}_{94}$. Este compuesto es especialmente interesante porque sus parámetros de red son grandes y es fácilmente orientable utilizando un portamuestras de doble inclinación.***

átomo. Así, el efecto “canal” (*channeling effect*) proporciona la mayor contribución en el mapeo de intensidades de la imagen para hacer visibles las posiciones atómicas del cristal.

Cuando hacemos HRTEM convencional, el espesor de la muestra debe ser

Los átomos actúan como microlentes que enfocan las ondas de electrones para observar las posiciones atómicas del cristal

Regresemos a los conceptos de HAADF. Sabemos que este tipo de imágenes son el resultado de una integración de intensidades hecha en el tiempo que la muestra está iluminada. Cuando el haz convergente de electrones, cuyo diámetro es del orden de unos cuantos ángstroms, incide sobre la muestra, los átomos actúan como microlentes que “enfocan” las ondas de electrones. Los electrones incidentes tienden a actuar como si pasaran por canales a través de las columnas de átomos en el cristal e incrementan la intensidad de cada columna debido al efecto cooperativo de cada

menor de 100 nm para poder obtener imágenes de alta resolución, debido a que este tipo de imágenes son el resultado de procesos de interferencia y dependen del foco de la lente objetiva que forma la imagen. Las variaciones de foco en estos casos son de unos cuantos ángstroms; sin embargo, cuando obtenemos imágenes usando el detector anular HAADF, el espesor puede ser mayor, porque aquí las imágenes son el resultado de un proceso de integración de intensidades. La figura 4 ejemplifica perfectamente este fenómeno.

La figura 4a es una imagen de la

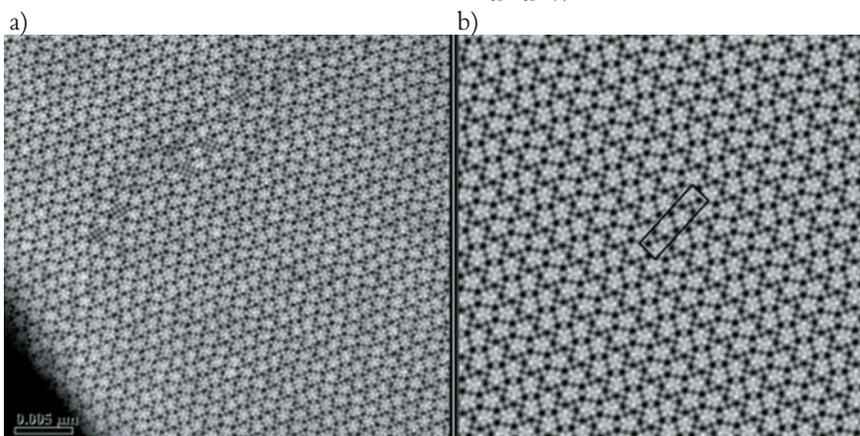
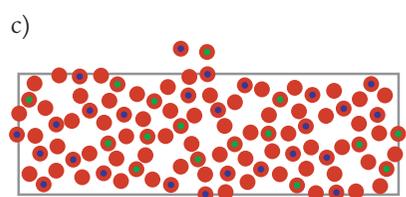


Figura 5. a) Imagen de resolución atómica con el detector anular HAADF de la fase $\text{Nb}_{16}\text{W}_{18}\text{O}_{94}$ en la orientación [001]. b) Los contrastes del Nb, W y O pueden distinguirse de los contrastes de la imagen al procesarla usando la transformada inversa de Fourier. En esta imagen la celda unitaria está marcada en un recuadro. c) Modelo de la celda del $\text{Nb}_{16}\text{W}_{18}\text{O}_{94}$ proyectada en la dirección [001].

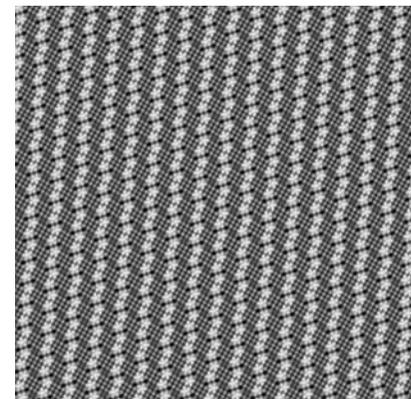


Figura 6. Imagen de HAADF de la zona de óxido de niobio. El contraste de las zonas que contienen átomos de W es más brillante.

muestra de $\text{Nb}_{16}\text{W}_{18}\text{O}_{94}$ en HRTEM convencional. Difícilmente es posible ver la morfología de la muestra debido a que es una zona muy gruesa. La imagen 4b corresponde a la misma zona pero usando el detector anular. En este caso no sólo es posible ver la morfología del cristal, además se puede observar resolución de planos atómicos a la misma amplificación en que se tomó la imagen de HRTEM.

Las franjas brillantes mostradas en la figura 4b corresponden a la proyección de las columnas de átomos, aun cuando las condiciones de espesor y desenfoco no permiten observar ninguna información estructural en HRTEM. Aquí se aprecia claramente cómo la intensidad de cada columna de átomos es independiente una respecto de otra, de tal forma que es evidente que no existe efecto de interferencia entre las ondas de electrones dispersadas por cada columna.

Por otro lado, para que exista una adecuada integración de la intensidad en la imagen de HAADF, la muestra cristalina debe estar orientada en una dirección de gran simetría respecto del haz de electrones incidente. La figura 5a muestra una imagen de alta resolución obtenida usando el detector anular HAADF que corresponde al mismo óxido $\text{Nb}_{16}\text{W}_{18}\text{O}_{94}$, pero ahora observado en el eje de zona [001]. La figura 5b muestra la imagen procesada con la transformada inversa de Fourier, donde se en-

marca la celda unidad. El modelo de la celda unidad proyectada en la dirección [001] está representada en la figura 5c, en la que las esferas azules corresponden a los átomos de tungsteno (W), las verdes a los átomos de niobio (Nb) y las rojas a los de oxígeno. En estas imágenes es posible observar los beneficios potencia-

tras se tiñen con un agente cristalino como el tetróxido de osmio para aumentar el contraste, ya que por HRTEM convencional éste es mínimo, y evitar la degradación del material. Sin embargo, si se emplea el modo HAADF-STEM, estas muestras no necesitan ningún tipo de tratamiento auxiliar y, como es en modo

con una arcilla conocida como montmorillonita sódica.****

La figura 7a es una imagen de campo claro de la muestra del polímero modificado con arcilla. Puede observarse que esta imagen no revela ningún contraste significativo que nos indique dónde está la arcilla debido a que el contraste por difracción es mínimo; sin embargo, a la misma amplificación, la imagen obtenida con el detector anular HAADF (figura 7b) muestra claramente la presencia de la montmorillonita sódica. En esta imagen está claro que la arcilla forma una capa delgada que cubre las esferas de estireno de manera inhomogénea. Es posible observar la diferencia de contraste por número atómico entre las esferas de estireno y la arcilla sin necesidad

