

MATERIALES avanzados

Instituto de Investigaciones en Materiales ■ UNAM

Año 3 ■ Núm. 4 ■ febrero 2005

ISSN 1665-7071



Películas delgadas de compuestos aislantes de silicio preparadas mediante plasmas ■ Cerámicos de litio, una fuente importante de producción de energía ■ Catalizadores tipo arcillas pilareadas ■ Los nanomateriales y sus aplicaciones ■ La calota de San Rafael de los Milagros ■ Tecnología para la selección y evaluación de nuevos materiales ■ Los materiales y su biocompatibilidad: hidroxiapatita

Presentación

Y así, poco a poco hemos llegado al cuarto número de la revista. Por aquí pasaron los materiales aromáticos, las espumas de mar, los cúmulos de aluminio, los materiales izquierdos, los superconductores, las zeolitas que hierven y los materiales con memoria. Los polímeros desfilaron moviéndose bajo la influencia de la luz. Las proteínas y los implantes se acompañaron en el viaje. También aparecieron los materiales bajo altas presiones, el rocío pirolítico para fabricar películas delgadas y las zeolitas naturales para limpiar el ambiente.

En este número los autores nos vuelven a sorprender. Tenemos materiales biocompatibles, muy importantes cuando se requieren piezas en contacto directo con el cuerpo humano. La Benemérita Universidad Autónoma de Puebla nos envía las arcillas pilareadas. Los materiales para la construcción vienen desde la Facultad de Arquitectura de la UNAM. El Instituto Nacional de Antropología e Historia tiene el gusto de presentarnos “La calota de San Rafael”. Los nanomateriales llegan desde la UAM-Iztapalapa. Las películas delgadas y las cerámicas de litio son cortesía del Instituto de Investigaciones en Materiales. Así, la variedad de temas se impone y cada artículo en su estilo nos presenta temas muy interesantes y de gran actualidad.

Como en los números anteriores, los artículos contienen diversas obras de artistas plásticos mexicanos. Con esto, **MATERIALES avanZados** no es sólo un puente entre los investigadores y el público lector, también es un espacio de interacción interesante entre el arte y la ciencia. Esperamos que disfruten este nuevo número, tanto por la ciencia como por el arte que la acompaña.

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.

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 habituales a los temas de investigación.

La revista se publica en español, cada seis meses.

Elaboración de los textos

Se consideran dos tipos de secciones:

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

b) Artículos largos, con un máximo de 20,000 caracteres (contando espacios) que aparecerán en 10 páginas de la revista.

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

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

Entrega del texto

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

En el texto se especificará el lugar donde deberán incluirse las figuras.

La lista de los pies de figura se hará al final del texto.

Las figuras se incluirán en un archivo separado en formato word para PC.

Los textos se mandarán a la siguiente dirección electrónica:

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:

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

Información adicional:

Ana Martínez Vázquez

Editora responsable de **MATERIALES avanZados**

Instituto de Investigaciones en Materiales, Ciudad Universitaria, UNAM.

04510, México, D.F. México.

Tel. + 52 (55) 5622 4596

martina@chip.iimatercu.unam.mx



Nuestra portada: *Mandarina, caracol y escarabajo*.
Luis García Guerrero, 1980. Óleo sobre tela
(41 x 27.5 cm).



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

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 Litho Offset Andina, S.A. de C.V. Laguna de Términos 11, Col. Anáhuac, 11320 México, D.F. Impresa en febrero de 2005.

Agradecemos a la Galería de Arte Mexicano y a los artistas plásticos cuyas obras se reproducen en estas páginas su valiosa colaboración.

Impreso en México

MATERIALES avanzados

Contenido

Presentación	1
Instrucciones para los autores	2
Noticias	4
Películas delgadas de compuestos aislantes de silicio preparadas mediante plasmas	7
Juan Carlos Alonso Huitrón	
Cerámicos de litio, una fuente importante de producción de energía	13
Heriberto Pfeiffer Perea	
Catalizadores tipo arcillas pilareadas	19
Geolar Fetter y Pedro Salas Castillo	
Los nanomateriales y sus aplicaciones	25
Juan Méndez Vivar	
La calota de San Rafael de los Milagros	31
Ilán Leboeiro, Carmen Pijoan y Josefina Mansilla	
Tecnología para la selección y evaluación de nuevos materiales	39
Silverio Hernández Moreno	
Los materiales y su biocompatibilidad: hidroxiapatita	43
Alfredo Amor Márquez	

NOTICIAS

Nanotubos en implantes

Los nanotubos de carbono parecen tener una infinidad de aplicaciones. La última idea consiste en utilizarlos para fabricar implantes para el cerebro, con el fin de reparar áreas dañadas. Los nanotubos tienen propiedades eléctricas únicas, lo que se traduce en que fácilmente pueden transferir estímulos eléctricos a las células nerviosas. Las investigaciones indican también que los nanotubos estimulan el crecimiento de las neuronas, lo que ayuda a regenerar el sistema nervioso en las regiones dañadas. *Nanotechnology*, **15** (2004) 4.



Enzimas para eliminar venenos

La idea es que las bacterias venenosas que aparecen en los alimentos exploten y para lograrlo se utilizan sustancias encontradas en los virus. Estos agentes podrían representar una alternativa al tratamiento con antibióticos en algunos padecimientos. Los virus que infectan las bacterias producen enzimas llamadas lisinas, que pueden utilizarse selectivamente contra las bacterias que causan la muerte por envenenamiento en la comida. *Chemistry World*, febrero, 2004.



Nuevos diodos

Los nuevos diodos son reutilizables. Están formados por capas que se mantienen unidas gracias a las fuerzas de van der Waals; estas fuerzas son lo suficientemente débiles como para permitir que las capas se quiten y se reutilicen. Actualmente un grupo de investigación desarrolla diferentes tipos de dispositivos que operan con voltajes bajos para incrementar la eficiencia luminosa y la estabilidad operativa. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **101** (2004) 429.

Proteínas como materiales terapéuticos

Algunos desórdenes genéticos, como la hemofilia, pueden tratarse con trans-



plantes de proteínas. Desafortunadamente, el sistema inmunológico suele actuar contra los tratamientos que involucran transplantes. Esta nueva técnica puede eliminar estos problemas. Probadada en perros con exitosos resultados, la técnica consiste en utilizar proteínas que contengan manosa-6-fosfato en la sección que se une a los carbohidratos, lo que asegura que las proteínas se introducirán rápidamente en las células del cuerpo. Una vez dentro de la célula, el sistema inmune no las rechaza. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **101** (2004) 829.

Polímeros superfotosensibles

Estos nuevos fotopolímeros son cincuenta veces más fotosensibles que los anteriores. La idea es utilizar la descomposición autocatalítica. Este concepto es similar al que se utiliza en la fotografía con los haluros de plata. La extraordinariamente alta fotosensibilidad de los haluros de plata proviene del proceso autocatalítico, que se traduce en la reducción del haluro de plata. Con esta idea, se desarrollaron moléculas que liberan aminas que participan en la descomposición autocatalítica, lo cual aumenta la fotosensibilidad cincuenta veces. *J. Mater. Chem.*, 2004 (DOI:10.1039/b311358b).

Sangre de dragón

Los orígenes históricos de la sangre de dragón, una resina de color rojo profundo que se obtiene de la planta *Dracaena*, pueden utilizarse ahora para identificar resinas de origen desconocido. Esta resina ha sido utilizada en el arte y los productos farmacéuticos desde la época de los romanos, y debe su color a la presencia de dracorubin y dracorhodin. Las fuentes naturales son el árbol *Dracaena cinnabari*, que se encuentra en la isla de Socotra, en Yemen. Dado el gran valor de estas sustancias, en la época medieval y durante el Renacimiento se utilizaron sustitutos que provenían del Mediterráneo. Para las personas que realizan la



restauración de las obras de arte es de suma importancia conocer los pigmentos que se utilizaron, también es importante para los arqueólogos interesados en trazar las rutas históricas de estos compuestos, porque dan ideas sobre el movimiento de las sociedades. Ahora es posible identificar los pigmentos utilizando espectroscopia Raman, porque se tienen catalogadas las características espectrales de estas sustancias. La espectroscopia Raman tiene la ventaja de no dañar el material. Con esto se sabe cuando la sangre de dragón es realmente auténtica. *Analyst*, 2004, (DOI:10.1039/b311072a).

Espuma de carbono

Material atractivo y con propiedades únicas resulta la espuma de carbón. Con él se pueden construir hornos que además de realizar la función normal, servirían como termos porque las paredes hechas con este material son aislantes. Es mil veces más fuerte que la espuma normal. Es tan recio que 2.5 centímetros cuadrados de espuma negra pueden soportar el peso de un automóvil de tamaño regular. *Read Specialty Chemicals E-zine*, 1 (2003).

Acero inoxidable

El acero inoxidable es quizá uno de los materiales metálicos más utilizados en la tecnología moderna. En ocasiones el desarrollo de un país se ha cuantificado tanto por producción de acero como por su uso. En el futuro cercano su utilización podrá incrementarse nuevamente, porque se acaba de desarrollar un proceso metalúrgico por medio del cual es posible producir una forma amorfa. Esta nueva forma no cristalina, vítrea, se produjo en los laboratorios nacionales de Oak Ridge en Estados Unidos y consiste en añadir al acero pequeñas cantidades del elemento ytrio. Al añadir este elemento al acero inoxidable, cuando se encuentra a altas temperaturas y en estado líquido, se inhibe la cristalización. El nuevo acero inoxidable amorfo presenta otras propiedades muy interesantes; por ejemplo, es del doble de dureza que el acero ultra duro convencional y además es menos denso; eso no es todo, también se ha encontrado que a temperatura ambiente es un sistema paramagnético, que al ser enfriado a temperaturas criogénicas adquiere características ferromagnéticas. Lu ZP, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **92** (2004) 245503.



Nanotubos de agua

Como es bien conocido, al enrollar una capa de grafito, conocida como grafeno,



se logra formar un nanotubo de carbono. Este puede presentar diversas propiedades físicas que abarcan desde el comportamiento metálico, de semiconductor, hasta el de un líquido de Luttinger. Los cambios en las propiedades anteriores se deben única y exclusivamente a la forma en que se enrolla la lámina de grafeno y a su diámetro. Técnicamente se puede decir que las características físicas de los nanotubos son enteramente dependientes de su vector quiral, ya que es el que define la forma del nanotubo. Se cree que las características, propiedades y posibilidad de usos de estas nanoestructuras son ilimitadas. Podrán construirse nanotransistores y rectificadores, en muchas ocasiones con sólo doblarlos o hacerles un nudo. Recientemente se les ha encontrado otra aplicación, también muy interesante: resulta que si se inyecta agua en el interior de un nanotubo delgado, se formará un hilo, también muy delgado, con estructura de agua cuasi-unidimensional. Esta nueva forma de hilos moleculares de agua presenta características extraordinarias; los estudios teóricos de dinámica molecular prueban que los hilos de agua se entrelazan, si se congelan, algunos de estos hilos podrían seguir siendo líquidos, deslizándose por el hilo congelado y con un punto de congelación por debajo del punto de congelación del agua. Kolesnikov AI, et al. *Phys. Rev Lett.*, **93** (2004) 035503.

Científicos a toda prueba

Por D. Mendoza, IIM, UNAM.

El quehacer científico se considera como un proceso lógico cuyo objetivo final es buscar la verdad; se supone también que, en el caso esporádico de que pudiera existir alguna conducta deshonesta, la misma maquinaria científica posee mecanismos de autocorrección que preservarían toda la estructura.

En *Betrayers of the Truth* nos muestran otra cara del quehacer científico, preocupante, pues los casos de falsificación y manipulación de datos, plagio o prácticas aberrantes son más comunes de lo que se podría pensar. Estas prácticas van desde quitar algunos datos o no reportar todos los experimentos cuando no encuadran dentro de un marco teórico preestablecido, hasta francamente inventar resultados inexistentes. Las motivaciones detrás de estas acciones pueden ser desde el deseo de adquirir fama entre la comunidad, hasta hacer méritos para conseguir fondos con objeto de mantener proyectos de investigación.

Lo más alarmante que nos muestra *Betrayers of the Truth* es que estas prácticas no sólo son actuales, sino que aparecen a lo largo de la historia de la ciencia e involucran a científicos famosos. Se cuenta, por ejemplo, que Galileo y Newton exageraron ciertos datos para darle mayor fuerza a sus resultados; que los detractores de Mendel dicen que los resultados estadísticos de sus experimentos sobre las leyes de la herencia son demasiado buenos para ser ciertos, o que los historiadores de la ciencia encontraron, en la bitácora de laboratorio de Millikan, que éste había eliminado deliberadamente ciertos datos para darle fuerza a la teoría de



que la unidad elemental de la carga eléctrica era la del electrón.

Betrayers of the Truth presenta resultados muy preocupantes para la comunidad científica: en la práctica sólo un número muy reducido de científicos realmente contribuye al conocimiento y al avance científico, la mayoría publica trabajos con un impacto mínimo o nulo en el conocimiento; así se concluye que si se redujera el número de científicos, el progreso del conocimiento científico no se vería notablemente afectado. También se exponen procedimientos de cómo hacer menos y que parezca más: en lugar de publicar un manuscrito extenso y exhaustivo con los resultados de cierta investigación, muchos científicos prefieren dividirlos en varios textos parciales y cortos, o hacer convenios comprometedores entre muchos coautores para aumentar el número de publicaciones.

Un capítulo particularmente interesante trata sobre un personaje que conoce las entrañas del sistema, este individuo no poseía un título universitario pero se introdujo en varias instituciones de investigación en medicina y se dice que llegó a plagiar muchos trabajos, incluso tomaba artículos ya publicados en revistas científicas oscuras, a los que sólo cambiaba el nombre de los autores y sus instituciones colocando los propios; llegó a acumular hasta sesenta artículos en su historial académico.

En fin, si bien *Betrayers of the Truth* fue publicado en 1982, su contenido es actual; basta recordar el caso reciente de Schön, el joven científico estrella de Bell Labs, que falsificó e inventó muchos resultados y ahora su propia universidad le ha retirado el título, o peor aún, ¿encontraríamos algo si miráramos a nuestro alrededor?

William Broad y Nicholas Wade, *Betrayers of the Truth, Fraud and Deceit in the Halls of Science*, Simon & Schuster, Nueva York, 1982.



Películas delgadas de compuestos aislantes de silicio preparadas mediante plasmas

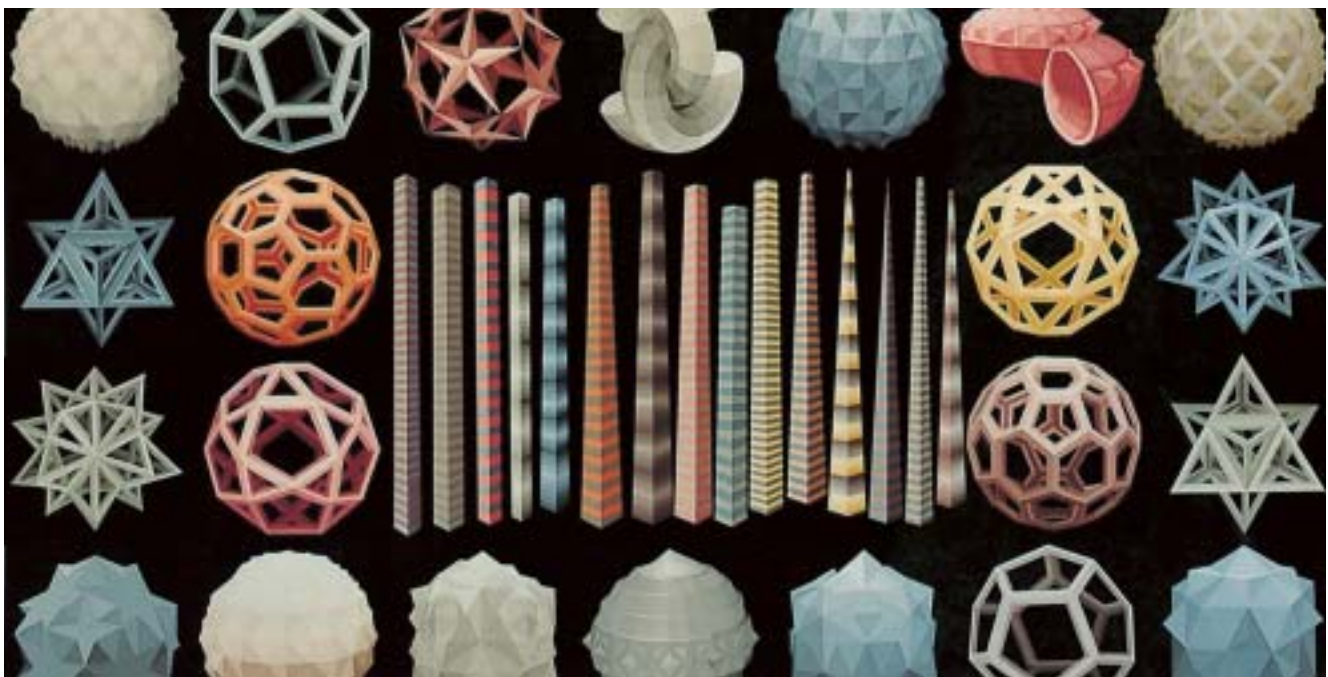
Juan Carlos Alonso Huitrón, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Introducción

Aunque nunca los vemos directamente, el silicio y sus compuestos aislantes son los materiales electrónicos más utilizados en nuestra sociedad: 95 por ciento de todos los circuitos integrados microelectrónicos, con los que se fabrican computadoras, calculadoras, teléfonos celulares, lap-tops, relojes, televisores de control remoto, reproductores de discos compactos, cámaras digitales y cámaras de videograbación, entre otros artículos, se hacen con silicio monocristalino (c-Si) y películas delgadas (de espesores < 100 nm) de dióxido de silicio y nitruro de silicio de alta calidad dieléctrica.^{1,2} También la mayoría de las celdas solares, que cada día son más importantes para satisfacer la demanda creciente de energía en todo el mundo, se fabrican con silicio en sus distintas modalidades: amorfo hidro-

genado (a-Si:H), policristalino (poly-Si), microcristalino (μ c-Si) y nanocristalino (nc-Si). El silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) tiene también aplicaciones importantes en tambores para fotocopadoras, sensores lineales de imágenes para máquinas de facsímil y matrices de transistores en película delgada (TFTs, del inglés, *thin film transistors*) (figura 1) para activar despliegues visuales de cristal líquido en pantallas planas.³ En estas tecnologías las películas delgadas de nitruro y dióxido de silicio se utilizan para producir aislamiento eléctrico, recubrimientos para pasivar y proteger la superficie de las celdas y como recubrimientos antirreflejantes.