La materia suave, como los nanocompuestos basados en materiales poliméricos, forma materiales ligeros y casi siempre amorfos

les de la técnica de Contraste Z. Aquí es evidente la combinación entre la resolución espacial y la resolución química en la determinación estructural de materiales cristalinos. Por ejemplo, en la figura 5a se puede observar una simetría cuadrada que corresponde a la segregación de un estado de oxidación del Nb.

En la figura 6 se presenta una amplificación de la zona de óxido de niobio obtenida con el detector anular HAADF. Claramente se observa que la zona de simetría cuadrada posee un contraste menos brillante que la franja de flores pentagonales, en la que podemos suponer, sin hacer mayor análisis de la micrografía, que se encuentran los átomos de W en forma de óxido (WXOy) ($Z_{Nb} = 41$, $Z_W = 74$).

Materia suave

Hablemos ahora de las ventajas de usar el detector anular HAADF para el estudio de materia suave, como es el caso de los nanocompuestos basados en materiales poliméricos. Convencionalmente la preparación de estas muestras para su observación mediante microscopía electrónica de transmisión convencional requiere procesos complejos que aumenten el contraste del material al ser observados bajo el haz de electrones. Estos materiales son ligeros y generalmente amorfos, por lo que difractan muy poco, además de ser muy sensibles al haz debido a la densidad de corriente por unidad de área a que son sometidos. La preparación requiere de varios pasos: las mues-

barrido, el daño por radiación es mínimo. Para ejemplificar esto usaremos compuestos de estireno modificados

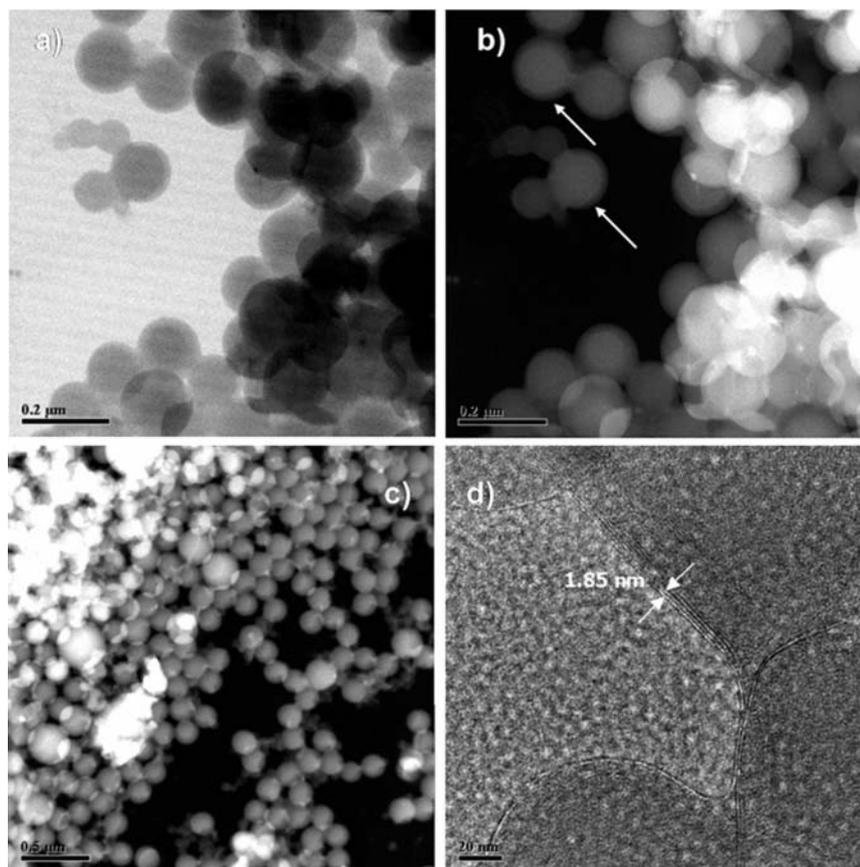


Figura 7. a) Imagen de campo claro de una muestra de esferas de estireno modificadas con montmorillonita sódica. No existe una diferencia de contraste que indique la presencia de la arcilla. b) Imagen obtenida con el detector anular HAADF de la misma zona a la misma amplificación. Las zonas brillantes corresponden a una película fina de arcilla, mientras que las esferas de estireno revelan un contraste más oscuro. c) Imagen de HAADF que muestra una vista general. d) Imagen de HRTEM en donde se observa resolución de red para la arcilla. La arcilla envuelve la superficie de las esferas de estireno. Esta imagen fue tomada en condiciones de mínima dosis.