El lugar que ocupa el silicio en la industria electrónica no sólo se debe a su abundancia en la naturaleza (es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre, en arena, síli-



Las ideas nocivas. Pedro Friedeberg, 1988. Acrílico sobre madera (117 x 78 cm). Detalle.

ce, etcétera), a sus propiedades electrónicas y a aspectos ecológicos (es un material inocuo), sino también a las excelentes propiedades de aislamiento eléctrico de sus compuestos aislantes, tales como el óxido de silicio y el nitruro de silicio, que son los que en última instancia han hecho posible la fabricación de los dispositivos electrónicos más importantes en las tecnologías mencionadas. Las capas de óxido y nitruro de silicio también se utilizan ampliamente en la tecnología de otros semiconductores como el arseniuro de galio (GaAs).

Las películas de dióxido y nitruro de silicio de más alta calidad generalmente se preparan a temperaturas muy altas; sin embargo, las tendencias en la industria de circuitos integrados hacia la miniaturización y densificación (integración de circuitos a ultra gran escala) y la importancia que ha cobrado la industria del silicio amorfo hidrogenado han hecho necesario reducir considerablemente sus temperaturas de preparación. De las técnicas estudiadas para la preparación de estas películas a bajas temperaturas, las de depósito de vapor químico asistido por plasma (PECVD, del inglés *plasma enhanced chemical vapor deposition*), por su versatilidad y su alta compatibilidad con la industria de circuitos integrados, y la del a-Si:H son las más utilizadas.¹⁻³

Estructura y propiedades del óxido de silicio y el nitruro de silicio de mejor calidad

El óxido de silicio de mejor calidad dieléctrica se obtiene calentando una oblea (disco muy delgado) de silicio monocristalino a temperaturas de 1,000 a 1,200 °C, en una atmósfera oxidante (O_2 o H_2O). Este óxido térmico tiene estructura amorfa y composición estequiométrica, SiO_2 . La unidad estructural de este material consta de un átomo de silicio en el centro de un tetraedro regular, unido a cuatro átomos de oxígeno dispuestos en sus vértices (figura 2a). Cada átomo de oxígeno se une o se comparte con el silicio de un tetraedro contiguo, formando así la red tridimensional (figura 2b). A cada silicio le co-

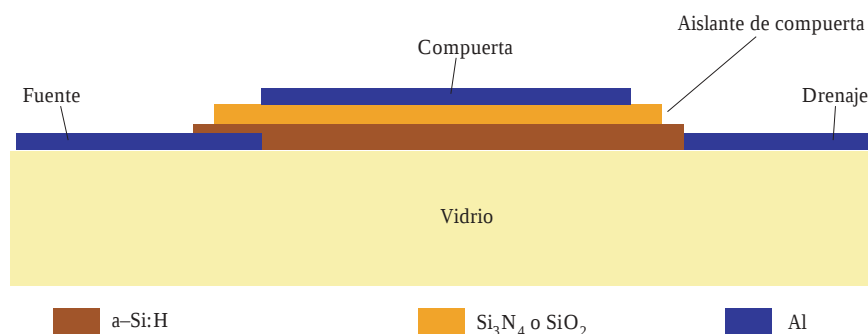


Figura 1. Diagrama en corte transversal de un transistor de película delgada de a-Si:H. En este aislante de compuerta se utiliza una capa delgada de nitruro u óxido de silicio depositada a una temperatura baja (≤ 250 °C).

rresponden 4/2 átomos de oxígeno, dando lugar a la composición $SiO_{4/2}$. Cada enlace Si-O es parcialmente covalente (48.6 por ciento) y parcialmente iónico (51.4 por ciento).

La elevada energía (375 KJ/mol) y la corta longitud (0.16 nm) del enlace Si-O explica la alta resistividad eléctrica ($\sim 10^{16} \Omega \text{ cm}$), la brecha de energías prohibidas ($\sim 9 \text{ eV}$) y el campo de ruptura dieléctrica (10^7 V/cm) del SiO_2 . La elevada energía de amarre de sus electrones da lugar a un grado de polarización muy bajo, por lo cual su constante

dieléctrica (3.9) y su índice de refracción (1.46) tienen también un valor muy bajo. Vale la pena enfatizar que ningún otro óxido semiconductor se compara en calidad dieléctrica con el SiO_2 . Por ejemplo, las características de aislamiento eléctrico del óxido de germanio (GeO_2) son muy pobres, además de que éste se disuelve en agua. La oxidación de arseniuro de galio (GaAs) tampoco produce un buen óxido debido a que un elemento se oxida mucho más fácilmente que el otro, lo que produce la segregación de una fase metálica.

En el proceso de oxidación térmica del silicio, el oxígeno se difunde a través de la capa de dióxido de silicio que va formando, de manera que la interfase Si- SiO_2 queda embebida en el silicio original. Esto da lugar a que la interfase quede limpia de contaminantes, ya que éstos se quedan sobre la superficie de la capa de SiO_2 que se forma. Debido a que la mayoría de los átomos de Si de la interfaz satisfacen su ambiente de coordinación (cada Si queda enlazado con otros cuatro átomos de Si y/o O), la interfase Si- SiO_2 queda también con muy pocos estados de energía electrónicamente activos que permitan la recombinación de electrones y huecos (enlaces sueltos).

Las películas delgadas de nitruro de silicio de más alta calidad se obtienen calentando silicio a 1,000 o 1,300 °C, en una atmósfera de N_2 o de NH_3 . Mediante este proceso de nitruración se

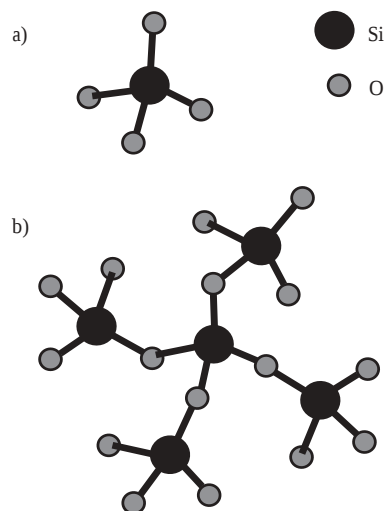


Figura 2. a) Tetraedro SiO_4 , b) unión de tetraedros para formar la estructura del SiO_2 ideal. Cada átomo de oxígeno debe quedar enlazado con dos átomos de silicio.

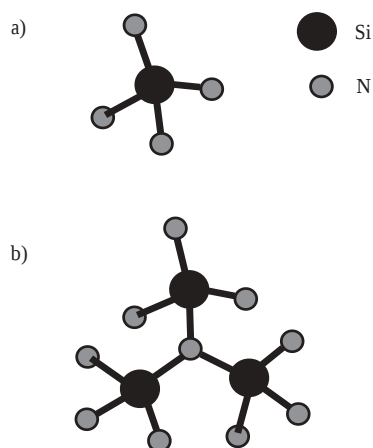


Figura 3. a) Tetraedro SiN_4 , b) unión de tetraedros para formar la estructura del Si_3N_4 ideal. Cada átomo de nitrógeno debe quedar enlazado con tres átomos de silicio.

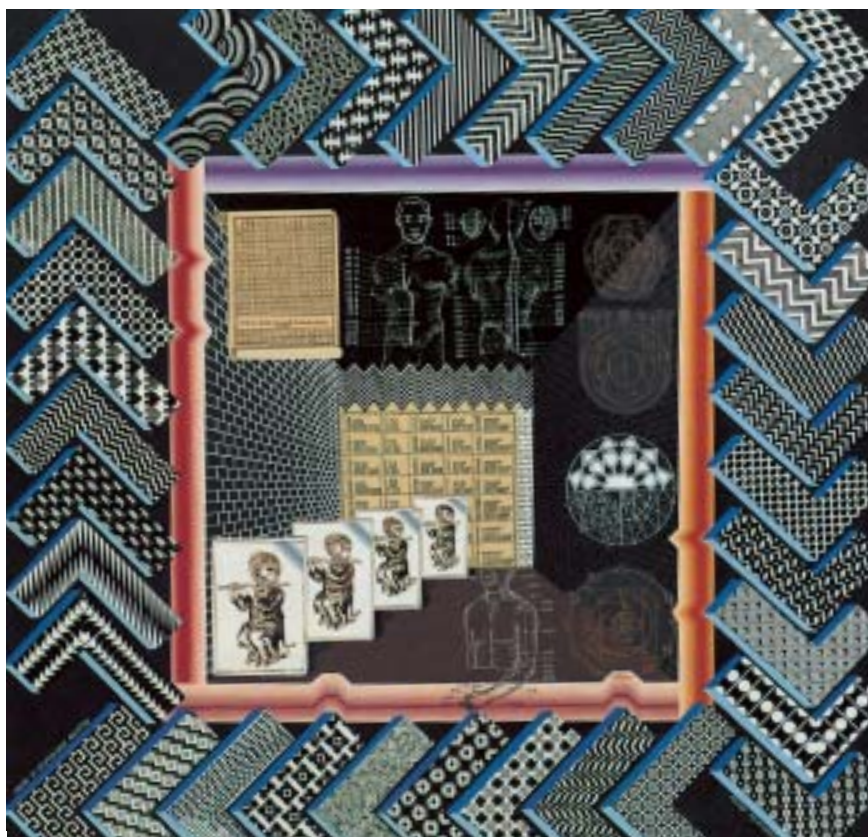
crecen películas con una composición estequiométrica, Si_3N_4 . La unidad estructural del Si_3N_4 consiste también de un átomo de silicio en el centro de un tetraedro, unido a los cuatro átomos de nitrógeno en los vértices (figura 3a). En el nitruro, cada átomo de nitrógeno se comparte con tres tetraedros (figura 3b). Así, a cada átomo de silicio le corresponden 4/3 de átomos de nitrógeno, lo que da origen a la composición estequiométrica del $\text{SiN}_{4/3}$ o Si_3N_4 . Dada la energía (335 KJ/mol), longitud (0.187 nm) y el grado de ionicidad (30.2 por ciento iónico) del enlace Si–N, la energía de amarre de los electrones de valencia en el Si_3N_4 es menor que en el SiO_2 térmico. Esto explica porqué la brecha de energías prohibidas del Si_3N_4 (5 eV) es menor que la del SiO_2 , al igual que su resistividad eléctrica ($\sim 10^{14} \Omega \text{ cm}$) y su campo de ruptura dieléctrica [(0.5–1.0) $\times 10^7 \text{ V/cm}$] y también porqué su constante dieléctrica (7.5) y su índice de refracción (2.05) tienen un valor mayor. A pesar de esto, una ventaja del Si_3N_4 es que su estructura es más cerrada y su densidad (3.1 g/cm³) es mayor que la del SiO_2 (2.2 g/cm³). Esto hace que las películas de Si_3N_4 sean más adecuadas que las de SiO_2 para aplicaciones tales como capas de pasivación y/o mascarillas para hacer difusión, oxidación e implantación selectiva.^{1,2}

Películas delgadas de SiO_2 y Si_3N_4 preparadas mediante CVD térmico

El depósito de películas delgadas de SiO_2 o Si_3N_4 mediante el método CVD se hace a partir de la descomposición térmica (700–1,000 °C) de gases o vapores precursores de silicio y de oxígeno o nitrógeno, según sea el caso, dentro de una cámara de vacío en donde se coloca el sustrato. La disociación de los gases genera radicales químicamente activos que, bajo las condiciones adecuadas, reaccionan entre sí preferentemente sobre la superficie del sustrato y forman una película. Existe una gran variedad de gases o vapores precursores de silicio, como silano (SiH_4), diclorosilano (SiCl_2H_2), triclorosilano (SiCl_3H), tetracloruro de silicio (SiCl_4) y tetrafluoruro de silicio (SiF_4), que se obtienen como productos colaterales de los procesos industriales de obtención y purificación de silicio.^{1,2} De estos precurso-

res, el SiH_4 es el que más se usa porque es el que requiere menor temperatura para su descomposición. Como precursor de oxígeno se usa oxígeno molecular (O_2) u óxido nitroso (N_2O), y de nitrógeno, amoníaco (NH_3) y nitrógeno (N_2). Las propiedades de las películas de SiO_2 o Si_3N_4 depositadas por CVD térmico además de depender del tipo y geometría del reactor, dependen de diversas variables como temperatura de sustrato, presión de depósito y razones de flujos de gases.

En general, la calidad de las películas de SiO_2 o Si_3N_4 hechas por CVD a temperaturas de sustrato elevadas se asemeja mucho a la de las mismas películas hechas por oxidación o nitruración del silicio. Sin embargo, la mayor demanda en las tecnologías modernas es reducir al mínimo posible las temperaturas de preparación para evitar la degradación de los materiales subyacentes (por interdifusión o pérdida de impurezas, oxidación, etcétera).



Acupuntura musical, Pedro Friedeberg, 1989. Técnica mixta sobre madera (75 x 75 cm).

Películas delgadas de SiO_2 y Si_3N_4 preparadas mediante PECVD

En las técnicas PECVD, en lugar de calentar la mezcla de gases precursores para descomponer térmicamente las moléculas, como en el caso del CVD térmico, se aplica un voltaje alterno (generalmente con frecuencias de radio de 13.56 MHz), para generar una descarga eléctrica o plasma (cuarto estado de la materia), en el cual las moléculas se disocian por el impacto de los electrones. Debido a su menor masa, los electrones adquieren energías cinéticas mucho mayores que los iones o átomos neutros que componen el plasma y transfieren muy poca energía cinética (térmica) al gas y a las paredes del reactor. Esta característica le da el nombre de plasma frío o fuera de equilibrio y es la que permite que la disociación de los gases y el depósito de la película ocurran a temperaturas de sustrato muy bajas e incluso a temperatura ambiente. Las propiedades y calidad dieléctrica de las películas de dióxido de silicio y nitruro de silicio depositadas por PECVD, además de depender del tipo de gases precursores, dependen de la presión, potencia del plasma, razones de flujos de gases precursores así como de la temperatura del sustrato.

Los procesos PECVD más comunes para la preparación a bajas temperaturas de películas delgadas de óxido de silicio

y nitruro de silicio utilizan SiH_4 . El uso de este precursor origina que las películas tengan un alto contenido de hidrógeno (hasta 20 por ciento) formando enlaces Si-H, Si-OH y N-H, que aumenta conforme la temperatura de sustrato disminuye: la incorporación de H constituye un grave problema debido a que deteriora las propiedades dieléctricas de las películas. Los principales problemas con la incorporación de hidrógeno son los siguientes: a) inestabilidad química,

el hidrógeno actúa como enlace terminal con el Si y por lo tanto separa unidades tetraédricas (abre la estructura del material). También se puede originar un aumento en el índice de refracción y constante dieléctrica de estos materiales debido a que la polarizabilidad electrónica aumenta como resultado de que los enlaces Si-H y Si-OH son más polarizables que los enlaces Si-O y Si-N.

Debido a la incorporación del hidrógeno en las películas de dióxido de sili-

Las propiedades de las películas de dióxido de silicio dependen, entre otras variables, de los gases precursores.

eléctrica y térmica de las películas debido a que el hidrógeno queda débilmente enlazado y fácilmente puede migrar dentro del material e incluso salir de éste, dejando enlaces sueltos que pueden actuar como estados electrónicamente activos para la conducción o bien generar la formación de nuevos enlaces (oxidación, hidrolización, etcétera) que dan lugar a cambios estructurales y de composición, b) los enlaces con el hidrógeno inhiben *a priori* la formación de enlaces Si-N y/o Si-O, lo que produce cambios importantes en la composición de las películas depositadas y c) reducción en la densidad de las películas debido a que

cio y nitruro depositadas por plasma a partir de SiH_4 y a que su composición difiere de la estequiométrica, éstas se denotan más bien como

$\text{SiO}_x\text{:H}$ ($x = 0-2$) y $\text{SiN}_y\text{:H}$ ($y = 0-2$)

Con el propósito de reducir el problema de la incorporación de hidrógeno en estas películas, se han planteado desde hace años varias estrategias y líneas de investigación que se pueden dividir a *grosso modo* en las siguientes:³ a) uso del método convencional PECVD directo con acoplamiento capacitivo y reactor de placas planas paralelas, en combinación con materiales fuente de silicio que no contengan o que contengan menos hidrógeno, como SiF_4 , SiCl_4 , SiCl_2H_2 o SiCl_3H , b) uso de SiH_4 y procesos PECVD modificados, como PECVD activado con un plasma remoto (RPECVD) (figura 4) o con plasmas de alta densidad acoplados de manera inductiva (ICP-CVD) o producidos por resonancia de ciclotrón de electrones (ECR-PECVD), c) uso de SiH_4 altamente diluido en helio (He) y procesos PECVD en su versión tradicional o en versiones modificadas, d) uso de compuestos halogenuros de silicio (SiF_4 , SiCl_4 , SiCl_2H_2 , SiCl_3H) y procesos PECVD en versiones modificadas, e)

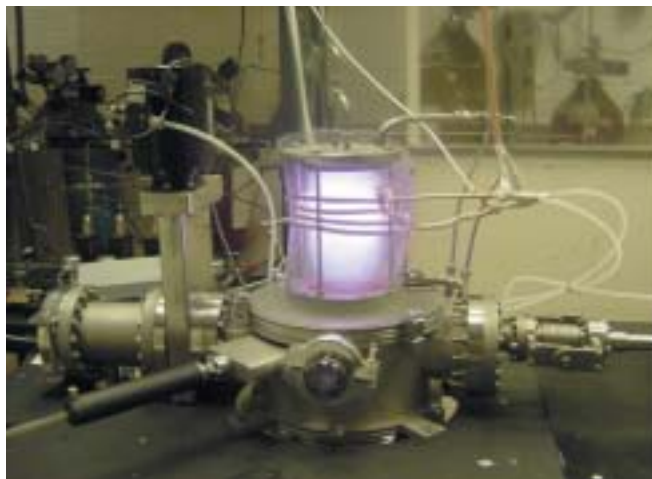


Figura 4. Fotografía de una parte de un sistema RPECVD que se encuentra en los laboratorios del IIM-UNAM y que se usa para la preparación de compuestos aislantes de silicio. En la parte superior de la cámara de reacción se aprecia el plasma que activa el depósito.

para el caso específico del nitruro de silicio también se han usado procesos PECVD tradicional o modificados y SiH_4 en combinación con fuentes de nitrógeno que no contengan hidrógeno, como el NF_3 .