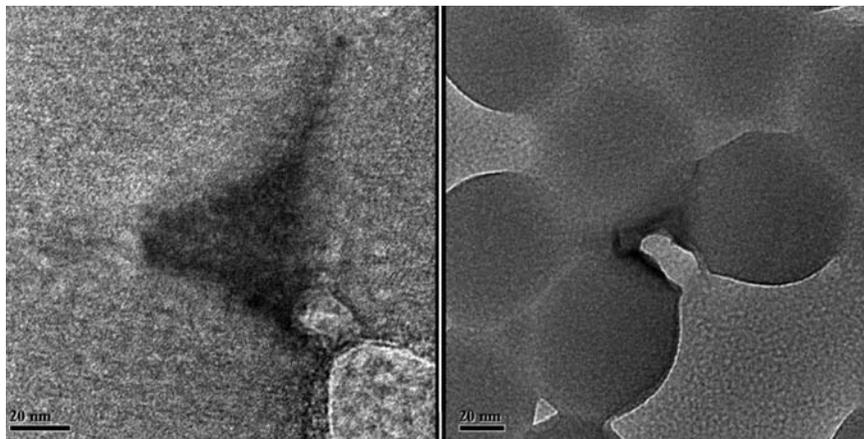


Figura 8. Imágenes de HRTEM convencional en la que se observa el daño por radiación.

de ningún proceso de tinción (las esferas sin arcilla están marcadas con flechas). Al usar procesos de mínima dosis a través de un arreglo óptico de aperturas, es posible obtener por HRTEM convencional algunas zonas que muestran la naturaleza cristalina de la montmorillonita

gación ha sintetizado nanotubos coaxiales binarios cuyas paredes son capas de MoS_2 intercaladas con placas de grafito, el molde usado es alúmina nanoporosa.¹⁵⁻¹⁶

La profundidad de campo es otra de las ventajas que ofrece la formación de

es inmediata. Interpretar una imagen de HRTEM y un patrón de difracción de electrones puede ser un proceso muy complicado; por ejemplo, podemos pensar que las “cinturas” en las paredes del nanotubo de la figura 9a son consecuencia de discontinuidades producidas por un esfuerzo mecánico generado durante el proceso de síntesis. La situación cambia cuando se obtiene una imagen del sistema con el detector anular HAADF. La figura 9c muestra el mismo nanotubo de la figura 9a. Como en este caso tenemos mayor profundidad de campo, por ser una imagen incoherente independiente de los cambios de foco de la lente objetiva, encontramos una imagen clara de un nanotubo “torcido” sobre su eje de crecimiento. La imagen en este caso tiene aspecto tridimensional y nos indica que el tubo es hueco. Aquí la interpretación es muy intuitiva y no requiere mayor interpretación.

Esta técnica es sumamente útil cuando

Una de las ventajas que ofrece la formación de imágenes incoherentes es la profundidad de campo, que permite determinar si un nanotubo es hueco o no y cómo crece

nitica sódica que se asocia a la superficie de algunas esferas de estireno (figura 7d). Precisamente en esta micrografía es evidente la ausencia de contraste por difracción en este tipo de materiales. Si ambos materiales fuesen amorfos, sería imposible saber si existe arcilla asociada a las esferas de estireno.

Por otro lado, el daño por radiación en este tipo de muestras se ejemplifica en la figura 8, que muestra que a los pocos minutos de observación en HRTEM convencional, el daño es considerable.

Nanotubos coaxiales de MoS_2 y carbono

Exponemos un último ejemplo para ilustrar la profundidad de campo en imágenes obtenidas con el detector anular HAADF. Nuestro grupo de investi-

imágenes incoherentes. En HRTEM convencional es imposible obtener una imagen tridimensional de los sistemas observados (figura 9a). Así, cuando se trabaja con nanotubos, la única forma de saber si son huecos o no es a través de la información que nos proporciona el patrón de difracción. Cuando un nanotubo es hueco, la reflexión correspondiente a las paredes del tubo —en el caso de nanotubos de MoS_2 y carbono es la reflexión (002)—, forma un par de pequeñas lunas perpendiculares al eje de crecimiento del tubo (figura 9b). En este caso particular, la reflexión se desdobra en tres líneas cuyo ángulo corresponde a 20° por tratarse de un tubo quirral o “torcido” respecto de su eje de crecimiento. Aun cuando HRTEM convencional y la difracción de electrones nos proporcionan esta información, su obtención no

se tienen sistemas de partículas dentro de una matriz nanoporosa de SiO_2 . En estos casos es posible determinar si las partículas están realmente dentro de los canales de la matriz o fuera de ella. Pueden hacerse proyecciones estereográficas con sólo realizar una sucesión de inclinaciones de la muestra,¹⁷ para conseguir una reconstrucción tridimensional del sistema.

Conclusiones

Como hemos observado, las imágenes incoherentes obtenidas con el detector anular HAADF proporcionan una herramienta complementaria importantísima en el estudio y caracterización de sistemas nanométricos. Además de proporcionar resolución atómica, se obtienen detalles de la composición química de la muestra incluso a nivel atómico. Es

imposible obtener esta información con las técnicas de HRTEM convencional. Además, las imágenes incoherentes nos brindan una interpretación más intuitiva y exacta de las posiciones atómicas del material.

Una conclusión importante de estos estudios es el hecho de que si, en 1873, Ernst Abbe hubiese desarrollado y aplicado los conceptos de formación de imágenes con haces dispersados incoherentemente, hubiera notado que la resolución depende del tamaño del haz. Esta omisión lo llevó a concluir de manera contundente que no existía mecanismo alguno para mejorar la resolución de un sistema óptico sino era mediante la disminución de la longitud de onda y la aberración esférica del sistema:

$$R = 0.61\lambda^{2/3}Cs^{1/4}$$

Basados en los conceptos de formación de imágenes usando ondas incohe-

rentes, durante las últimas tres décadas se ha desarrollado un campo tecnológico para generar haces de electrones cada vez más puntuales; sin embargo, la me-

Las imágenes incoherentes nos brindan información exacta sobre las posiciones atómicas de un material