La estrategia de usar técnicas PECVD y RPECVD y halogenuros de silicio como el SiF_4 o el SiCl_4 como precursores de silicio —que se inició desde hace dos décadas (1984) en la universidad de Kyoto para el depósito de capas delgadas de nitruro de silicio y unos años después (1989) en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM para el depósito de capas delgadas de dióxido de silicio—, ha demostrado ser una de las más efectivas para eliminar por completo la incorporación de hidrógeno.³⁻⁶

Particularmente, el depósito de películas delgadas de nitruro o de óxido de silicio a partir de SiF_4 da como resultado películas que en lugar de contener hidrógeno contienen enlaces Si-F, por lo cual se llaman y denotan, respectivamente, nitruro de silicio fluorado ($\text{SiN}_x\text{:F}$) y óxido de silicio fluorado ($\text{SiO}_y\text{:F}$). Debido a que los enlaces Si-F (582 kJ/mol) son mucho más fuertes y estables que los de enlaces Si-H (323 kJ/mol), las películas fluoradas son, en principio, más estables y de mejor calidad dieléctrica que las hidrogenadas. Las



Pronósticos digestivos, Pedro Friedeberg, 1989. Técnica mixta sobre madera (75 x 75 cm).

refracción y la constante dieléctrica de estos materiales, en comparación con los materiales sin flúor. Este efecto generó desde hace algunos años un auge explosivo en el uso del SiF_4 y las técni-

incorporación de flúor es excesiva, los materiales se vuelven altamente hidrofílicos y se hidrolizan (absorben humedad del ambiente y reaccionan con ésta) lo cual deteriora su estabilidad y calidad

La incorporación de flúor reduce mucho el índice de refracción.

investigaciones realizadas sobre las propiedades dieléctricas de estos materiales en función del contenido de flúor han demostrado que cuando el contenido de flúor en las películas de ($\text{SiN}_x\text{:F}$) y ($\text{SiO}_y\text{:F}$) es mínimo, su estabilidad y calidad dieléctrica es muy superior a las de ($\text{SiN}_x\text{:H}$) y ($\text{SiO}_y\text{:H}$) con un contenido similar de hidrógeno, y es cercana a la de los materiales preparados por CVD térmico.^{4,5}

Los estudios realizados sobre las propiedades eléctricas y ópticas de las películas fluoradas han demostrado también que la incorporación de flúor reduce considerablemente el índice de

cas PECVD para la preparación de películas delgadas de dióxido de silicio con un alto contenido de flúor, denotadas como SiOF , con el propósito de producir capas delgadas de baja constante dieléctrica para producir el aislamiento intermetálico de las líneas de interconexión en circuitos integrados de ultra alta velocidad.⁶

A pesar de la creciente importancia del uso del SiF_4 para la preparación por plasma de capas delgadas de ($\text{SiN}_x\text{:F}$), ($\text{SiO}_y\text{:F}$) y SiOF , existen problemas relacionados con su uso que han frenado esta estrategia y que deben ser resueltos. Uno de ellos se refiere a que cuando la

dieléctrica.⁴⁻⁶ La incorporación excesiva de flúor en estos materiales también origina que las películas tengan una composición rica en silicio, que hace que sus propiedades eléctricas se asemejen más a las de un semiconductor (Si) que a las de un dieléctrico. Otro problema limitante del uso del SiF_4 es que por lo general tiene tasas de depósito relativamente bajas.^{4,5}

En el caso de películas delgadas de nitruro o de óxido de silicio depositadas por PECVD a partir de SiCl_4 , generalmente se obtienen películas que en lugar de contener hidrógeno contienen cloro y que cuando este contenido es

bajo tienen una buena estabilidad y calidad dieléctrica.⁴ El uso del SiCl_4 también tiene la ventaja de que se pueden lograr tasas de depósito relativamente altas, comparadas con las que permite el SiF_4 .⁴ Sin embargo, debido a que el enlace Si-Cl (391 KJ/mol) es menos fuerte que el enlace Si-F, aun para concentraciones relativamente bajas de cloro incorporado, las películas se pueden hidrolizar fácilmente.

Estos problemas han generado el desarrollo de investigación experimental y estudios teóricos más detallados sobre la estructura y propiedades de los materiales fluorados y clorados, y sobre la manera de variar de manera controlada el contenido de flúor o cloro en las películas. En la actualidad, en muchos centros y laboratorios de investigación de universidades e industrias de todo el mundo, incluyendo el IIM de la UNAM, se realizan investigaciones en varias direcciones con el propósito de producir películas delgadas de dióxido de silicio, nitruro de silicio, oxinitruro de silicio (SiO_xN_y) y óxido de silicio fluorado que satisfagan los requerimientos de la industria electrónica y de semiconductores.

Cabe señalar que, recientemente, los compuestos aislantes de silicio en película delgada y particularmente el nitruro de silicio han suscitado un gran interés por las potenciales ventajas que tiene su aplicación como matriz aislante o semiconductora para alojar nanocúmulos de silicio y otros elementos que permitan la fabricación de dispositivos electroluminiscentes basados en el silicio.⁷⁻⁹

El estudio de las propiedades dieléctricas y de conducción eléctrica a través de películas delgadas de nitruro de silicio y dióxido de silicio depositadas por PECVD es importante también desde el punto de vista básico, ya que permite aplicar y extender la teoría de bandas de energía y de algunos efectos cuánticos, eléctricos y térmicos, para entender con mayor profundidad los mecanismos de transporte de carga y propiedades ópticas en materiales aislantes con un número apreciable de defectos estructurales causados por los “enlaces sueltos” o

las impurezas que quedan incorporadas en estos materiales. —

Bibliografía

- ¹ S.M. Sze, *Semiconductor Devices, Physics and Technology*, segunda edición, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1985.
- ² S.M. Sze, *VLSI technology*, segunda edición, Mc Graw-Hill International, Nueva York, 1988.
- ³ G. Bruno, P. Capezzuto, A. Madan, (comps.), *Plasma Deposition of Amorphous Silicon Based Materials*, Academic Press, Boston, 1995
- ⁴ J.C. Alonso, E. Pichardo, L. Rodríguez-Fernández, J.C. Cheang-Wong, A. Ortiz, “Fluorinated-Chlorinated SiO_2 films prepared at low temperature by remote plasma enhanced chemical vapor deposition using mixtures of SiF_4 and SiCl_4 ”, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19** (2001) 507.
- ⁵ J. Fandiño, A. Ortiz, L. Rodríguez-Fernández, J.C. Alonso, “Composition, structural, and electrical proper-

ties of fluorinated silicon-nitride films grown by remote plasma enhanced chemical-vapor deposition from SiF_4/NH_3 mixtures”, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **23** (2004) 570.

⁶ J.C. Alonso, X.M. Díaz-Bucio, E. Pichardo, L. Rodríguez-Fernández, A. Ortiz, “On the contributions of the electronic polarizability and porosity to the reduction of the refractive index of SiOF films deposited by RPECVD”, *Thin Solid Films*, 2005 (en prensa).

⁷ N.M. Park, T.S. Kim, S.J. Park, “Band gap engineering of amorphous silicon quantum dots for light-emitting diodes”, *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001) 2575.

⁸ M. Park, S.H. Choi y S.J. Park, “Electron charging and discharging in amorphous quantum dots embedded in silicon nitride”, *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002) 1092.

⁹ Z. Pei, H.L. Hwang, “Formation of silicon nano-dots in luminescent silicon nitride”, *Appl. Surf. Sci.*, **212/213** (2003) 760.



Serenata engordante, Pedro Friedeberg, 1988. Técnica mixta sobre madera (75 x 75 cm).

Cerámicos de litio, una fuente importante de producción de energía

Heriberto Pfeiffer Perea,* Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

En los próximos años se requerirá en el mundo una mayor cantidad de energía ambientalmente limpia y con un costo reducido. Además, en pocos años las fuentes tradicionales de energía, como el petróleo, se volverán cada vez más caras y escasas; por lo tanto, será necesario que las nuevas tecnologías se vuelvan más accesibles y tengan costos razonables.

Los cerámicos de litio se utilizan en diferentes campos de la ciencia; sin embargo, dos de los principales campos de investigación de estos materiales están íntimamente relacionados con la producción de energía. Por un lado, algunos cerámicos de litio, como el cobaltato de litio (LiCoO_2) y el manganato de litio (LiMn_2O_4), se emplean como cátodos en la fabricación de baterías de litio. Por el contrario, otros cerámicos de litio, tales como el óxido de litio (Li_2O), el aluminato de litio (LiAlO_2),

los silicatos de litio (Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4 y $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) y los zirconatos de litio (Li_2ZrO_3 y Li_8ZrO_6), se han propuesto como posibles materiales generadores de tritio para el funcionamiento de los reactores de fusión nuclear. A continuación se presenta una breve descripción de estos dos campos de aplicación para los cerámicos de litio.

Baterías de litio

Actualmente, las baterías de litio son uno de los componentes clave para aparatos como los teléfonos celulares, las cámaras de foto y video, las computadoras portátiles y otros equipos de telecomunicación. Una de las ventajas de este tipo de baterías es que son más ligeras y de menor tamaño, en comparación con otras baterías (figura 1). La investigación en el estudio de las



Mujer y florero. Joy Laville, 2002. Óleo sobre tela (140 x 119 cm). Detalle.

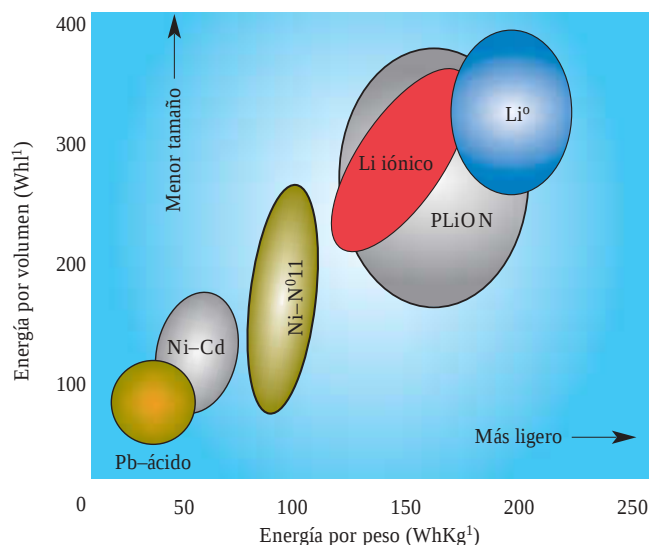


Figura 1. Comparación de los diferentes tipos de baterías en función de la densidad de energía por volumen y por peso.¹

baterías de litio está fundamentada en el hecho de que el litio es el metal más electropositivo (-3.04 V vs electrodo estándar de hidrógeno), además de ser el metal más ligero, 6.94 gr/mol. La combinación de estas dos características favorece el estudio de las baterías de litio, que presentan una capacidad específica teórica de 3860 Ah/Kg, en comparación con los 820 y 260 Ah/Kg de las baterías de zinc y plomo. Sin embargo, el potencial estándar de reducción de litio es menor a -3.0 V, por lo que el metal es termodinámicamente inestable en disolventes protónicos, como el agua. Por lo tanto, las baterías de litio deben de poseer electrolitos no acuosos o sólidos.

En los últimos veinte o veinticinco años se ha reportado gran cantidad de estudios sobre las baterías de litio primarias y secundarias. Las baterías primarias son aquellas que no se pueden recargar y las baterías secundarias son aquellas que sí son recargables. En la figura 2 se presenta un esquema general de una batería de litio. El principio general del funcionamiento de las baterías de litio está basado en la difusión de los átomos de litio, del ánodo al cátodo. Para que esto se pueda realizar, el electrolito debe presentar buenas propiedades como conductor iónico, pero no debe de conducir los electrones; en otras palabras, debe de ser un mal conductor

electrónico, por lo tanto, los electrones se moverán a través de la conexión establecida, produciéndose la electricidad.

Los primeros estudios dentro de la producción de baterías de litio estuvieron basados en el empleo de litio metálico, mediante la utilización de un par electroquímico Li/MnO_2 . Este sistema se comercializó para la fabricación de baterías primarias de litio. Sin embargo, a partir de 1990, se empezaron a estudiar diferentes fuentes de litio para la producción de baterías. Desde entonces, algunos sólidos inorgánicos que contienen "litio iónico" dentro de sus estructuras han sido de gran importancia para

el desarrollo de nuevas baterías de litio.

El estudio de materiales dentro de las baterías de litio está dividido en tres grandes campos: los materiales anódicos, los materiales catódicos y los electrolitos. La figura 3 representa algunos de los diferentes tipos de materiales empleados en cada caso.

En el ánodo de las baterías de litio secundarias generalmente se usan materiales dentro de los cuales los átomos de litio se pueden intercalar; mientras que en el cátodo se usan cerámicos de litio, que permiten la extracción y posterior reinserción del litio sin que estos materiales presenten cambios estructurales. Por lo tanto, cuando una batería de litio se carga, los iones de Li^+ son extraídos del material cerámico (cátodo) y se intercalan en la estructura del ánodo. Posteriormente, cuando la batería se descarga, el proceso que ocurre es la difusión de los iones Li^+ del ánodo al cátodo. En este momento los átomos de litio regresan a sus posiciones originales dentro de la estructura cristalina del cerámico de litio (figura 4).

En la actualidad, dentro del estudio de los materiales anódicos, los ánodos fabricados a base de carbón son los que presentan mejores cualidades y se usan comercialmente. Un claro ejemplo es el grafito, que presenta una estructura laminar que permite que los átomos de litio se intercalen dentro de su estructura.

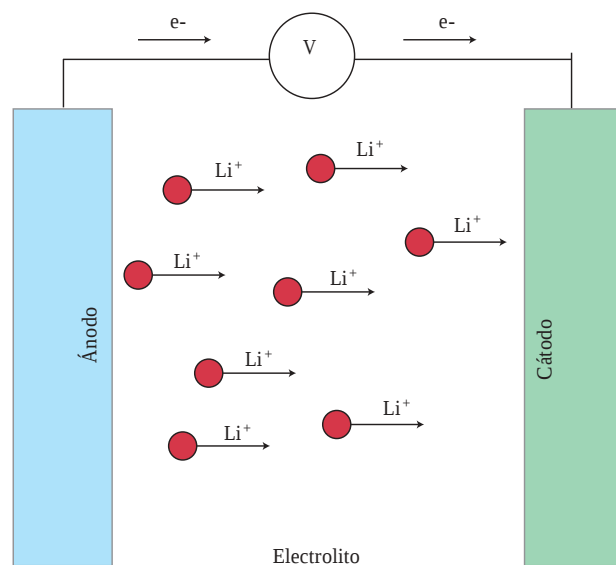


Figura 2. Esquema general y principios básicos de operación de una batería de litio.

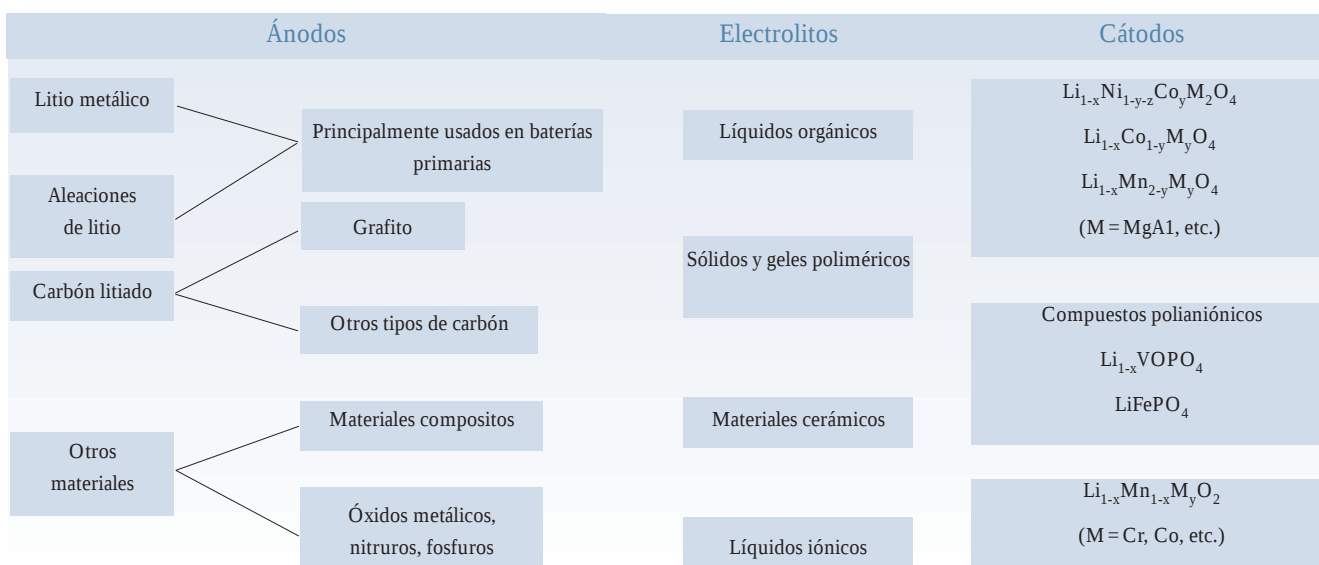


Figura 3. Tipos de materiales empleados en las diferentes secciones de las baterías de litio.

Sin embargo en los últimos años se han realizado estudios para la fabricación de materiales anódicos alternativos a base óxidos, nitruros o fosfuros metálicos, entre otros.

Actualmente se realizan estudios sobre diferentes sólidos poliméricos y algunos cerámicos de litio. Este tipo de materiales, por sí solos o mezclados con sales de litio, presentan buenas propiedades para

de su estructura cristalina, además de presentar una conductividad eléctrica muy baja.

En el caso de las baterías primarias o no recargables, generalmente se usa litio metálico o una aleación de litio como fuente de litio. En estos sistemas, el litio se difunde hacia un contraelectrodo, que por lo regular es un óxido metálico como el MnO_2 . Este tipo de baterías no es recargable ya que se ha comprobado que cuando el litio se reinserta en un electrodo de litio metálico se forman dendritas que pueden causar interconexiones entre el ánodo y el cátodo, y producir un corto circuito. Además, durante el proceso de extracción/reinserción del litio, el electrodo de litio se vuelve muy poroso, lo cual implica un cambio

Los ánodos de carbón son los que tienen mejores propiedades y se usan comercialmente.

En el caso del cátodo, los materiales más utilizados comercialmente son el cobaltato de litio (LiCoO_2), el manganoato de litio (LiMn_2O_4) y el niquelato de litio (LiNiO_2), así como mezclas de ellos (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$). De igual forma, dentro del estudio de estos materiales catódicos, en años recientes se han propuesto nuevos materiales, como el LiFePO_4 , que presenta iguales o mejores características en cuanto a la difusión de litio que los materiales antes mencionados.

Finalmente, en el caso de los electrolitos existen diferentes tipos de materiales. Por un lado se estudian líquidos orgánicos o iónicos, como soluciones de LiPF_6 en una mezcla de etilén- y dietil-carbonato. Este tipo de soluciones son las que se emplean actualmente en las baterías de litio comerciales.

la difusión de litio y, al mismo tiempo, tienen conductividades eléctricas muy bajas. Un ejemplo de estos electrolitos sólidos es el titanato de lantano y litio ($\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$). Se ha demostrado que este material es capaz de difundir rápidamente el litio a través de las vacancias

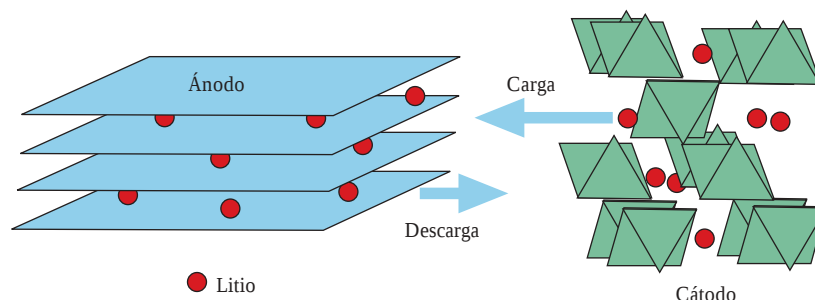


Figura 4. Representación esquemática de los procesos de carga y descarga de una batería de litio. Las flechas indican la dirección del desplazamiento de los átomos de litio en los procesos de carga y descarga.

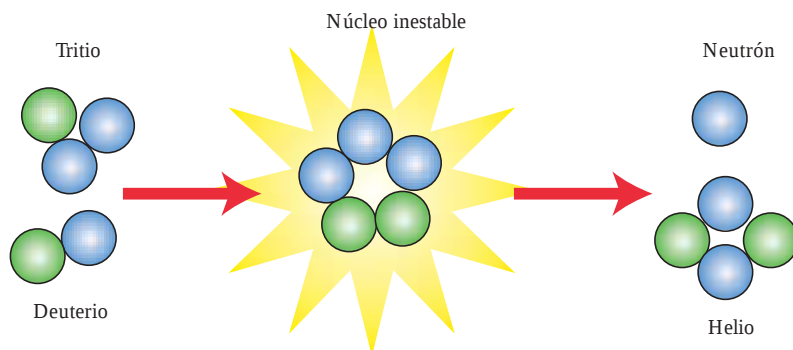


Figura 5. Reacción de fusión nuclear entre el deuterio y el tritio.

considerable en el volumen. Este aumento de volumen, en algunos casos, puede presentar un riesgo de explosión. Éstas son las principales causas por las que estas baterías no son recargables.

Como se puede ver, existe una gran cantidad de estudios enfocados a la síntesis, caracterización y prueba de diversos materiales para su posible empleo como ánodos, cátodos y/o electrolitos. Sin embargo, aún existen grandes problemas por resolver en los próximos años: la creación de baterías que sean más ligeras, que ocupen menos espacio y/o que presenten tiempos de recarga mucho más breves. Otro de los retos actuales es la creación de nuevos electrodos y electrolitos sólidos que puedan ofrecer mayores capacidades o ser usados en condiciones bajo las cuales las baterías de litio existentes no pueden ser empleadas. Para lograr todo esto, la producción de materiales que faciliten la difusión del litio es muy importante, por lo tanto el estudio de materiales con partículas de tamaño submicrométrico podría ayudar a una mejor y más eficiente difusión del litio. De la misma manera, se puede estudiar la síntesis de materiales con orientaciones preferenciales y/o con superficies químicamente modificadas para facilitar la extracción del litio.

Materiales cerámicos generadores de tritio

Los reactores de fusión nuclear podrían ser una solución a los problemas de abastecimiento de energía en el futuro. Los indicadores actuales muestran que

en cuarenta o cincuenta años el costo de la electricidad ambientalmente limpia, generada a partir de la fusión nuclear, será comparable con el costo de la energía producida en los reactores de fisión nuclear o de electricidad derivada de los combustibles fósiles como el petróleo. Una de las reacciones más estudiadas

para llevarse a cabo dentro de los reactores de fusión nuclear es la que se produce entre un átomo de deuterio (^2H) y un átomo de tritio (^3H) (figura 5). Esta reacción produce una gran cantidad de energía: 17.59 MeV por cada fusión. Además, esta reacción tiene la ventaja, sobre otras reacciones estudiadas, de poseer una sección eficaz de fusión más alta a menor temperatura. También vale la pena mencionar que la energía producida por una sola reacción nuclear entre el deuterio y el tritio es equivalente a la energía producida mediante el proceso de combustión de casi una tonelada de carbón. Además, esta reacción nuclear es la misma que ocurre durante la producción de energía en el sol.

El deuterio es un isótopo natural cuya abundancia en la tierra es de una parte por 6,500 partes de hidrógeno. Esta cantidad es suficiente para abastecer los



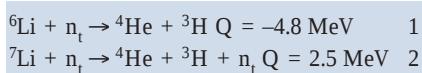
Florero rosa. Joy Laville, 1990. Pastel sobre papel (58 x 39 cm). Detalle.

reactores de fusión nuclear durante varios miles de años. Por el contrario, la abundancia del tritio en la naturaleza es muy baja, aproximadamente una parte por 10^{20} partes de hidrógeno, por eso hay que producirlo de manera artificial.

953 barns. Resulta entonces razonable pensar que los reactores de fusión nuclear obtengan el tritio a partir de una fuente de litio; dicha fuente se instalaría dentro del mismo reactor, para aprovechar los neutrones emitidos durante la

Los isótopos del hidrógeno son el deuterio y el tritio; el tritio es un isótopo radiactivo.

El tritio es un isótopo radiactivo del hidrógeno, que está compuesto por un protón y dos neutrones, lo que le da una masa de 3.006 gr/mol. El tritio puede ser producido a partir de la fisión nuclear del litio, tal como se presenta en las reacciones 1 y 2:



El ${}^6\text{Li}$ y ${}^7\text{Li}$ son isótopos naturales del litio y su abundancia es de 7.4 y 92.6 por ciento en masa respectivamente. Ambas reacciones producen tritio, sin embargo el ${}^7\text{Li}$ tiene una sección eficaz de captura de neutrones térmicos, n_t , muy baja; 0.037 barns, mientras que la misma sección eficaz para el ${}^6\text{Li}$ es de

reacción de fusión nuclear entre el deuterio y el tritio (figura 5).

La figura 6 representa la estructura general de un reactor de fusión nuclear. En el núcleo del reactor se encuentra el plasma, que se separa de la primera pared termoaislante mediante un sistema limitador o divisor a base de grafito. Después, una capa rica en compuestos de litio cubre el núcleo del reactor. Los neutrones, generados por la fusión nuclear en el plasma, se difunden hasta esta capa para reaccionar con el litio y generar el tritio. Posteriormente, el calor producido por la reacción nuclear se extrae mediante un sistema de refrigeración (este sistema cede el calor en un intercambiador de calor externo que acciona una turbina que produce así co-

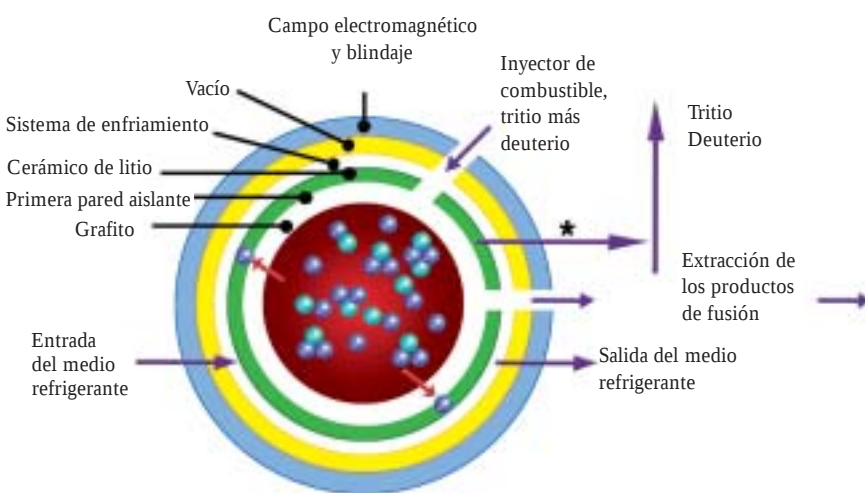


Figura 6. Esquema de la estructura de un reactor de fusión nuclear. Las flechas rojas indican el proceso de difusión de los neutrones del plasma hacia la zona rica en litio, para reaccionar entre ellos y producir tritio. El * indica un sistema de extracción de tritio de los materiales de litio.



Hombre en un barco y árboles, Joy Laville, 1987. Acrílico sobre tela (120 x 140 cm).

riente eléctrica). Finalmente, el reactor presenta un sistema de vacío y un blindaje electromagnético, cuya función es la de contener las radiaciones emitidas por el plasma, además de aislar térmicamente todo el reactor.

Un reactor de fusión nuclear de 3,000 MW necesitará para su funcionamiento 500 g de tritio por hora, por lo tanto los materiales cerámicos de litio productores de tritio deberán ser tan eficientes como sea posible. Los primeros estudios sobre materiales generadores de tritio se hicieron entre 1970 y 1979 y se enfocaron al estudio del litio y de sus aleaciones metálicas. Con el tiempo hubo que descartar este tipo de materiales debido, en el caso del litio, a su alta reactividad, y en el de las aleaciones metálicas, a que presentan altos índices de corrosión. A partir de 1980 los estudios se enfocaron hacia ciertos materiales cerámicos de litio, ya que además de producir tritio, estos materiales deben presentar propiedades como estabilidad fisicoquímica a altas temperaturas, com-

Cerámico	T _f (K)	ρ _{tot} (gr/cm ³)	ρ _{Li} (gr/cm ³)	K (W/mK)	Temp. de operación (K)	Solubilidad del tritio
Li ₂ O	1 706	2.01	0.93	3.4	673–1073	baja
LiAlO ₂	1 883	2.61	0.27	2.2	723–1473	baja
Li ₂ SiO ₃	1 473	2.53	0.36	1.5	683–1073	alta
Li ₄ SiO ₄	1 523	2.35	0.54	1.5	583–1223	moderada
Li ₂ ZrO ₃	1 888	4.15	0.33	1.3	673–1673	moderada
Li ₈ ZrO ₆	1 568	2.99	0.68	1.5	623–1253	moderada

T_f, temperatura de fusión; ρ_{tot}, densidad total; ρ_{Li}, densidad de litio; K, conductividad eléctrica; Temperatura de operación, intervalo máximo de temperaturas dentro de las cuales los materiales no presentan cambios estructurales.

Tabla 1. Propiedades de algunos materiales cerámicos de interés nuclear.

patibilidad con otro tipo de materiales estructurales y una adecuada transferencia de calor. Estos cerámicos deben ser, además, estables ante la radiación. Algunos de los cerámicos más estudiados son el óxido de litio (Li₂O), el aluminato de litio (LiAlO₂), los silicatos de litio (Li₂SiO₃, Li₄SiO₄ y Li₂Si₂O₅) y los zirconatos de litio (Li₂ZrO₃ y Li₈ZrO₆). En la tabla 1 se presentan algunas de las propiedades de estos materiales.

Se han reportado diversos estudios sobre los materiales cerámicos de interés nuclear y en ellos los datos experimentales reportados sobre la extracción

determinar la eficiencia de un cerámico de litio para producir tritio. Por lo que el estudio de la difusión y de la extracción del tritio en función del tamaño de partícula, así como de diferentes tipos de superficie químicamente modificadas, puede presentar un campo interesante que podría reeditar en mejores rendimientos de extracción de tritio en los cerámicos de litio. Igualmente, es necesario estudiar nuevos materiales que puedan presentar una mayor y más eficiente extracción de tritio.

Asimismo, otro campo interesante de estudio es conocer la estabilidad tér-

veras de temperatura y radiación, para tratar de prevenir y evitar daños estructurales dentro de los reactores de fusión nuclear. —

Bibliografía

- J.M. Tarascón, M. Armand, *Nature*, **414** (2001) 359.
 C.A. Vincent, *Solid State Ionics*, **134** (2000) 159.
 R.M. Dell, *Solid State Ionics*, **134** (2000) 139.
 H. Pfeiffer, F. Tancret, M.P. Bichat, L. Monconduit, F. Favier, T. Brousse, *Electrochem. Comm.*, **6** (2004) 263.
 M. Thackeray, *Nature Materials*, **1** (2002) 81.
 S.Y. Chung, J.T. Bloking, Y.M. Chiang, *Nature Materials*, **1** (2002) 123.
 C.H. Chen, K. Amine, *Solid State Ionics*, **144** (2001) 51.
 C.E. Johnson, K.R. Kummerer y E. Roth, *J. Nucl. Mater.*, **188** (1988) 155.
 N. Roux, C.E. Johnson, K. Noda, *J. Nucl. Mater.*, **15** (1992) 191.
 H. Pfeiffer, P. Bosch, S. Bulbulian, *J. Nucl. Mater.*, **257** (1998) 309.
 H. Pfeiffer, K.M. Knowles, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **24** (2004) 2433.
 B. Rasneur, *Adv. Ceram.*, **27** (1990) 63.
 C.E. Johnson, *J. Nucl. Mater.*, **270** (1999) 212.
 H. Pfeiffer, J. Sánchez-Sánchez, L.J. Álvarez, *J. Nucl. Mater.*, **280** (2000) 295.

* pfeifferperea@yahoo.co.uk

La extracción del tritio es importante para determinar si un cerámico de litio se puede usar en un reactor de fusión nuclear.

de tritio varían hasta en seis órdenes de magnitud debido a factores como la pureza de los materiales, las temperaturas de extracción del tritio, el tamaño del cristal, la morfología del mismo y los problemas de límite de grano, entre otros. Por lo tanto, dentro del estudio de los cerámicos de litio de interés nuclear, es necesario realizar un análisis más profundo de los diferentes materiales propuestos.

Al igual que en las baterías de litio, la difusión y extracción del litio, en este caso tritio, son de vital importancia para

mica de los diferentes cerámicos. Por un lado se debe de estudiar la estabilidad de cada uno de los cerámicos, para establecer el grado de sinterización, así como los parámetros termodinámicos y cinéticos de la descomposición de los materiales a altas temperaturas y bajo el efecto de la radiación. Todos estos factores pueden ser determinantes para seleccionar un cerámico de litio como una fuente productora de litio. Finalmente, también se debe de estudiar la compatibilidad entre estos cerámicos y los materiales estructurales bajo condiciones se-

Catalizadores tipo arcillas pilareadas

Geolar Fetter,* Facultad de Ciencias Químicas, BUAP.

Pedro Salas Castillo,** Programa de Ingeniería Molecular, IMP.

Las arcillas pilareadas son sólidos microporosos que se emplean como catalizadores. En el presente trabajo se describe la síntesis de materiales arcillosos a los cuales se les incorporan pilares óxidos a partir de complejos de Si, Zr, Al y Ti.

Si se realiza el procedimiento adecuado se pueden obtener arcillas intercaladas, que después de ser sometidas a un tratamiento térmico se convierten en arcillas pilareadas. El análisis se efectuó por difracción de rayos X (DRX) y fisisorción de N_2 . De cada una de las arcillas pilareadas se obtuvieron sólidos con propiedades fisicoquímicas y características estructurales diferentes, con lo que se comprueba que la síntesis se llevó a cabo satisfactoriamente. Por último, se estudió la actividad catalítica en la reacción de conversión del isopropanol a las diferentes muestras de arcillas pilareadas.

Las arcillas

El hombre utiliza las arcillas desde hace más de veinticinco mil años con los primeros utensilios domésticos cerámicos, objetos de arte y tabiques. Actualmente las arcillas encuentran una infinidad de aplicaciones en las industrias cerámica, petrolera, metalúrgica, cosmética y de medicamentos, entre otras. Además, las arcillas se usan como adsorbentes, agentes decolorantes, intercambiadores iónicos o catalizadores.

Como catalizadores se suelen usar las arcillas del grupo de las esmectitas, capaces de expandir su estructura en presencia de agua. Entre las esmectitas se encuentra la montmorillonita, cuyas características y abundancia en la naturaleza la hace propicia para la síntesis de arcillas pilareadas.



Cerros pelones de Guanajuato. Luis García Guerrero, 1986. Óleo sobre tela (80 x 62 cm). Detalle.

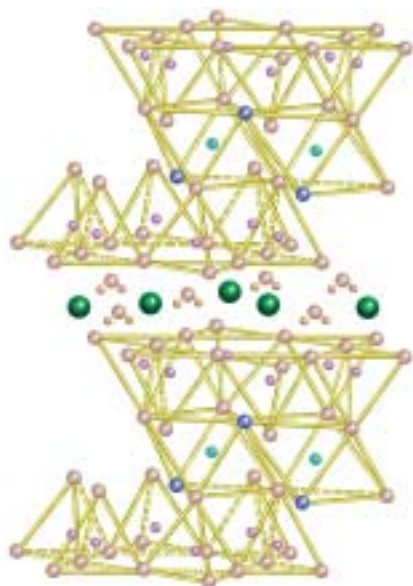


Figura 1. Estructura de una arcilla tipo montmorillonita.

¿Qué son las arcillas pilareadas y para qué se usan?