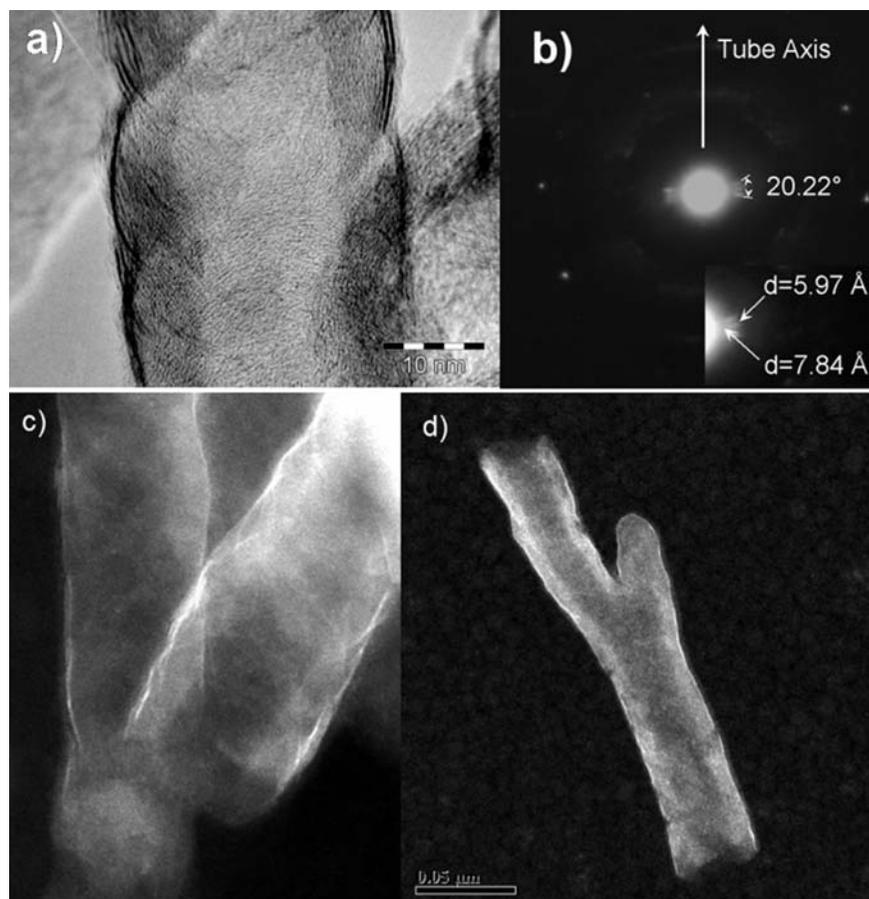
cánica cuántica pone un límite a estos desarrollos tecnológicos, ya que finalmente la formación de imágenes de resolución atómica usando ondas incoherentes también está limitada por la longitud de onda de los electrones a través del principio de incertidumbre y de los efectos de repulsión electrostática producidos por cargas del mismo tipo.

Los procesos ópticos involucrados en la microscopía electrónica de trans-

misión son por sí mismos un campo interesante de estudio. Varios grupos de investigación alrededor del mundo se dedican al estudio de la formación de

imágenes con electrones y esto ha permitido construir equipos muy complejos para la caracterización de nuevos materiales. El Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM cuenta con infraestructura que permite estudiar varios fenómenos físicos que van desde la holografía con electrones para materiales magnéticos hasta la formación de imágenes incoherentes por dispersión de Rutherford. Queda abierta la invitación para visitar estas instalaciones y contribuir en alguno de estos campos de estudio.

Figura 9. *a)* Nanotubo de MoS₂ con placas de grafito intercalado. Imagen obtenida en HRTEM. Puede interpretarse equivocadamente que las paredes presentan discontinuidades producidas por esfuerzo mecánico. *b)* Patrón de difracción de electrones del tubo. *c)* y *d)* Imágenes de HAADF. Se observa que las discontinuidades en los bordes del tubo se deben a "torsiones" del mismo respecto del eje de crecimiento. Se consigue una imagen tridimensional del nanotubo y se aprecia claramente que es hueco.



Notas

* Este efecto canal o túnel no tiene ninguna relación con el efecto túnel presente en un microscopio STM.

** El mapeo de intensidades en una imagen de HAADF depende también de la Dispersión Térmica Difusa (TDS) y no sólo del efecto *channeling*. El tratamiento matemático adecuado para la solución de estados de Bloch lo presenta el grupo de Pennycook.¹¹

*** La muestra fue sintetizada por el doctor Isaías Juárez y se encuentran todos los detalles en su tesis doctoral: I. Juárez, "Electrochemical intercalation

of Lithium into the solid solution $\text{Nb}_{8-n}\text{W}_{9+n}\text{O}_{47}$ ($1 \leq n \leq 6$), Tesis de maestría, Escuela de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León., 1999.

**** La muestra fue sintetizada por el profesor Carlos Guzmán de las Casas, de la Facultad de Química, UNAM.

Langmuir, **20** (2004) 214-218.

³ B.P. Zhang, N.T. Binh, K. Wakatsuki, Y. Segura, Y. Kashiwaba, K. Haga, "Synthesis and Optical Properties of Single Crystal ZnO", *Nanotechnology*, **15** (2004) S382-S388.

⁴ D.Yu, V. W. Yam, "Controlled Synthesis of Monodisperse Silver Nano-

823.

⁷ D.L. Klein, R. Roth, A.K.L. Lim, A.P. Alivisatos, P.L. McEuen, "A Single-Electron Transistor made from a Cadmium Selenide Nanocrystal", *Nature*, **389** (1997) 699-701.

⁸ J.R. McBride, T.C. Kippeny, S.J. Pennycook, S.J. Rosenthal, "Aberration-Corrected Z-Contrast Scanning Transmission Electron Microscopy of CdSe nanocrystals", *Nano Letters*, **4** (2004) 1279-1283.

⁹ S.J. Pennycook, D.E. Jesson, "High-Resolution Incoherent Imaging of Crystals. Physical", *Review Letters*, **64**: 8 (1990) 938-941.

¹⁰ Y. Peng, P.D. Nellist, S.J. Pennycook, "HAADF-STEM Imaging with Sub-ångstrom Probes: a full Bloch Wave Analysis", *J. Electron Microscopy*, **53** (2004) 257-266.

¹¹ F. Seitz, *The modern theory of Solids*. Dover publications, Nueva York, 1987.

¹² Born y Wolf, *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*, Cambridge University Press, Londres, 1999.

¹³ D. García Gutiérrez, C. Gutiérrez Wing, M. Miki Yoshida, M.J. Yacamán, "HAADF Study of Au-Pt Core-shell Bimetallic Nanoparticles", *Appl. Phys. A*, **79** (2004) 481-487.

¹⁴ P. Santiago, J.A. Ascencio, D. Mendoza, M. Pérez-Álvarez, A. Espinosa, C. Reza-San Germán, P. Schabes, G.A. Camacho-Bragado, M. José Yacamán, "Synthesis and Structural Determination of Twisted MoS_2 Nanotubes", *Appl. Phys. A*, **78**: 4 (2004), 513-518.