Las arcillas pilareadas son sólidos cristalinos de estructura tridimensional, rígida y microporosa. Su característica principal es que están constituidas por láminas, como si se tratara de un hojaldre. Dichas láminas se mantienen unidas gracias a cationes como el sodio o el calcio (figura 1). La síntesis de estas arcillas está basada en el fenómeno de intercambio de los cationes iniciales, que compensan las cargas negativas de las láminas, por especies catiónicas más voluminosas (agentes pilareantes), que provocan una expansión en las láminas e incrementan así su porosidad. Por tratamiento térmico, las especies catiónicas interlaminares se transforman en óxidos y se fijan a las láminas para constituir así la arcilla pilareada^{1,2} (figura 2).

Estos materiales se descubrieron en la década de los setenta al buscar catalizadores sólidos con propiedades similares a las de las zeolitas, pero con poros de diámetros mayores, que hacen posible la penetración y transformación de moléculas con grandes diámetros, como las presentes en los crudos pesados.³

Los agentes pilareantes pueden ser de varios tipos: orgánicos, organometálicos e inorgánicos; estos últimos pre-

ma estructura. Los análisis se efectuaron con técnicas avanzadas de caracterización, entre las que se incluyen la difrac-

Las arcillas pilareadas son sólidos cristalinos de estructura tridimensional, rígida y microporosa.

sentan propiedades fisicoquímicas importantes para su utilización como catalizadores: estabilidad térmica, resistencia mecánica y actividad catalítica.

Como ejemplo, el presente trabajo describe la obtención de arcillas pilareadas a las que se incorporan pilares óxidos metálicos a partir de complejos de Si, Al, Zr y Ti. Se realizó también una síntesis para obtener una arcilla compuesta por pilares de Al y Zr en la mis-

ción de rayos X y la fisiorción de nitrógeno para la determinación del área específica. Estos sólidos se emplearon como catalizadores en la reacción de conversión del isopropanol.

¿Cómo se preparan las arcillas pilareadas?

Para la síntesis, la arcilla inicial debe estar bien caracterizada como se ejemplifica a continuación. Se empleó una mont-

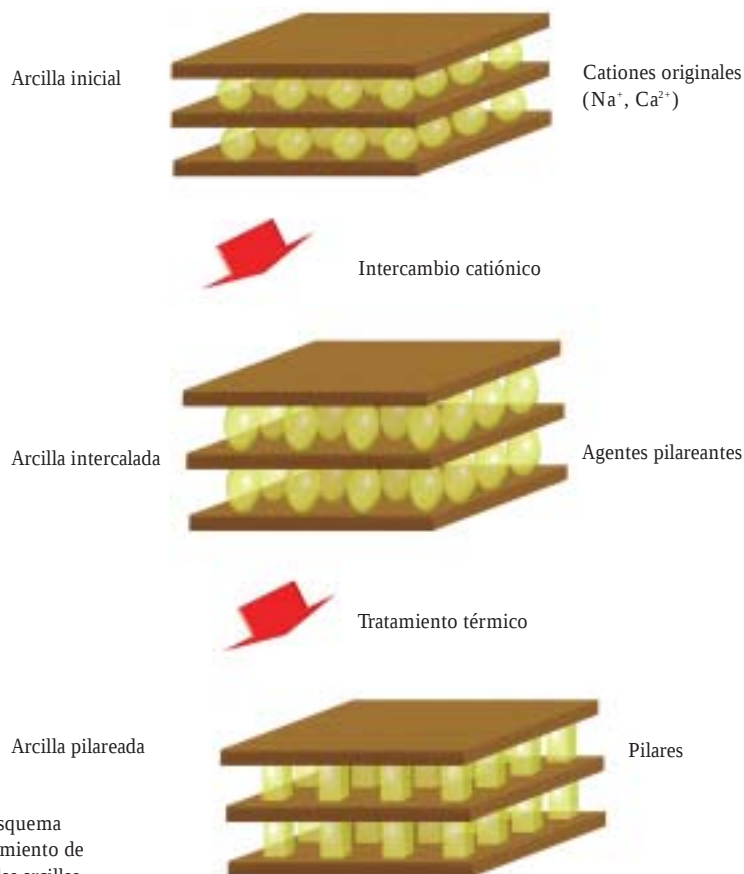


Figura 2. Esquema del procedimiento de síntesis de las arcillas pilareadas.

morillonita en forma cálcica denominada Bentolite (Southern Clay Products Inc.) que presenta impurezas como cuarzo, cristobalita y materiales orgánicos. Para eliminar estas impurezas se procedió a una purificación, empleando el método convencional de precipitación cuya composición química después de purificada es (en porcentaje en masa): SiO_2 : 71.3, Al_2O_3 : 15.4, MgO : 3.6, CaO : 1.7, Fe_2O_3 : 1.0, TiO_2 : 0.3, Na_2O : 0.2 y K_2O : 0.1.

La preparación de las soluciones de intercalación o agentes pilareantes se logra según diferentes procedimientos según el tipo de pilar, a saber:

Tipo silicio: la solución se prepara siguiendo el procedimiento descrito por Fetter y col.:⁴ se mezclan 20 g de 3-aminopropil trimetoxi silano (APTMS) con 60 mL de metanol y se pone en agitación; luego se le añaden gota a gota 6 mL de ácido clorhídrico (al 16 por ciento), dejando en agitación durante veintisiete horas. Transcurrido ese tiempo se le agregan 300 mL de acetona, para luego poner la solución en reflujo durante una hora a partir de su ebullición y se deja en reposo diecinueve horas.

Tipo circonio: se prepara siguiendo el procedimiento descrito por Burch y Warburton:⁵ a partir de la mezcla de 16.1 g de oxiclورو de circonio con 100 mL de agua destilada se obtiene una solución de concentración 0.5 M.

Tipo aluminio: se prepara con una concentración de 2.5 M utilizando una solución de clorhidrato de aluminio (chlorhidrol) que contiene 50 por ciento en masa de Al_2O_3 , $\text{OH/Al} = 2$. Se



Pinceles. Luis García Guerrero, 1986. Óleo sobre tela (57.2 x 46 cm). Detalle.

se describió anteriormente se mezclan, dejando en agitación a temperatura ambiente durante seis horas.

Tipo titanio: esta solución se prepara siguiendo el método utilizado por Martínez-Ortiz y col.:⁶ a 540 mL de

Generalmente el procedimiento de intercalación se realiza de la siguiente manera: la arcilla inicial se dispersa previamente en agua destilada. Se le añade la solución de intercalación, gota a gota, y se deja en agitación a tiempos de reac-

La preparación de las soluciones de intercalación o agentes pilareantes se realiza con diferentes procedimientos según si el pilar es de silicio, circonio, aluminio o titanio.

mezclan 10.2 g de chlorhidrol con 151 mL de agua destilada.

Tipo aluminio y circonio: una solución de Al y otra de Zr preparadas como

HCl 1 N se le añaden lentamente 22.8 g de tetraetóxido de titanio, bajo agitación constante con una relación molar de $\text{HCl/Ti(OC}_2\text{H}_5)_4$ de 2.

ción que varían desde dieciséis hasta noventa y seis horas, según el tipo de especie a intercalar. Transcurrido el tiempo de agitación, los sólidos se recuperan

por decantación y se lavan varias veces con agua destilada. Se secan en una estufa a aproximadamente 50 °C y se calcinan a diferentes temperaturas durante cinco horas, con el objeto de unir químicamente los pilares a las láminas de la arcilla y estudiar la estabilidad térmica de las muestras.

¿Cómo se caracterizan?

De las técnicas de caracterización de las arcillas pilareadas, la difracción de rayos X es quizás la más importante, pues con ella se obtienen los parámetros de red y el grado de cristalinidad de las muestras (los difractogramas se realizaron con un equipo Siemens D-500). El área específica y la porosidad se evalúan por adsorción de nitrógeno empleando el método BET (las áreas se determinaron con un equipo Micromeritics ASAP-2000).

En la Tabla 1 se anotan las distancias interlaminares de la montmorillonita (M) intercalada con pilares de silicio (MSi), de circonio (MZr), de aluminio (MAI), de aluminio y de circonio (MAI/

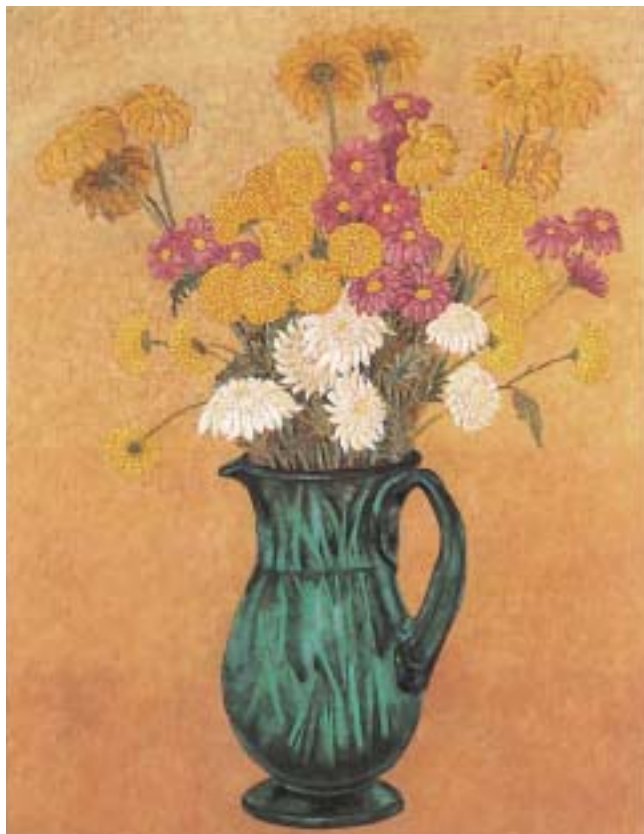
Muestra y temperatura de calcinación (0 °C)	Distancia interlaminar (Å)	Área específica (m ² /g)
MSi	18.1	73
MSi – 600	15.5	276
MSi – 700	14.9	355
MZr	19.0	262
MZr – 400	17.8	246
MAI	19.2	277
MAI – 400	18.0	234
MAI – 600	16.6	144
MAI – 800	16.4	109
MAI/Zr	18.8	302
MAI/Zr – 400	17.6	233
MTi	14.4	193
MTi – 400	10.2	179

Tabla 1. Distancias interlaminares y áreas específicas de las arcillas pilareadas.

Zr) y de titanio (MTi), distancias que varían dependiendo del catión intercalado. Los valores se obtienen a partir de los picos de difracción de rayos X de las arcillas no calcinadas y calcinadas a diferentes temperaturas.

Debido al aumento de la distancia interlaminar comparado con el de la montmorillonita (14.5 Å) podemos concluir que todas las arcillas se intercalaron. Las distancias interplanares obtenidas para las muestras intercaladas con Si, Zr y Al están de acuerdo con los valores registrados en la bibliografía,⁷⁻¹⁰ a excepción de la muestra intercalada con Ti, ya que la intercalación no fue muy efectiva. Las áreas específicas de las muestras reportadas en la Tabla 1 indican que las arcillas pilareadas con Zr, Al y Al/Zr presentan áreas específicas grandes (262, 277 y 302 m²/g, respectivamente), lo que indica la efectividad del proceso de intercalación. Un área específica de 193 m²/g para la arcilla intercalada con Ti indica, de acuerdo con el análisis de DRX, que la intercalación no resultó muy efectiva. La pequeña área específica para la muestra de Si se atribuye a que los radicales orgánicos de las especies de intercalación de tipo siloxano bloquean casi todo el espacio interlaminar.¹¹

El tratamiento térmico transforma los complejos metálicos policationicos en óxidos metálicos, que son los pilares de la arcilla, lo que causa una disminución de la distancia interlaminar y, por lo tanto, una variación en su área específica. Los datos de distancia interlaminar y área específica para las muestras calci-



Jarra verde con flores.
Luis García
Guerrero, 1986. Óleo
sobre tela (80 x 62
cm).

nadas a diferentes temperaturas se encuentran en la Tabla 1.

En las muestras con Si y con Al se observa una disminución de la distancia interlamilar con el aumento de la temperatura de calcinación. Para la muestra con Si el área específica aumenta con el incremento de la temperatura de calcinación: a 600 °C la descomposición de los radicales orgánicos no es completa, mientras que a 700 °C estos radicales orgánicos quedan totalmente descompuestos. El sólido resultante presenta un área específica muy grande, de 355 m²/g.

La arcilla pilareada con Zr presenta un área específica menor después de cal-

moléculas de agua que se encuentran fisisorbidas en la superficie del catalizador.¹² Como el isopropanol se requiere en estado gaseoso, se coloca en un saturador a una temperatura de 40 °C y se pasa una corriente de helio, obteniendo una relación molar de helio/isopropanol = 5. El flujo del reactivo es de 60 mL/min. Los tiempos de reacción fueron de cuarenta y cinco minutos y la temperatura de reacción de 150 °C.

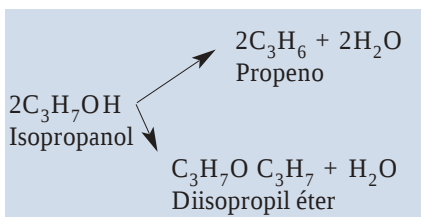
La figura 3 muestra la conversión o porcentaje de moléculas de reactivo (isopropanol) que se convierten en productos, según el tiempo de reacción. La muestra MAI/Zr-400 (calcinada a 400

En nuestro experimento, todas las arcillas se intercalaron de manera efectiva y se evaluaron con métodos precisos.

cinarla a 400 °C, comparada con la arcilla no calcinada. Lo mismo ocurre con la muestra MAI/Zr calcinada también a 400 °C. La muestra con Ti presenta una disminución en su área específica después de ser calcinada a 400 °C, en comparación con la arcilla no calcinada.

¿Cómo se emplean las arcillas pilareadas como catalizadores?

Para evaluar la actividad catalítica de las arcillas pilareadas se utilizó un equipo de microrreacción con el reactor operando en régimen diferencial. La reacción en estudio es:



El procedimiento consiste en colocar 0.1 g de muestra de la arcilla pilareada en el reactor y hacer fluir helio durante una hora a 200 °C y a una presión de 1 atm, con el objeto de eliminar las



Mandarina, caracol y escarabajo. Luis García Guerrero, 1980. Óleo sobre tela (41 x 27.5 cm).

°C) presenta una conversión más alta en comparación con las muestras MZr-400 y MAI-400. La selectividad, o sea el porcentaje del producto considerado en relación a todos los productos formados, fue de cien por ciento a propileno para las tres muestras, independientemente de la temperatura de reacción. Las muestras MSi-700 y MTi-400 presentan conversiones más bajas a una temperatura de reacción de 150 °C, con selectividad hacia la formación de propi-

leno y la formación de diisopropil éter en una proporción mucho menor. Todos los catalizadores presentaron una desactivación muy pequeña en el periodo de tiempo estudiado.

¿Qué se concluye con este estudio?

A partir de este estudio se puede con-

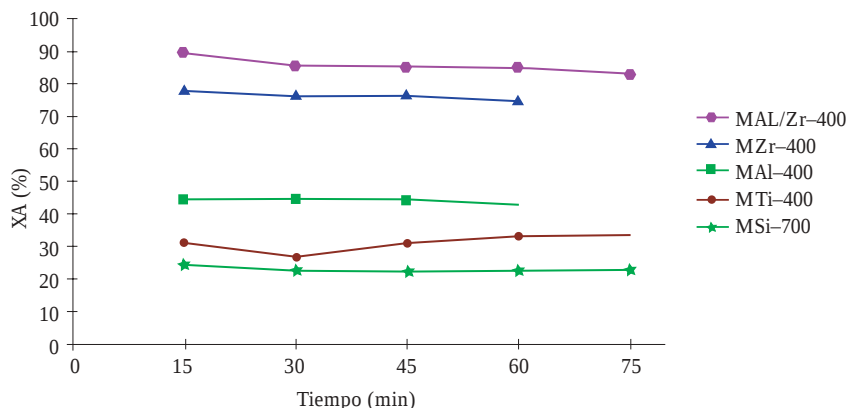


Figura 3. Conversión del isopropanol (Xa) en función del tiempo de reacción para las diferentes muestras. Temperatura reacción = 150 °C, Masa catalizador = 0.1 g, Flujo reactivo = 60 mL/min.



Jícamas y jarra. Luis García Guerrero, 1986. Óleo sobre tela (83 x 65 cm).

cluir que la intercalación de arcillas con diferentes especies de pilareo produce sólidos que presentan características y propiedades distintas. Las áreas específicas más grandes, del orden de 234, 246 y 233 m²/g, se obtuvieron en las arcillas pilareadas con complejos de Al, de Zr y

sión del isopropanol, la muestra que contiene pilares de Al y de Zr calcinada a 400 °C presentó una mayor actividad catalítica, con una conversión de 85.2 por ciento, por lo que observamos que añadir dos tipos de pilares en una sola arcilla contribuye a obtener un sólido

Para evaluar la actividad catalítica de las arcillas pilareadas se utilizó un equipo de microrreacción.

de Al/Zr. El pilareo con complejos de Ti no resultó muy efectivo, comprobado por la pequeña área específica de 179 m²/g y por la difracción de rayos X. En particular las arcillas pilareadas con Al y con Si presentaron alta estabilidad térmica y conservaron su estructura cristalina a temperaturas de 800 y 700 °C, respectivamente.

Como catalizadores en la conver-

que presenta mayor área específica y mayor acidez, en comparación con las arcillas que contienen solamente pilares de Al o de Zr. Las muestras con Si y con Ti presentaron una menor actividad para esta reacción. —

Bibliografía

¹ F. Figueras, "Pillared clays as catalysts", *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **30** (1988) 457-499.

² J. T. Klopogge, "Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: a review", *J. Porous Mater.*, **5** (1998) 5-41.

³ P. Souza Santos, *Ciencia e tecnologia de argilas*, vol. 3, Ed. Edgard Blücher Ltda. Sao Paulo, 1991.

⁴ G. Fetter, D. Tichit, R. Dutartre, F. Figueras, "Preparation and characterization of montmorillonites pillared by cationic silicon species", *Clays Clay Miner.*, **42** (1994) 161-169.

⁵ R. Burch, C.I. Warburton, "Zr-containing pillared interlayer clays", *J. Catal.*, **97** (1986) 503-510.