¹⁵ C. Reza-San Germán, Santiago P., J.A. Ascencio, U. Pal, L. Rendón, M. Pérez-Álvarez, D. Mendoza, "Synthesis of MoS_2 and Carbon Binary Phase Nanotubes: A Coaxial System, en proceso.

¹⁶ P.A. Midgley, M. Weyland, "3D Electron Microscopy in the Physical Sciences: The Development of Z-Contrast and EFTEM Tomography. *Ultramicroscopy*, **96** (3-4) (2003), 413-131.

Un campo de estudio interesante es el de los procesos ópticos relacionados con la microscopía electrónica de transmisión

Bibliografía

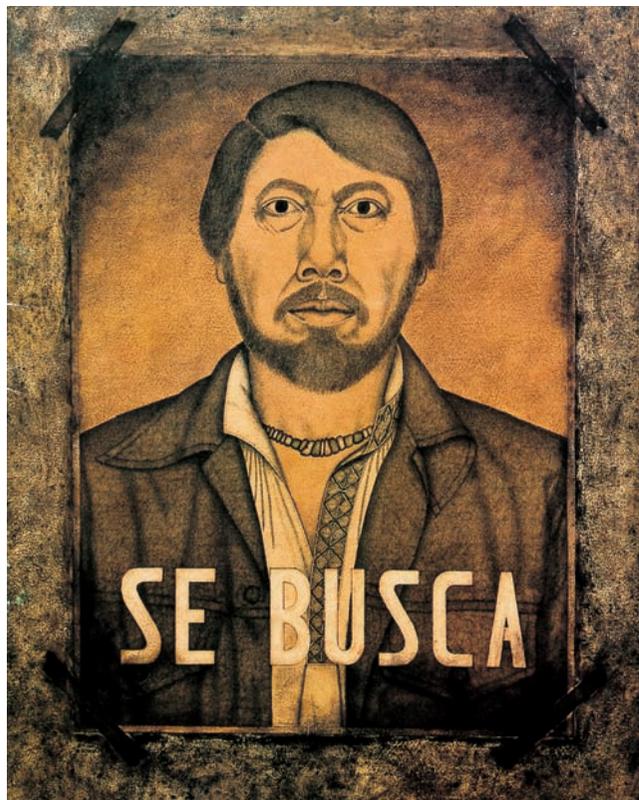
¹ D. Xu, X. Shi, G. Guo, L. Gui, Y. Tang, "Electrochemical Preparation of CdSe Nanoeire Arrays" *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 5061-5063.

² Z. Liu, Z. Hu, J. Liang, S. Li, Y. Yang, S. Peng, Y. Qian, "Size-controlled Synthesis and Growth Mechanism of Monodisperse Tellurium Nanorods by Surfactant-Assisted Method",

cubes in water", *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 13200-13201.

⁵ D. Cao, S.H. Bergens, "Pt-Ru Adatom Nanoparticles as Anode Catalysts for Direct Methanol Full Cells", *J. Power Sources*, **134** (2004) 170-180.

⁶ L.F. Dong, Z.L. Cui, Z.K. Zhang, "Gas Sensing Properties of Nano-ZnO Prepared by Arc Plasma Method", *Nanostruct. Mater.*, **8** (1997) 815-



En busca de identidad.
Nahum B. Zenil,
1989-1991. Políptico
(8 piezas) técnica
mixta sobre papel
(52x40 cm).

La tecnología láser en la limpieza de obras de arte

Doris Morejón Nellar

Resumen

La limpieza de objetos de valor histórico ha sido siempre un tema de gran preocupación para los conservadores, ya que los métodos utilizados generalmente provocan daños irreversibles en las piezas. En el presente trabajo se describe una nueva técnica de limpieza que utiliza láser y se ofrece un enfoque diferente para el problema de la conservación. Se exponen las ventajas de la técnica, entre las que resaltan la selectividad y el control del proceso, y por último se explican algunos efectos colaterales que se observan durante la limpieza de las superficies metálicas.

Introducción

Actualmente, en el campo de la investigación científica y tecno-

lógica relacionada con la preservación del patrimonio cultural, muchos esfuerzos han sido encaminados en búsqueda de nuevas metodologías de limpieza que permitan la preservación de las obras de arte mediante la aplicación de técnicas no destructivas. Así surge el láser, como una nueva herramienta para la conservación de obras de arte,¹ sobresaliendo entre las técnicas tradicionales de restauración debido a las ventajas que presenta.²

El láser

La radiación láser es intensa y monocromática, y es emitida en un haz altamente colimado. Esta naturaleza monocromática permite que el haz láser pueda interactuar fuertemente con algunos materiales y más débilmente con otros, lo que resalta su carácter selectivo, mientras que su alta direccionalidad permi-



Tulipanes, naranjas y ciruelas. Sylvia Ordoñez, 2001. Óleo sobre tela (80 x 100 cm).

Tabla 1. Ventajas del láser en la limpieza de obras de arte

NO CONTACTO: como la energía es entregada como luz, bajo condiciones adecuadas hay un contacto mecánico despreciable con el objeto, lo que permite trabajar en superficies extremadamente frágiles.

SELECTIVIDAD: la radiación láser es esencialmente monocromática. Al escoger una longitud de onda que sea muy absorbida por la suciedad, pero muy débilmente por el sustrato, es posible limpiar un objeto de modo selectivo. En efecto, el haz del láser es capaz de discriminar entre la suciedad y el objeto.

ACCIÓN LOCALIZADA: el láser limpia solamente donde se focaliza.

CONTROL INMEDIATO: la acción del láser se detiene instantáneamente una vez que el conservador apaga el láser, para terminar el proceso de limpieza.

RETROALIMENTACIÓN INMEDIATA: el hecho de que el conservador pueda monitorear la superficie continuamente durante la limpieza, permite tomar decisiones tempranas a lo largo del proceso, evitando daños irreversibles en el objeto.