⁶ M.J. Martínez-Ortiz, G. Fetter, J.M. Domínguez, J.A. Melo-Banda, R. Ramos-Gómez, "Catalytic hydrotreating of heavy vacuum gas oil on Al- and Ti-pillared clays prepared by conventional and microwave irradiation methods", *Microp. Mesop. Mater.*, **58** (2003) 73-80.

⁷ H. Auer, H. Hofmann, "Pillared clays: characterization of acidity and catalytic properties and comparison with some zeolites", *Appl. Catal. A*, **97** (1993) 23-38.

⁸ A. Bernier, L.F. Admaiai, P. Grange, "Synthesis and characterization of titanium pillared clays. Influence of the temperature of preparation", *Appl. Catal.*, **77** (1991) 269-281.

⁹ G. Fetter, D. Tichit, L.C. de Menorval, F. Figueras, "Synthesis and characterization of pillared clays containing both Si and Al pillars", *Appl. Catal. A*, **126** (1995) 165-176.

¹⁰ G. Fetter, V. Hernández, V. Rodríguez, M.A. Valenzuela, V.H. Lara, P. Bosch, "Effect of Microwave Irradiation Time on the Synthesis of Zirconia Pillared Clays", *Mater. Lett.*, **57** (2003) 1220-1223.

¹¹ A. Sampieri, G. Fetter, P. Bosch, S. Bulbulian, "Washing Effect on the Synthesis of Silicon-Pillared Clays", *J. Porous Mater.*, **11** (2004) 157-162.

¹² G. Fetter, P. Salas, L.A. Velázquez, P. Bosch, "Ce-Al-pillared clays: synthesis, characterization, and catalytic performance", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39** (2000), 1944-1949.

* fetter@siu.buap.mx

** psalas@imp.mx

Los nanomateriales y sus aplicaciones

Juan Méndez Vivar,* Departamento de Química, UAM-Iztapalapa.

Introducción

El término “nanotecnología” fue acuñado por el doctor K. Eric Drexler a mediados de la década de los ochenta, mientras estudiaba su doctorado en el Massachusetts Institute of Technology (MIT) en Estados Unidos. A partir de entonces ha difundido el tema en varias publicaciones.^{1,2} La nanotecnología se puede describir como el aprovechamiento, a nivel teórico y práctico, de las propiedades de moléculas que reaccionan químicamente y actúan como ensambladoras para obtener materiales con propiedades específicas novedosas. De esta manera se pueden diseñar estructuras moleculares en forma controlada, en la escala de nanómetros ($1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$). La escala se refiere no sólo al tamaño de las entidades moleculares, sino también a las dimensiones de los huecos en un sólido,

dependiendo de cuál (moléculas o huecos) es responsable de una aplicación particular.

La fascinación por los nanomateriales se debe a que es una tecnología potencial que puede influir en los procesos de producción de un gran número de industrias, incluyendo la aeroespacial, la de los plásticos, la electrónica, la automotriz y la biomédica. Asimismo, se podrían producir nuevos recubrimientos, catalizadores, materiales magnéticos e incluso cosméticos. Se debe aclarar, sin embargo, que la nanotecnología solamente es una entre varias tecnologías que compiten por producir materiales nuevos. Actualmente ya existen nanomateriales con aplicaciones a escala industrial; algunos ejemplos de las denominadas nanoestructuras son los polímeros altamente ramificados empleados en la formulación de las tintas



Pájaros verdes. Mary Stuart, 1997. Óleo sobre lino (46 x 76 cm).



Adán. Mary Stuart, 1991. Óleo sobre tela (60 x 60 cm).

de impresión y de los recubrimientos automotrices, los nanocubos metalorgánicos para el almacenamiento de hidrógeno en celdas de combustible, las nanoestructuras compuestas de partículas

que ofrece esta combinación están la capacidad para absorber y emitir luz y el reconocimiento de moléculas biológicas. Estas ventajas se podrían aprovechar en tecnologías de proyección de imágenes

La fascinación que sentimos por los nanomateriales se debe a los múltiples usos que pueden tener.

de cera en películas para producir superficies autolavables, los bloqueadores solares, etcétera.

Nanoelectrónica

Los dispositivos microelectrónicos están en un proceso de renovación gracias a la incorporación de moléculas orgánicas en la superficie de materiales semiconductores como el silicio. Entre las venta-

das (televisores) con el empleo de diodos poliméricos emisores de luz.

La metodología tradicional para formar enlaces entre moléculas orgánicas y superficies semiconductoras incluye el uso de cámaras de alto vacío o atmósferas inertes; sin embargo, recientemente estas reacciones se han realizado en condiciones ambientales. El procedimiento consiste en el uso de un microscopio de

fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) el cual emplea una “punta” que puede ser de diamante, carburo de tungsteno o platino. Esta punta funciona como un electrodo en una celda electroquímica, de tal manera que la superficie de un semiconductor (por ejemplo el silicio, el sustrato por excelencia en la industria de los circuitos integrados) actúa como contraelectrodo. El electrolito en este caso es una molécula orgánica en estado líquido. Entre los líquidos empleados están algunos alquenos, alquinos, alcoholes, aldehídos y epóxidos. Cuando se aplica una diferencia de potencial entre los electrodos se puede lograr la formación de enlaces covalentes entre las moléculas orgánicas y la superficie del semiconductor, estampándola en la forma deseada.³

Nanotubos y nanoalambres

La motivación para buscar materiales alternativos para producir circuitos electrónicos cada vez más pequeños se debe a que se desea obtener dispositivos con mayor velocidad de respuesta y más compactos. De esta manera se podrían producir circuitos en nanoescala. Entre los candidatos están los denominados nanotubos y nanoalambres, que pueden ser metales como el níquel (Ni), o semiconductores como el silicio (Si) o el arseniuro de galio (GaAs); debido a los fuertes enlaces químicos que los constituyen, estos materiales presentan gran estabilidad térmica, mecánica y química. Además, son excelentes conductores, ya que su diámetro es muy pequeño comparado con su longitud.



Figura 1. Nanoalambres de níquel producidos por la compañía General Electric.

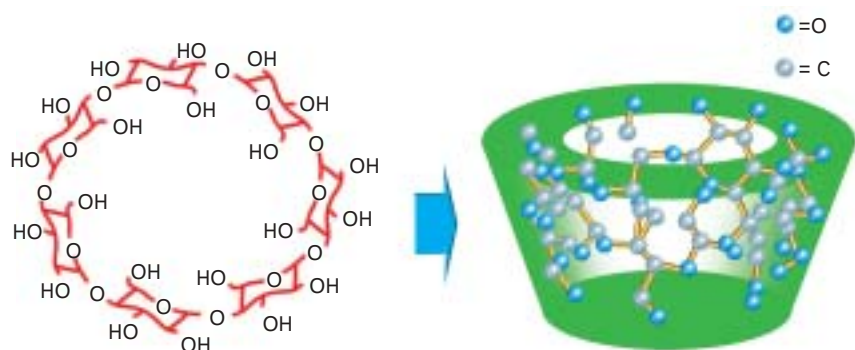


Figura 2. Estructura tubular de la β -ciclodextrina: a) vista desde un extremo y b) vista lateral.

Entre los problemas que enfrentan los investigadores que pretenden pro-

ducir. Específicamente, cuando se dispersa 10 por ciento en peso de nanotu-

Se pueden producir nanoalambres de silicio, germanio y níquel con diámetros muy pequeños respecto de su longitud.

ducir circuitos a partir de nanotubos está la separación de tubos metálicos de aquellos que son semiconductores, ya que ambos se obtienen juntos, de manera similar a un espagueti.

La producción de los nanoalambres la inició en 1998 un grupo de investigadores de la Universidad de Harvard (Estados Unidos) y consiste en la ablación (sublimación) de pequeños grupos de átomos metálicos denominados *clusters* mediante un láser que produce centros de nucleación a partir de los cuales crece gradualmente el nanoalambre. Los primeros materiales obtenidos de este tipo fueron los de silicio (Si) y germanio (Ge) con diámetros de 3 nm y longitudes de hasta 30 μm . Conforme ha transcurrido el tiempo se han obtenido nanoalambres de diámetros cada vez menores y de otros metales como níquel (Ni), así como de diferentes semiconductores tales como GaAs y ZnSe (figura 1).

La incorporación de nanotubos de carbón en matrices de polímeros orgánicos aumenta considerablemente su conductividad eléctrica y su luminis-

bos en poli (m-fenilenovinileno-co-2,5-dioceto-p-fenilenovinileno) (PmPV) la conductividad aumenta en 10 órdenes de magnitud.

Nanomateriales empleados en la eliminación de contaminantes

La eliminación de contaminantes orgánicos representan un grave problema que podría resolverse con el empleo de polímeros nuevos dotados con poros de tamaño nanométrico. Estos polímeros tienen una afinidad natural por las moléculas orgánicas. Se trata de las ciclodextrinas, que son moléculas cíclicas que tienen cavidades de 0.75 nm de diámetro y 0.8 nm de profundidad (figura 2). Los polímeros contienen grupos hidroxilo; esto es, grupos hidrofílicos en la superficie, lo que les permite sumergirse fácilmente en agua. Adicionalmente, grupos hidrofóbicos en el interior de los nanoporos atraen a las moléculas orgá-



El sueño de la anciana. Mary Stuart, 1990. Óleo sobre tela (55 x 55 cm).

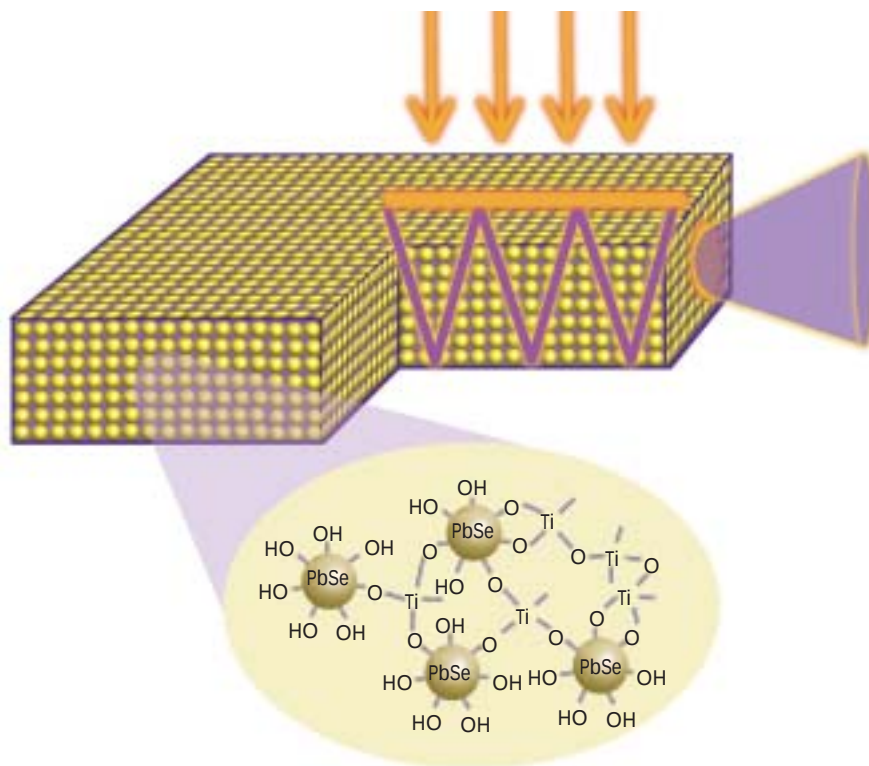


Figura 3 La irradiación de películas de nanocristales de PbSe dispersos en una matriz de TiO₂ desencadena la producción de luz infrarroja amplificada (se produce un láser).

nicas (las cuales son hidrofóbicas) que se enlazan covalentemente a estos sitios. Las ciclodextrinas no sólo ocultan las moléculas contaminantes, sino que realmente las secuestran y las conducen hacia los poros para disminuir la interac-

ción energética entre el agua (sustancia polar) y los compuestos orgánicos (sustancias apolares). De esta forma se pueden eliminar contaminantes que se encuentran presentes en el agua en concentraciones muy pequeñas, tales como

Los cristales semiconductores de dimensiones nanométricas son importantes para la producción de láseres.

partes por trillón (nanogramos por litro).⁴ Cuando los polímeros se saturan se pueden lavar con un alcohol como el etanol, para eliminar los contaminantes y así el polímero puede usarse nuevamente.

Láseres a partir de nanocristales

Los cristales semiconductores de dimensiones nanométricas (llamados también “puntos cuánticos”), como las sales de plomo, son candidatos ideales para un gran número de aplicaciones que involucran la emisión estimulada de luz; es decir, en la producción de láseres. Estos materiales podrían usarse en telecomunicaciones ópticas, sensores a distancia y en general en aplicaciones que dependen de la luz en la región del infrarrojo cercano.

Recientemente, un grupo de investigadores de Los Alamos National Laboratories (Estados Unidos) emplearon un método nuevo para obtener nanocristales de selenuro de plomo (PbSe) que, al insertarse en una matriz de dióxido de titanio (TiO₂), forman películas ópticas de alta calidad que emiten luz de manera espontánea en la región del infrarrojo cercano (figura 3).⁵ Esto se puede lograr si se optimiza el tamaño de los nanocristales mediante técnicas de síntesis en el laboratorio que incluyen el uso de coloides y la polimerización. Uno de los aspectos clave en la producción de estos materiales es la pureza de los reactivos.

Identificación de proteínas

El profesor B.D. Ratner y sus colaboradores de la Universidad de Washington en Seattle (Estados Unidos) han prepa-



Mi abanico es tu abanico. Mary Stuart, 1998. Técnica mixta y collage sobre papel (61.3 x 196.3 cm).

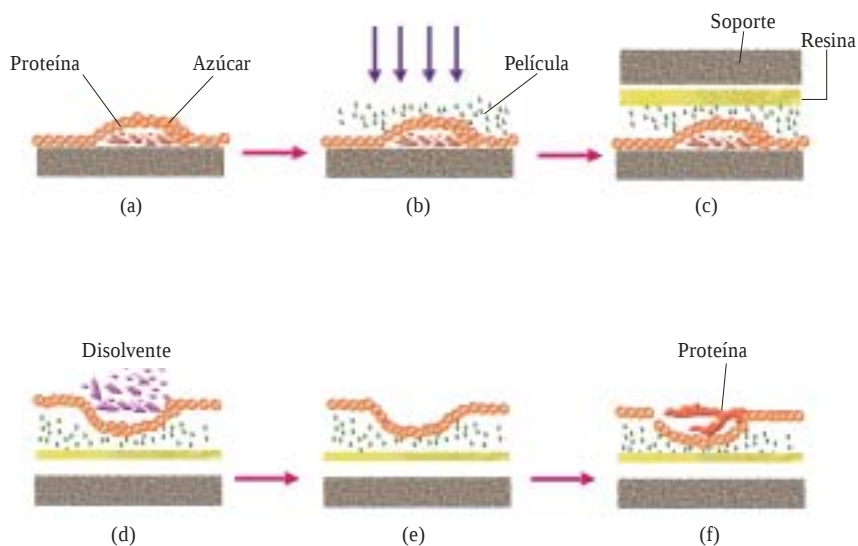


Figura 4. Identificación de proteínas: a) recubrimiento de la proteína con una monocapa de un azúcar, b) deposición de una película de un fluoropolímero, c) fijación a una resina epóxica soportada, d) eliminación de la mica y de la proteína mediante un disolvente, e) nanopozo, f) identificación de la proteína original.

También se pueden utilizar nanomateriales para preservar la piedra caliza de los monumentos artísticos.

rado polímeros que se emplean en la identificación de proteínas.⁶ El procedimiento consiste en depositar una proteína en una superficie de mica; posteriormente la proteína se recubre con una monocapa de un azúcar que tiene interacciones específicas (enlaces tipo puentes de hidrógeno) con la superficie de la proteína (figura 4a). A continuación se deposita una película de un fluoropolímero (figura 4b), que se fija a una resina epóxica soportada (figura 4c). En el siguiente paso se emplea un disolvente para eliminar la mica y la proteína (figura 4d) y se produce un nanopozo (figura 4e) que sirve para identificar a la proteína inicialmente fijada cuando ésta se encuentra presente en una solución desconocida. La microscopia de fuerza atómica es la técnica que permite confirmar que la forma del nanopozo producido depende de la proteína colocada originalmente, mostrando en relieve la “huella” que deja la proteína impresa en el nanopozo. Cuando un nanopozo se

expone a una mezcla de proteínas se observa una afinidad muy fuerte entre la proteína original y el nanopozo, en comparación con otras proteínas de tamaño similar.

Conservación del patrimonio cultural

La aplicación de películas protectoras repelentes al agua constituye otra estrategia de la nanotecnología para frenar el deterioro de monumentos de piedra caliza expuestos a la intemperie (figura 5). La idea es aplicar una película de una sustancia que refuerce (consolide) la estructura del material que se desea proteger, rellenando grietas muy pequeñas de su estructura ($< 50 \mu\text{m}$) y a la vez evitar que el agua penetre en el interior para evitar su deterioro por fracturas. La efectividad de los consolidantes depende de varios factores, de los cuales el más importante es la selección de una molécula que tenga dimensiones aproximadas a las de los componentes de la estructura química de la piedra (en el caso de la piedra caliza se trata de los io-



Figura 5. Columna de Oxkintok, Yucatán. Piedra caliza. Se encuentra en la Sala Maya del Museo Nacional de Antropología.

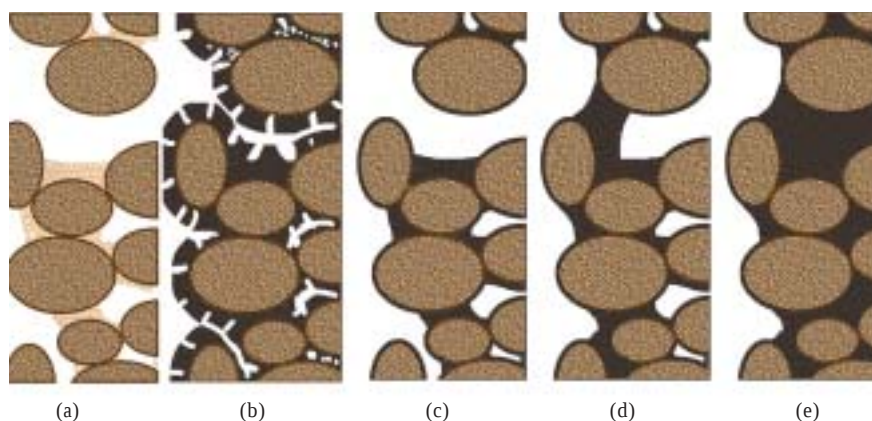


Figura 6. Efecto de la deposición de diferentes agentes consolidantes en los poros superficiales de una piedra: a) iones malonato, b) consolidación empleando un alcóxido de Si, c) formación de una película de poliuretano, d) sellado superficial y e) impregnación total.

nes Ca^{2+} y CO_3^{2-}) para lograr la formación de enlaces químicos entre ellos.

Se han desarrollado diferentes tipos de protección, que se muestran en la figura 6. Entre ellos sobresale el que consiste en enlazar iones malonato (derivados de soluciones diluidas de ácido malónico) en la superficie de una piedra como la caliza (figura 6a), que consiste esencialmente en carbonato de calcio (CaCO_3). De acuerdo con resultados de espectroscopia Raman y dispersión de rayos X a ángulos pequeños (*Small Angle X-ray Scattering* en inglés) se puede realizar una adsorción efectiva de los iones malonato a la superficie de la piedra para modificar sus propiedades superficiales tales como la forma de los poros y la distribución de tamaño de los mismos.⁷ También se pueden emplear los iones fenil malonato, en cuyo caso la capa protectora sería, además, hidrofóbica, ya que contendría grupos fenilo cubriendo la superficie.

De acuerdo con el panorama planteado en estas líneas, el entendimiento de las propiedades fisicoquímicas de los elementos y compuestos químicos y el ingenio humano son esenciales para el desarrollo de materiales nuevos. Así, el panorama es prometedor y el esfuerzo continuo de los investigadores permitirá la preparación de materiales que satisfagan las necesidades de una sociedad cada vez más demandante. —

Bibliografía

¹ K.E. Drexler, *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*, Wiley/Interscience, Nueva York, 1986.

² K.E. Drexler, *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing and Computa-*

tion, Wiley/Interscience, Nueva York, 1992.

³ P.T. Hurley, A.E. Ribbe, J.M. Buriak, "Nanopatterning of alkynes on hydrogen-terminated silicon surfaces by scanning probe-induced cathodic electrografting", *Journal of the American Chemical Society*, **125** (2003) 11334-11339.

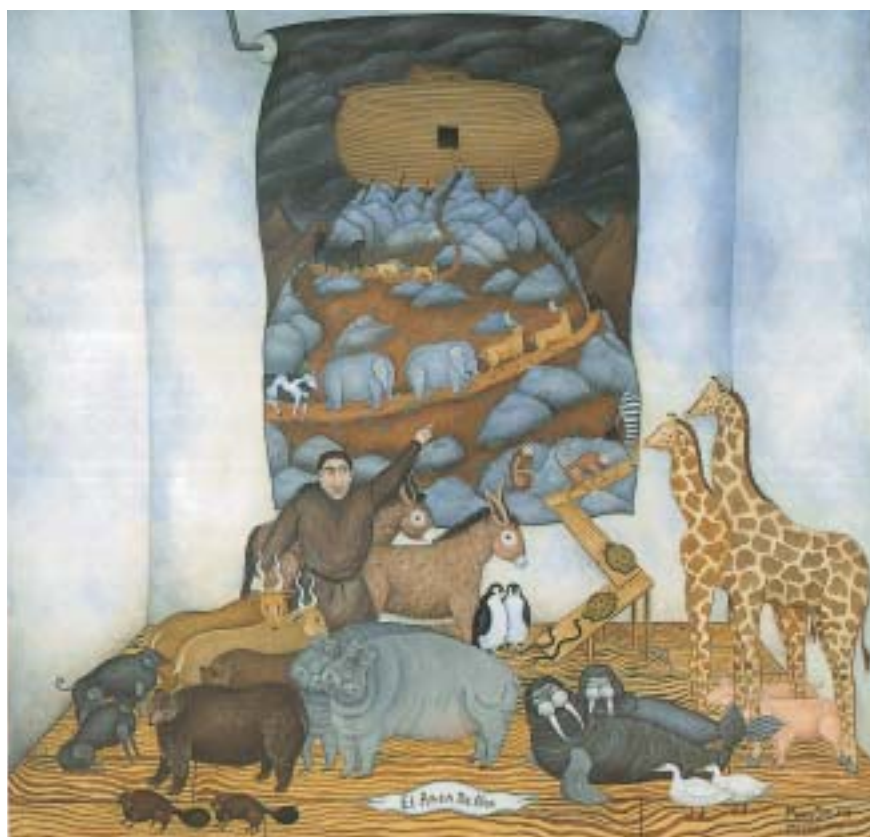
⁴ J. Méndez-Vivar, "Promesas de los nanomateriales para la sociedad del siglo XXI", *Contactos*, **33** (1999) 5-10.

⁵ M. Jacoby, "Tunable lasers from quantum dots", *Chemical and Engineering News*, **81** (2003) 7.

⁶ H. Shi, W. Tsai, M.D. Garrison, S. Ferrar, B.D. Ratner, "Template-imprinted nanostructured surfaces for protein recognition", *Nature*, **398** (1999) 593-597.

⁷ M.F. Salinas-Nolasco, J. Méndez-Vivar, V.H. Lara, P. Bosch, "Passivation of the calcite surface with malonate ion", *Journal of Colloid and Interface Science*, **274** (2004) 16-24.

* jmv@xanum.uam.mx



El arca de Noé. Mary Stuart, 1990. Óleo sobre tela (50 x 50 cm).

La calota de San Rafael de los Milagros

Ilán Leboeiro, Carmen Pijoan y Josefina Mansilla, Dirección de Antropología Física, INAH.

Introducción

En el presente trabajo se estudian las técnicas de manufactura empleadas para la elaboración de una calota encontrada en San Rafael de los Milagros, municipio de Parras, Coahuila. El lugar se localiza dentro de la llamada Comarca Lagunera, situada en el rincón suroccidental del estado de Coahuila y que incluye la fracción suroeste del estado de Durango.

Se trata de una calota que presenta diversas alteraciones o modificaciones tafonómicas *perimortem*, que evidencian prácticas culturales de grupos prehispánicos del norte de México. Lamentablemente, esta calota parece ser el producto de un saqueo o donación lo que, aunado al hecho de que son pocas las fuentes históricas y escasos los trabajos antropológicos en la zona, hace que se pierda información invaluable sobre su con-

texto. Debemos mencionar que el presente trabajo es un primer acercamiento al estudio de material cultural óseo humano proveniente de San Rafael de los Milagros; se plantea entonces como un estudio de caso, por lo cual nuestros resultados y conclusiones distan mucho de ser totalmente representativos y característicos del área cultural de la Comarca Lagunera.

Aun cuando se trata de una pieza aislada proveniente de un sitio nunca antes reportado por los especialistas, esto no le resta importancia ni interés; por el contrario, al no existir hasta el momento una pieza similar y al tratarse de material óseo modificado culturalmente, requiere toda nuestra atención.

De lo anterior se desprende la necesidad de ampliar nuestros estudios, tanto de campo como de gabinete, para extender nuestro conocimiento sobre el tema. También es necesario



Guerrero. Cordelia Urueta, 1980. Óleo sobre tela (130 x 170 cm). Detalle.



Oro. Cordelia Urueta, 1980. Óleo sobre tela (140 x 165 cm). Detalle.

continuar el trabajo multidisciplinario emprendido en este primer acercamiento, ya que ha aportado importantes datos para este caso.

Antecedentes historicogeográficos

San Rafael de los Milagros pertenece actualmente al municipio de Parras y se sitúa dentro de la Comarca Lagunera, que abarca la parte suroccidental del estado de Coahuila y la parte suroeste del estado de Durango.

La Comarca Lagunera está casi totalmente rodeada de sierras que alcanzan a veces gran altura y forman parte del complejo orográfico de la Sierra Madre Oriental, que en el estado de Coahuila corre de este a oeste desde la región de Saltillo y dobla hacia el norte en los alrededores de Torreón (Maldonado, 1956: 33-38). Las sierras están rodeadas por rocas sedimentarias de edad mesozoica y difieren claramente de la Sierra Madre Occidental, de origen ígneo.

Por el oeste, el sur y el este, la Comarca Lagunera recibe tres corrientes fluviales: el río Nazas, el río Aguanaval y el río de Parras. El suelo es de tipo cálcico de textura media y representa 0.18

por ciento de la superficie total de Coahuila. El clima es de tipo seco semicálido con una temperatura anual promedio de 21.2 °C y con una precipitación pluvial al año de 155.8 mm. La vegetación es desértica: cactus con algunas variaciones locales (fuente: INEGI).

El municipio de Parras se localiza en la parte sur del estado de Coahuila, entre las coordenadas 101° 41' y 102° 43' longitud oeste y 24° 50' y 25° 21' latitud norte. A una altura de 1,520 metros sobre el nivel del mar y con una extensión territorial de 9,271.7 kilómetros cuadrados. Limita al norte con el municipio de Cuatrociénegas, al sur con el estado de Zacatecas, al oeste con Torreón y al este con General Cepeda (figura 1). Se divide actualmente en 163 localidades y las principales son Parras de la Fuente, Huariche, San Francisco del Progreso y Garambullo.

En 1568 el teniente de alcalde mayor de Mazapil, Francisco Cano, llegó a la Ciénega o Laguna de Patos, hoy General Cepeda. Diez años más tarde el teniente de gobernador de la Nueva Vizcaya, Martín López de Ibarra, hacía diversas mercedes de tierras en la región de Parras.

El poblamiento en la zona de Parras se inició hacia el año 1578. Nueve años más tarde se produjo una colonización más estable, sin embargo, no fue sino

hasta el 18 de febrero de 1598 cuando el capitán Antón Martín Zapata fundó Santa María de las Parras y no se omitió esfuerzo alguno para asentar a los naturales en diversos poblados, entre los cuales se señalan San Pedro, Santa Ana y otros (Martínez del Río, 1956: 24).

Parras perteneció a la jurisdicción de la Nueva Vizcaya hasta que, por Real Cédula del 21 de mayo de 1785, se agregó a la provincia de Coahuila, cuya capital era Monclova. La villa de Parras fue elevada a la categoría de ciudad el 11 de enero de 1868.

San Rafael de los Milagros pertenece al área cultural denominada de los Irritila o Laguneros, grupos nómadas dedicados a la pesca, caza y recolección. Los habitantes de esta región depositaban a sus muertos en cuevas mortuorias junto con una gran cantidad de objetos de piedra, madera, conchas, hueso, etcétera, ya fueran de uso cotidiano o bien a manera de ofrenda; en el caso de varias cuevas mortuorias de Coahuila el elemento que le da significado como tal es el cadáver o cadáveres ahí depositados en forma de bultos mortuorios.

El bulto mortuario incluye en primer lugar un cadáver, para cuya preparación debe mantenerse flexionado, así como objetos de vestimenta, adornos, instrumentos y otras piezas que lo complementaban (González, 1999: 30). Co-

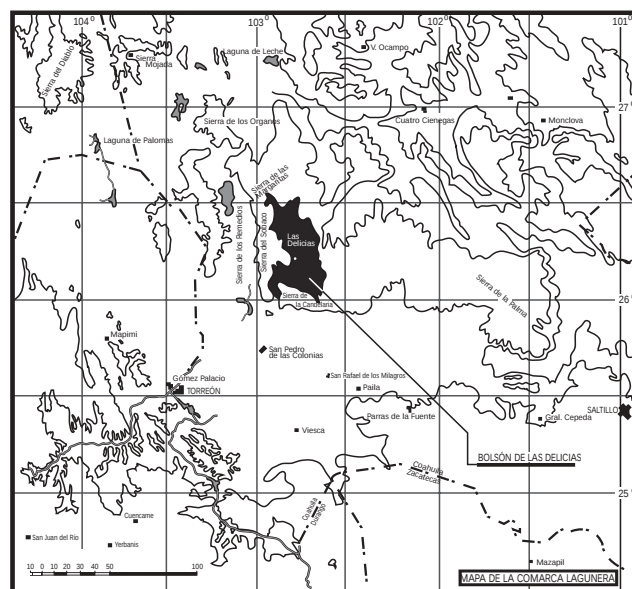


Figura 1. La Comarca Lagunera, tomado de Maldonado-Koerdell (1956).

mo referencia, a 14 kilómetros al sureste de San Rafael de los Milagros se localiza la cueva de la Paila y a 45 kilómetros al noroeste se encuentra la cueva de la Candelaria.

Fray Agustín de Morfi (en Jaén, 1988: 250-251), cronista jesuita, efectuó un recorrido por la Comarca Lagunera a finales del siglo XVIII y menciona que en el estado de Coahuila: "...habitaban

y Walter W. Taylor (1968), entre otros. Taylor (1966: 63) menciona "que en la porción Coahuila de la Chichimeca vivía un extenso grupo de recolectores, que perduró en el tiempo hasta su interrupción por el contacto ibérico. Estos hombres de la Frontera Norte nunca aprendieron a cultivar, a vivir en casas o a elaborar siquiera una alfarería rudimentaria..."

En la zona de la Comarca Lagunera vivían varios grupos nómadas.

las orillas de la laguna de Parras muchas bárbaras naciones conocidas con el nombre general de chichimecas, pero diversos entre sí por el idioma..."

Las tribus principales eran irritilas, mamazorras, neguales, salineros, bajaneros y cabezas que "vivían sin domicilio, sin sociedad y sin religión". Menciona también que en 1682 hubo una peste que casi acabó con "los pocos indios que habían sobrevivido a la conquista y a las luchas con otros grupos indígenas rivales" y en 1778 reporta que encontró una cueva donde sólo había "cadáveres de indios envueltos en finos petates".

Setenta años después, en 1838, Ramírez (en Jaén, 1988: 243) reporta la existencia de una cueva en los alrededores del Bolsón de Mapimí, en cuyo interior había "cerca de mil cadáveres envueltos en tilmas y fajados con bandas".

En 1880 Edward Palmer exploró y extrajo material óseo y cultural de por lo menos cuatro cuevas (Jaén, 1988: 251). Este material lo entregó al Museo Peabody de la Universidad de Harvard y en ese mismo año el curador del museo, el señor Putman, incluye en su informe anual dos notas en las que describe brevemente el material recibido, publicadas en 1881 (González, 1999).

El interés que despertaron los artefactos obtenidos por Palmer produjo una serie de trabajos en torno a los mismos ya entrado el siglo XX, como los de Rubín de la Borbolla (1943), Eduardo Nopera (1945), Martínez del Río (1956)

Comarca Lagunera, es importante destacar algunos ejemplos de modificaciones tafonómicas culturales en cráneos humanos descritos en sitios prehispánicos de México y el sureste de Estados Unidos.

En Tlatelolco, México D.F., los cráneos de las víctimas de sacrificio presentan perforaciones en los parietales y marcas de corte relacionadas con su exhibición en el Tzompantli (Pijoan y Mansilla, 1997: 217-239).

Owsley (1994: 333-343) menciona que en las grandes planicies de Norteamérica existen cráneos-trofeo que se caracterizan por tener perforaciones taladradas a los lados o en la parte superior para poder amarrarse con cuerdas. En Hopewell, Ohio, Estados Unidos, el mismo autor describe que los iroqueses utilizaban cráneos humanos modificados como copas. Cabe mencionar que recientemente se encontró parecido entre los bultos mortuorios de las cuevas de Cuatrociénegas y los Anasazi del suroeste estadounidense.

Marcellino Albertó (1972: 16-19) describe un cráneo-trofeo proveniente de Río Grande, provincia de Córdoba, Argentina:

"[...] Con la deformación de tipo circular de acentuado grado que presenta el cráneo de Río Grande, coexiste otra expresión de prácticas alteratorias intencionales: la ablación *post mortem* de un amplio sector del neurocráneo. Esto se descubre con lógica sorpresa si se considera el lugar de procedencia de la pieza, merced a la existencia de un prolijo trabajo de apertura de la cápsula ósea cefálica mediante golpes sucesivos que permitieron extraer gran parte de los huesos del hemicráneo izquierdo: porción superoexterna del frontal, prácticamente todo el parietal, y si no todo el temporal por lo menos su porción escamosa íntegra. La línea de fractura se compone de impactos netos, regularmente aplicados, que han dejado bordes a bisel sobre la cara externa de los huesos recordando en conjunto la morfología de los artefactos denticulados de las industrias líticas [...] en el momento de realizar el procedimiento fracturador los

Las descripciones y análisis de material arqueológico de la Comarca Lagunera, incluyendo el estudio de Aveleyra (1956) en la Cueva de la Candelaria, Taller de la Poza Salada y Paila, así como los de Arturo Romano (1956), no reportan materiales culturales que evidencien actividades rituales en restos óseos humanos. Este caso de utilización de parte de un cráneo humano llama la atención en ese sentido.

Aun cuando no se haya establecido una relación directa con el área de la



Formas ascendentes. Cordelia Urueta, 1980. Óleo sobre tela (140 x 170 cm). Detalle.



Figura 2. Calota proveniente de San Rafael de los Milagros, Coahuila. Norma lateral izquierda.

huesos estaban suficientemente frescos como para que la elasticidad suturaria impidiese la franca desarticulación de ambos parietales por efecto de los golpes [...].”

Material

El material lo conforma únicamente una calota, denominada así cuando la única porción del cráneo conservado y/o articulado es la bóveda craneana, que consta de los huesos parietales, el frontal

neana y en la ligera inserción muscular, en comparación con material proveniente de la Candelaria, Coahuila, y asumiendo que comparten características físicas similares (Romano, 1956: 24-26).

Para la asignación de la edad nos basamos en la obliteración de las suturas, tamaño y grosor de la calota, y concluimos que se trata de un sujeto adulto cuya edad podría estar entre los veinte y treinta años biológicos en el momento de la muerte, con las reservas que impli-

La calota perteneció a una mujer adulta y tiene doce horadaciones y una sutura.

y el occipital. Tiene la inscripción “San Rafael de los Milagros, municipio de San Pedro de las Colonias, Coahuila” sobre el parietal izquierdo (figura 2).

Este ejemplar se encontró dentro de una caja del acervo osteológico de la Dirección de Antropología Física mientras se buscaba material específico de Coahuila. La caja, rotulada como “La Reforma Coahuila”, contiene además un cráneo infantil con esta denominación.

Debido a que hasta el momento no hay datos arqueológicos y no existe otro material que provenga de San Rafael de los Milagros, no se ha podido determinar la temporalidad ni el contexto original de la pieza.