MÍNIMO DAÑO AMBIENTAL: la limpieza láser no genera grandes cantidades de material. El material extraído es solamente el removido desde el objeto.

te guiar el haz exactamente hacia el objetivo deseado, con lo que se logra una limpieza localizada y controlada sobre la superficie del objeto.²

El daño sobre una pieza artística es, generalmente, el resultado directo de la inhabilidad del medio de limpieza utilizado; por esta razón, se ha dedicado mucho esfuerzo al estudio de los mecanismos involucrados en el proceso de limpieza con láser.³ En dependencia de los parámetros del láser tales como: longitud de onda, energía y duración del

pulso, así como de las propiedades ópticas, térmicas y mecánicas de los materiales que constituyen los contaminantes y el sustrato, están los mecanismos por medio de los cuales ocurre el proceso de limpieza. No obstante, la limpieza asistida por láser se ha revelado como un método versátil que, dependiendo de las propiedades físicas de los contaminantes, permite acentuar uno o varios de estos mecanismos a través de la selección de los parámetros involucrados y/o del ambiente de procesamiento (gases reac-

tivos o inertes, líquidos), por lo que se obtienen resultados positivos en la limpieza de una gran variedad de combinaciones de láser–contaminante–sustrato.²

La técnica láser aplicada a la conservación de obras de arte

La utilización del láser en el campo de la conservación artística data de principios de los años setenta, cuando un grupo de investigadores de la Universidad de California llevó a cabo un estudio en Venecia sobre el uso de hologramas en obras de arte.⁴ Un láser pulsado de rubí fue utilizado *in situ* para hacer un archivo holográfico de una escultura veneciana en pésimo estado de conservación; esto demostró la posibilidad de archivar obras de arte en tres dimensiones. La colaboración entre los científicos y los conservadores llevó a descubrir que un pulso del láser de rubí servía también para remover incrustaciones negras de la superficie del mármol, sin aparentes alteraciones de la superficie, incluso después de una exposición repetida de pulsos en el lugar donde estaba la incrustación.

En la actualidad, la técnica láser se aplica a una amplia gama de materiales, entre los que podemos citar mármol y piedra caliza —para quitar las incrustaciones causadas por la contaminación ambiental—, textiles —para eliminar

Tabla 2. Tipos de láseres más usados en limpieza

Tipo de láser	Longitud de onda de emisión (nm)	Región del espectro donde se emiten	Materiales en los que se aplican
Rubí	347 694	ultravioleta rojo	mármol eliminación de hongos
CO ₂	9,000-11,000	infrarrojo	metales
Nd:YAG	266,355 532	ultravioleta verde	piedra mármol
Excímeros	1,064 152,351	infrarrojo ultravioleta	metales papel pintura mural pintura de caballete superficies policromadas



Figura 1. Limpieza de piedra.

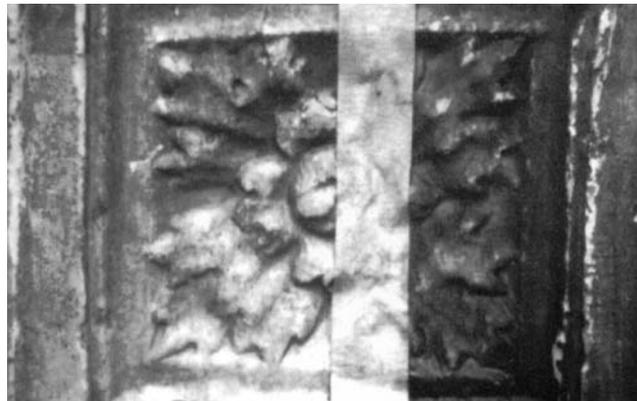


Figura 2. Limpieza de mármol.

manchas en hilos de plata o restos de pintura—, cuero —para quitar hongos—, piezas de alfarería —para remover depósitos calcáreos—, vidrio —para remover las incrustaciones—, bronce, hierro y aluminio —para eliminar la corrosión—, pintura de caballete —para quitar el graffiti o el barniz envejecido—, concreto —para remover la cal muerta— y papel —para quitar los hongos—, entre otros.⁵

Tipos de láseres para la restauración

La elección de un láser para una aplicación particular está determinada por varios factores, entre los que pueden citarse: *a)* Potencia de la radiación: debe ser suficiente para vaporizar materiales sólidos. *b)* Duración del pulso: se emplean de preferencia láseres que emitan pulsos cortos, con lo que disminuye la influencia térmica. *c)* Longitud de onda: los láseres emiten luz a una longitud de onda característica; esta luz puede emitirse en la parte ultravioleta, visible o infrarroja del espectro electromagnético y puede ser como un haz continuo o un pulso; en la mayoría de las aplicaciones es preferible utilizar longitudes de onda cortas, que se absorben en la capa superficial, aunque también es necesario tener en cuenta la selectividad de la absorción respecto de la longitud de onda para diferentes materiales. Un láser ideal debe permitir la selección de la longitud de onda que se desea emplear. *d)* Dimensiones y peso: los láseres utili-

zados son grandes y pesados, lo que dificulta la limpieza de objetos que no pueden ser trasladados desde su lugar de origen. *e)* Costos: por ahora, el láser compite de manera ventajosa únicamente cuando se realiza la limpieza de

Mecanismos presentes en la limpieza de superficies con láser

La limpieza con láser utiliza la naturaleza versátil, controlada, selectiva y ambientalmente favorable de los sistemas

La limpieza láser se lleva a cabo en textiles, papel, mármol, piedra caliza, metales y cuero, entre otros

obras de gran valor, que tengan un área limitada o sean tan delicadas que no puedan limpiarse con otras técnicas.

láser para lograr un resultado óptimo. Los mecanismos físicos del proceso de limpieza con láser están relacionados

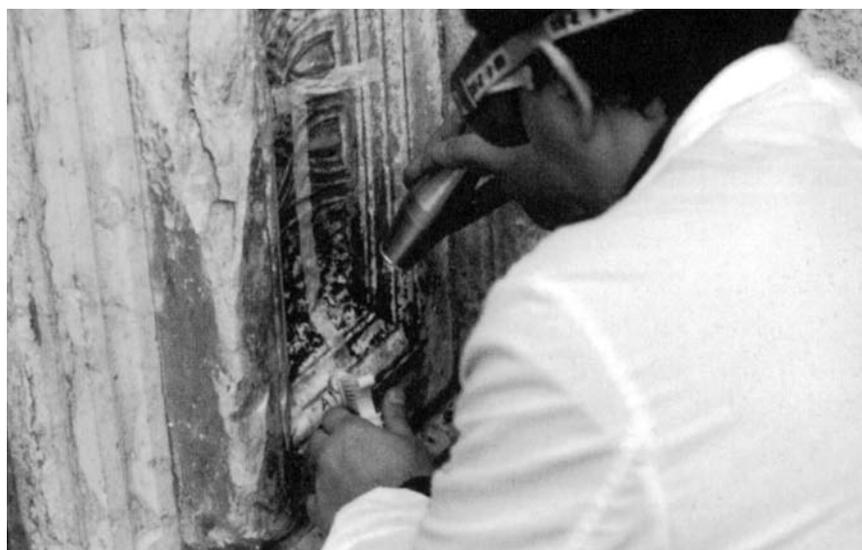


Figura 3. Aplicación del láser para la limpieza de mármol.



Figura 4. Limpieza láser de bronce. Esta figura corresponde a un fragmento de la Puerta del Paraíso, realizada por Lorenzo Ghiberti para el baptisterio de Florencia, en la que los especialistas del Istituto di Fisica Applicata Nello Carrara (IFAC Ex IEQ) sede Elettronica Quantistica, en Florencia, Italia, demostraron la efectividad del láser en la limpieza de piezas de bronce dorado.

con los parámetros del mismo (densidad de energía, duración del pulso, longitud de onda), los cuales han sido trata-

ciones; más probable en el caso de utilizar el láser en régimen de generación libre (aproximadamente 1 ms). *b*) Foto y termodescomposición de la capa contaminante, que es probable si se utiliza tanto el láser en régimen de generación libre como en régimen de pulsos cortos (Q-Switch) (aproximadamente 35 ns). *c*) Separación de la capa contaminante como resultado de las tensiones que origina la acción térmica del láser. *d*) Ablación, que es la expulsión del material de la superficie de un sólido como resultado de la irradiación láser, es más probable en el caso de utilizar el láser en régimen de pulsos cortos conocido como Q-Switch.

Aplicación de agua en la superficie del objeto

La eficiencia de la limpieza —velocidad y grado de limpieza— a veces puede incrementarse mediante la aplicación de una fina capa de agua, de alrededor de 1 mm de espesor, en la superficie de la suciedad inmediatamente antes de la

tencia debido a la sensibilidad de la obra a la radiación láser.

Una vez que se aplica la capa de agua en la superficie, la irradiación láser induce la evaporación explosiva de esta capa y origina una fuerza capaz de vencer la adhesión entre las partículas de suciedad y el sustrato, lo que provoca la expulsión de las mismas; es decir, la capa de suciedad absorbe energía del pulso láser y ocurre un sobrecalentamiento de la interfase suciedad / agua, lo que provoca la formación de vapor y la rápida expansión del mismo. Las fuerzas generadas sobre y dentro de la capa de suciedad durante estos procesos son suficientes para desprender el material de la superficie. A este tipo de limpieza se le llama limpieza láser húmeda.²

Limpieza de superficies metálicas con láser

La limpieza de superficies metálicas con láser, como técnica de restauración artística, fue reportada por primera vez por Asmus y sus colaboradores.⁴ En aquel trabajo los autores reportaron la limpieza del daño causado por la corrosión a la estatua de aluminio de Eros, en Liver-

La velocidad y el grado de limpieza se pueden incrementar, en algunos casos, con una capa de agua en la superficie del objeto

dos en trabajos anteriores y en la actualidad siguen siendo objeto de estudio.² Los mecanismos más importantes son: *a*) Evaporación selectiva de las incrusta-

irradiación láser.² Este método es particularmente importante cuando la suciedad está muy adherida a la superficie o cuando no se puede utilizar mayor po-

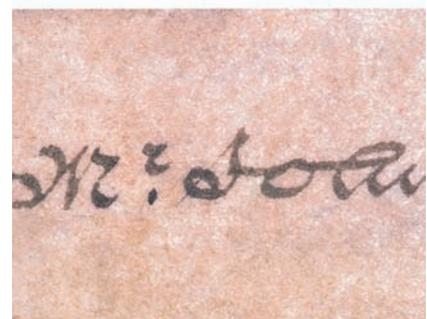
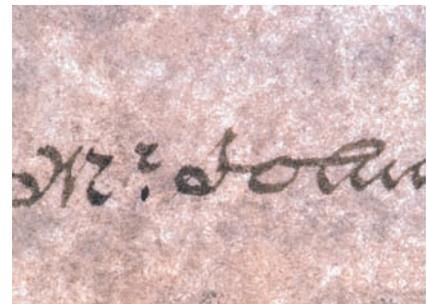


Figura 5. Eliminación de hongos en el papel.

pool, una réplica de la obra de arte original de Alfred Gilbert, que se encuentra actualmente en la cima de la fuente en Piccadilly Circus. La degradación severa de la superficie de la estatua, caracterizada por una alta porosidad, sugirió intentar las operaciones de limpieza con un láser Nd:YAG, en régimen de Q-Switch, equipado con un brazo articulado para la salida de la luz láser. El procedimiento tuvo un resultado positivo e indicó que el proceso de limpieza fue químicamente selectivo y de alta precisión, al permitir la preservación de los detalles delicados de la superficie.²

Las superficies metálicas con el tiempo suelen contaminarse debido a la corrosión y la oxidación y también como resultado de la formación de incrustaciones, como sucede por ejemplo con las piezas que han permanecido largo tiempo en el fondo del mar o en ambientes costeros.

Como los metales son materiales que reflejan la luz, se considera que, en general, son buenos candidatos para someterse a una limpieza con láser. Esto es válido sobre todo para láseres infrarrojos, como el Nd:YAG o el de CO₂, cuya



Figura 6. Limpieza de un panel de madera.

de conservación del Museo y Galería Nacional de Merseyside y el departamento de física de la Universidad de Loughborough, en Inglaterra, publicaron estudios sobre el efecto de la radiación láser sobre superficies metálicas.⁷

Por otra parte, hay reportes de inves-

en la interacción láser-metal e indican que el uso del láser en la limpieza debe ser cuidadosamente evaluado en cada caso particular.

Un campo específico dentro de los materiales metálicos en el que la técnica láser ha desempeñado un papel impor-

La limpieza de piezas metálicas ha sido exitosa, pero se han reportado algunos efectos secundarios, como cambios de color y cambios en la composición química de los productos de la corrosión

longitud de onda se refleja en las superficies metálicas; sin embargo, son pocos los reportes conocidos de limpieza láser de obras artísticas de metal.^{2,5,6}

En 1991 un grupo de investigadores de la Universidad de Northwest, en China, describieron experimentos con un láser de rubí en régimen de Q-Switch en artefactos de bronce corroídos. Sus resultados demostraron que los pulsos largos del láser son más propensos a inducir la fusión de la superficie cuando se irradian objetos metálicos, por lo que son preferibles los pulsos cortos (en el rango de los ns).

Más recientemente, el departamen-

tigaciones sistemáticas de los procesos de limpieza de metales con láser TEA CO₂ en muestras de plomo, hierro, acero, cobre, latón y bronce, que demuestran la efectividad en la remoción de los productos de corrosión y las pinturas y manchas de naturaleza orgánica, sin causar daños al sustrato metálico. La respuesta a la limpieza de incrustaciones inorgánicas, así como de otros muchos tipos de alteraciones y productos de corrosión de metales, puede ser muy variable, ya que depende de las características químicas y físicas del metal y sus alteraciones.⁵ Estas investigaciones demostraron la complejidad del fenómeno

tante es en la limpieza de piezas arqueológicas,⁶ entre las que podemos citar objetos de bronce, plata, hierro y plomo.

Hasta los años noventa, la limpieza de obras de arte metálicas con láser fue menos investigada, debido a los complejos procedimientos que conlleva su estudio. A partir de entonces se han publicado varios trabajos sobre limpieza láser en metal, que indican que en algunos casos, a pesar de la remoción efectiva de la capa de contaminante, la radiación láser provoca algunos efectos colaterales, tales como cambio de color y cambio en la composición química de algunos productos de corrosión.

Cambios químicos y físicos inducidos por radiación láser

La efectividad de láseres de Nd:YAG para remover la suciedad y las pátinas no deseadas ha sido reportada en trabajos de conservación-restauración.⁸ Sin embargo, la interacción de la luz láser con diferentes tipos de materiales puede causar cambios químicos y cristalográficos que llegan a desestabilizar o desfigurar visualmente el objeto.

Es muy importante señalar que las características de alta precisión y selectividad de la ablación láser son estrictamente verdaderas sólo dentro de un rango dado de valores de los principales parámetros de interacción: energía de pulso, duración de pulso y área de incidencia, a fin de obtener una superficie libre de daños. Varios fenómenos pueden afectar la calidad de la limpieza láser, tales como fundido, modificación de la textura de la superficie y cambio de color.⁹

La interacción del láser con algunos sustratos puede causar cambios visuales en el objeto artístico

La literatura también reporta las consideraciones de una remoción efectiva de la incrustación, junto con la ausencia de daños en el sustrato.² Sin embargo, zonas amarillentas u oscuras en las áreas tratadas con láser en piezas de piedra y mármol han provocado un gran

número de preguntas y en muchos casos se desconoce su origen. El fenómeno del cambio de color fue observado por primera vez en obras de arte policromadas,¹⁰ en las que algunos pigmentos se tornaban oscuros bajo la irradiación láser. Este efecto de oscurecimiento se encontró más tarde en otros tipos de sustrato y particularmente en metales,^{5,11} en los que se observa un oscurecimiento debido al cambio de color de algunos productos de corrosión presentes en las piezas.

Conclusiones

Con el desarrollo de las investigaciones en diferentes sustratos llegaremos a un análisis profundo de la limpieza con láser que nos permitirá validar esta técnica para integrarla a los métodos convencionales de limpieza o para sustituirlos, con énfasis especial en el estado de conservación de piezas arqueológicas. Se espera que las mejoras tecnológicas aplicadas al

en algunos sustratos, así como el mecanismo de interacción láser-materia. —

Bibliografía

- ¹ S. Watelet, C. Chevillot, G. Andreu, C. Aballea, R. Lambert, M-E. Meyohas, "Museums and cleaning laser: towards a methodology?", *Proceedings Laser in the conservation of artworks*, **17** (2001).
- ² M. Cooper, *Laser cleaning in conservation: An introduction*. Butterworth-Heinemann, 1998.
- ³ K.J. Watkins, J.H. Larson, D.C. Emony y W.M. Steen, "Laser cleaning in art restoration: A review", *Proc NATO ASI laser Processing: Surface Treatment and Film Deposition*, Sesimbra, Portugal, **47** (1994).
- ⁴ J.F. Asmus, G. Guattari, L. Lazzarini, et al., "Holography in the conservation of statuary", *Studies in Conservation*, **18** (1973) 49.
- ⁵ S. Siano, R. Salimbeni, "The Gate of Paradise: physical optimization of the laser cleaning approach", *Studies in Conservation*, **46** (2001) 269.
- ⁶ S. Siano, R. Pini, S. Salimbeni, "Coated bronze cleaning by Nd:YAG lasers", *Laser Technique and Systems in Art Conservation*, Ed. R. Salimbeni, SPIE, **4402**, Bellingham, WA (2001) 42.
- ⁷ R. Pini, S. Siano, R. Salimbeni, M. Pasquinucci, M. Miccio, "Test of laser cleaning on archeological metal artifacts", *Journal of Cultural Heritage, LACONA III*, **1** (2000) S129.
- ⁸ R. Salimbeni, R. Pini, S. Siano, "A variable pulse radiation Q-Switched using Nd:YAG laser system for conservation", *Proceedings Laser in the Conservation of Artworks*, **41** (2001).
- ⁹ M. Abraham, S. Scheerer, O. Madden, F. Adar, "Laser-induced chemical changes in art materials", *Proceedings of SPIE*, **4402** (2001) 68.
- ¹⁰ M. Chappé, J. Hildenhagen, K. Dickmann, "Laser irradiation of medieval pigments at IR, VIS, and UV wavelengths", *Proceedings, Laser in the Conservation of Artworks* (2001) 143.
- ¹¹ J. Delivré, "Laser cleaning: is there laser aesthetics?", *Proceedings, Laser in the Conservation of Artworks* (2001) 307.



Figura 7. Limpieza de un daguerrotipo del siglo XIX (antes y después de la limpieza).