Esta calota perteneció probablemente a un individuo de sexo femenino, con base en la “gracilidad” de la bóveda cra-

ca asignar la edad sólo con un elemento óseo, que además de estar incompleto es un marcador que no es suficientemente confiable por sí mismo (Masset, 1989: 71-87).

La porción del cráneo en estudio fue separada del resto del cráneo por medio de golpes para despojarla del cráneo facial y los temporales, lo que convierte esta porción craneal en una calota.

Presenta un total de doce oradaciones de tipo cónico: seis de éstas se localizan en el frontal y el parietal (figura 3) y tiene costuras de cordel de fibra notablemente bien conservadas. Del lado izquierdo de la bóveda se observan dos oradaciones dispuestas como las anteriores; conserva un pequeño cordel de fibra colgando de una de las perforaciones. Podría suponerse que guardaría si-

metría con el lado derecho pero está fragmentado en donde pudo haber tenido dos pares más de estas oradaciones.

El parietal izquierdo presenta una fractura *perimortem*, por lo cual tiene cuatro perforaciones hechas al parecer para restaurar la pieza mediante amarres de cordel de fibra. Este tipo de restauración es común en la Comarca Lagunera y se observa en recipientes de calabaza (guaje) halladas en la cueva de La Paila (figura 4) y descritas por Aveyra (1956: 190-195).

Distribuidas en toda la superficie exterior de la calota se aprecian marcas intencionales de corte, producidas por descarnamiento y raspado, que se describen más adelante en detalle. También es notable la presencia de fracturas intencionales por percusión, distribuidas en los bordes de la calota; se aprecian claramente tres de éstas en el frontal, una en el parietal derecho y dos en el occipital. En la tabla externa de los parietales, cerca a la sutura sagital, se observa también un desgaste con textura granulosa.



Petróleo. Cordelia Urueta, 1980. Óleo sobre tela (140 x 165 cm). Detalle.



Figura 3. Amarre con cordel de fibra.

Métodos y técnicas

Con objeto de obtener mayor información sobre este material, se hizo un análisis macroscópico y morfoscóptico de las alteraciones tafonómicas observadas, empleando las técnicas propuestas por Pijoan y Pastrana (1989) y Botella, Alemán y Jiménez (2002), referentes a manifestaciones culturales presentes en hueso. Además de estos análisis se empleó la técnica de difracción de rayos X, que identifica los compuestos químicos que contiene una muestra, así como su concentración, con el fin de identificar los elementos que pudiera contener, pues forman parte del contexto de la pieza.

Se analizaron cuatro muestras tomadas de residuos minerales depositados dentro y fuera de la bóveda craneana gracias a que ésta no se limpió a fondo, como era costumbre en el pasado.

Debido a que no existen registros de campo, nos abocamos por el momento al análisis morfoscóptico y fisicoquímico del material, con objeto de determinar los procesos técnicos usados por estos grupos nómadas para la elaboración de la pieza y la posible función de la misma.

Para el análisis morfoscóptico fue necesario utilizar una lupa así como contar

con una buena iluminación para apreciar mejor las modificaciones tafonómicas de la pieza y ubicarlas anatómicamente mediante una cédula de registro gráfico (Pijoan, 1987: 429-435). Una vez hecho esto distinguimos las siguientes modificaciones: a) cortes y marcas en hueso: que consisten en procesos para separar las masas musculares y aponeurales del hueso para las que se utilizaron las técnicas de desollamiento, descarnamiento y raspado; b) cortes del hueso: que es la acción de modificar la estructura anatómica de un hueso y se realizó mediante tres técnicas: percusión (fracturas), perforación y arrancamiento.

Se tomaron cuatro muestras de tierra aún adherida a la calota, tres de la cara interna del occipital, el frontal y los canales vasculares de los vasos menín-

sustancias que se pueden cristalizar, por ejemplo el caso de muchas proteínas. Los métodos de difracción de rayos X también pueden emplearse en sustancias pulverizadas cristalinas (método de polvos). La difracción de rayos X en material poco ordenado o no cristalino está en etapa de desarrollo incipiente.

El método de polvos consiste en pulverizar la muestra hasta obtener un polvo fino y homogéneo; de esta manera se obtiene un enorme número de cristales orientados en todas las direcciones posibles. Es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre las fases cristalinas presentes en una muestra. Este método se basa en el hecho de que cada fase tiene un patrón de difracción característico, con lo cual se puede cotejar

La calota tiene cortes que indican que fue desollada y descarnada.

geos medios y una de la tabla externa del frontal. Estas muestras se analizaron con el método de polvos y la técnica de difracción de rayos X.

El uso de la difracción de rayos X en el estudio de minerales es de suma importancia, no sólo para identificar materiales minerales, sino para analizar estructuras. Esta técnica se emplea en

buscando un ajuste exacto con los datos de difracción de una fase conocida en el banco de datos del JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards) y, por lo tanto, asumir que dicha fase está presente o no en la muestra que se estudia.

Las muestras se analizaron en un difractómetro Siemens D500 acoplado a



Figura 4. Vasija de calabaza con costuras en fracturas antiguas.

un tubo de rayos X con ánodo de cobre. La radiación $K\alpha$ se seleccionó con un monocromador de haz difractado y los patrones de difracción se midieron con un contador de centello.

Resultados

Cortes y marcas en el hueso

Se localizaron múltiples marcas de corte relacionadas con la técnica de descarnamiento. Éstas se distinguen por ser más profundas que las marcas de raspado y porque son paralelas entre sí, pues en algunos lugares era necesario insistir en el corte para desprender las masas musculares; en el caso de la calota de San Rafael de los Milagros, al tratarse de un individuo del sexo femenino, las inserciones no son tan robustas, por lo tanto se observan marcas poco profundas pero claramente diferenciables de las de raspado. Las marcas se localizan en la tabla externa del frontal (figura 5d), paralelas a la línea media; también se observan marcas de este tipo en la porción de la aponeurosis temporal izquierda. El oc-

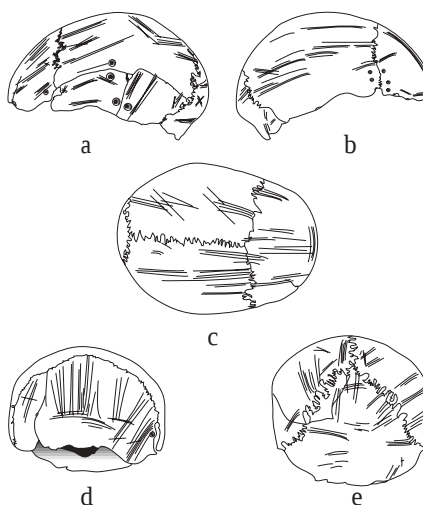


Figura 5. Registro gráfico de marcas y cortes en hueso de la calota de San Rafael de los Milagros.

parietales y el occipital son en conjunto muy delgadas, poco profundas y distribuidas generalmente en una sola dirección, lo que las diferencia claramente de las marcas producidas por otros mate-

Es probable que se hayan usado navajas de obsidiana como herramientas.

capital presenta marcas de corte transversales de descarnamiento sobre la tabla externa, que se localizan entre las líneas curvas superiores e inferiores.

Las marcas producidas por raspado son numerosas estrías irregulares sobre la superficie del hueso y pueden, a veces, orientarse en un sentido predominante (Botella, Alemán y Jiménez, 2000: 62-63), con el fin de remover el periostio. Observamos que este tipo de marcas se encuentran distribuidas en toda la calota y están orientadas longitudinalmente, salvo en el frontal y el occipital, pues en esos huesos se orientan transversalmente.

Con respecto a las técnicas y herramientas empleadas en la manufactura de esta pieza, creemos que es muy posible que se hayan utilizado navajas prismáticas de obsidiana, dado que el tipo de marcas que observamos en el frontal, los

riales como el sílex o el pedernal, que dejan huellas más burdas sobre el hueso.

Cortes del hueso

Se detectaron fracturas producidas por la técnica de percusión distribuidas en los bordes de la calota con el fin de separar el cráneo facial, los temporales y la base del cráneo, para aprovechar la forma cóncava de la bóveda.

Se observan varias fracturas por percusión en el frontal, que dejan el borde festoneado debido a los golpes producidos con un instrumento agudo (Botella, Alemán y Jiménez, 2000: 79-82). Las marcas son más grandes en la tabla interna debido a que los golpes se dieron de afuera hacia adentro, salvo el caso de una fractura por percusión en el borde del parietal derecho, que fue hecha de adentro hacia afuera.

Las herramientas necesarias para el

método de percusión constan de un martillo o percutor y uno o dos apoyos que forman el yunque (Pijoan y Pastrana, 1989: 429-435). Es notable una fractura no intencional (accidental) sobre el parietal izquierdo (figura 6), que posiblemente se produjo al desarticular el temporal derecho apoyando en una superficie el lado izquierdo del cráneo, lo que provocó una presión excesiva; la fractura está sobre el punto de apoyo y produjo esquirlas en la tabla exterior.

Pensamos que con el fin de restaurar y consolidar esta fractura se practicaron cuatro oradaciones a cada lado de ésta, que se suman a las ocho restantes sobre la sutura frontoparietal ya descritas, estas últimas tenían un propósito muy diferente, probablemente el cordel de fibra todavía presente sirviera como amarre a alguna especie de agarradera o asa para facilitar su transporte.

Las doce oradaciones son de tipo cónico, los orificios de entrada ubicados en la tabla exterior presentan un diámetro mayor respecto a los de salida en la tabla interna. Presentan también una desviación del eje del punzón respecto al orificio de entrada, lo que hace que éste sea irregular, por lo tanto suponemos que para la técnica de perforación en el caso de la calota de San Rafael de los Milagros se utilizó un taladro opera-

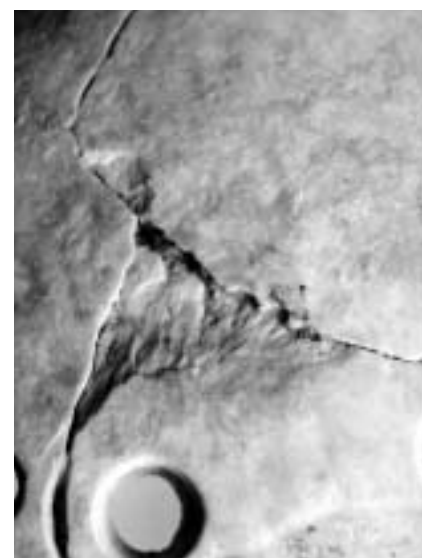


Figura 6. Fractura accidental en el parietal izquierdo.

do con ambas manos, probablemente fabricado con la diáfisis de un hueso largo, logrando así una penetración continua pero difícilmente recta (Semenov, 1981: 36-46).

Los resultados obtenidos por medio de la técnica de difracción de rayos X a ángulos pequeños son los siguientes:

Muestra 1: tabla interna del occipital. Cuarzo, calcita, albita, caolinita, saponita y un compuesto de magnesio-hierro-aluminio.

Muestra 2: canal vascular de los vasos meníngeos medios (parietales). Cuarzo, calcita, albita, beidelita y un compuesto de hidróxido silicato de potasio-magnesio-aluminio.

Muestra 3: tabla externa del frontal. Calcita, cuarzo y albita.

Muestra 4: tabla interna del frontal. Cuarzo, calcita, albita y un compuesto de aluminosilicato sódico.

Discusión y conclusiones

Todas las modificaciones tafonómicas observadas en la calota de San Rafael de los Milagros fueron practicadas *perimortem*, debido a que las marcas de corte así como de fractura no presentan superficies irregulares, pulverulentas o variaciones de color como ocurre con un hueso seco antiguo (Aleman, Botella y Jiménez, 2000: 93-98).

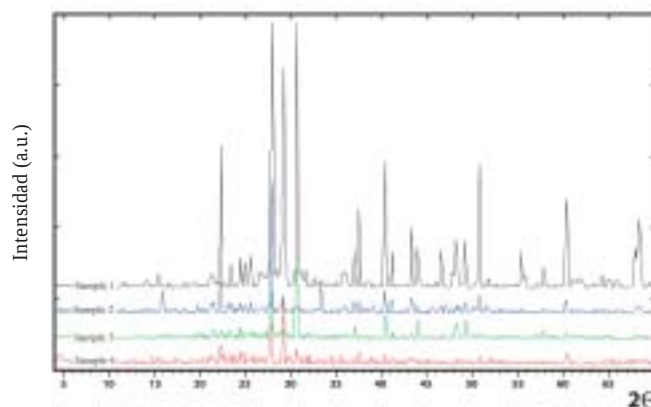
El patrón de modificaciones tafonómicas permitió determinar las técnicas empleadas en la manufactura de la calota de San Rafael de los Milagros.

Es evidente que para la fabricación de una pieza como ésta fue necesario importar navajas o núcleos de obsidiana, que es muy escasa en Coahuila, lo cual podría hablar de un posible intercambio comercial con otros grupos prehispánicos, probablemente de Zacatecas (Cabrero, 1989: 50-59).

El hecho de que no han sido reportados casos similares en la Comarca Lagunera o en otras regiones del norte de México sugiere la importancia y el valor que como pieza única tiene.

Respecto a su función, proponemos que los minerales detectados con la técnica de difracción de rayos X —predominan los silicatos de aluminio— en las

Figura 7. Patrones de difracción por el método de polvos.



muestras tomadas del interior de la bóveda craneana pudieron haber servido, de manera muy rudimentaria, para el tratamiento de úlceras del sistema gastrointestinal con base en los recientes estudios realizados en momias del norte de México, en las que se detectó la *helicobacter pylori* (en prensa), que es un factor predeterminante de cáncer duodenal. Es importante mencionar que no se encontró silicato de aluminio en el exterior de la calota.

Este tipo de espiroqueta, descubierta recientemente, altera el equilibrio que mantiene la integridad de la mucosa gastroduodenal frente a la agresividad

del jugo gástrico, la sintomatología clínica se caracteriza por brotes de epigastralias con periodos de curación aparente; aparecen al poco tiempo de las comidas y se calman con la nueva ingestión de alimentos o de alcalinos.

El aluminio libera iones positivos y se torna ácido, pero en asociación química con otros compuestos, tales como silicato, potasio o magnesio, entre otros, forma sales alcalinas. Este tipo de sales alcalinas se han utilizado como amortiguadores del Ph gástrico hasta nuestros días; son muy conocidos los carbonatos de calcio, el bicarbonato de sodio, la leche de magnesia y por supuesto los silicatos de aluminio, que tienen la propiedad, al ser administrados por vía oral, de formar una emulsión o película que protege la mucosa gástrica y evita el contacto del ácido clorhídrico con las células epiteliales, por lo que no se forman úlceras.

En medicina alternativa (Dominguez, 2001) se utilizan distintos tipos de arcillas, que en general contienen silicatos de aluminio, como tratamiento para diversos padecimientos, y su aplicación puede ser variada; como uso interno: “en casos de irritaciones y úlceras, actúa eliminando las células destruidas y fomentando la reconstrucción de nuevas” para lo cual “se deja reposar la arcilla con agua algunos días y después se administra en pequeñas dosis por vía oral durante algunas semanas”.

Los silicatos de aluminio se encuentran de forma natural principalmente en arcillas, se localizan en pequeñas vetas y en poca cantidad, es decir no es común



Amenaza. Cordelia Urueta, 1980. Óleo sobre tela (135 x 165 cm). Detalle.

encontrarlos como componentes naturales de los suelos.

Si fuera posible localizar y tomar muestras del sitio exacto de donde la calota fue extraída, así como localizar y muestrear las vetas de arcilla de donde probablemente obtenían los silicatos de aluminio, podríamos compararlas con las ya obtenidas para corroborar o no esta hipótesis.

Con las salvedades del caso, probablemente esta pieza fue depositada junto o dentro del bulto mortuorio de su propietaria en alguna cueva mortuoria en el área de San Rafael de los Milagros, rasgo cultural común en la Comarca Lagunera. —

Agradecimientos

A los doctores María Cristina Piña Barba y a Pedro Bosch del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM por su interés, ayuda e interpretación en el análisis de difracción de rayos X. A la química Leticia Baños del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM por la realización del análisis de difracción de rayos X. A la geóloga Dalia Noyola Isgleas del Servicio Nacional de Inspección y Certificación de Semillas de la SAGARPA por sus interesantes observaciones sobre este estudio. A la arqueóloga Leticia González Arratia del Centro Regional INAH Coahuila por su valiosa información sobre el área de la Comarca Lagunera.

Bibliografía

J.M. Albertó, *La mutilación dentaria intencional en Argentina: a propósito de un nuevo caso en un cráneo-trofeo de la provincia de Córdoba*, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina, 1972, 16-19.

Anuario estadístico de Coahuila de Zaragoza, México, INEGI / Gobierno del Estado de Coahuila, 2001.

L. Aveleyra, “Los materiales de piedra de la cueva de la Candelaria y otros sitios en el Bolsón de las Delicias, Coahuila”, *Memorias del INAH*, Vol. 1 (1956), México, 56-203.

M.C. Botella, I. Alemán y S.A. Jiménez, *Los huesos humanos. Manipulación y altera-*

ciones, Universidad de Granada / Bellaterra, España, 2000.

M.T. Cabrero, *Civilización en el norte de México*, UNAM, México 1989.

C.M. Domínguez, *La arcilla terapéutica*, www.aurasalud.com/articulos/art_medico_alternativa/arcilla.htm, 2001.

A.L. González, *La arqueología de Coahuila y sus fuentes bibliográficas*, INAH, (Col. Científica, núm. 390), México, 1999.

_____, *Museo Regional de la Laguna y la cueva de La Candelaria*, INAH, México, 1999.

M.T. Jaén, “La antropología física en Coahuila”, en Carlos García Mora (coord.), *La antropología en México, La antropología en el Norte de México*, núm. 12, (1988), INAH, México, 1988.

M. Maldonado-Koerdell, “Cueva de la Candelaria. Geografía, vegetación y geología”, *Memorias del INAH*, Vol. I, (1956), México, 33-53.

P. Martínez del Río, “Cueva de la Candelaria. Investigaciones anteriores y extensión de la cultura”, *Memorias del INAH*, Vol. I, (1956), México, 16-23.

C. Masset, “Age estimation on the basis of cranial sutures”, en Mehmet Yascar Iscan (coord), *Age Markers in the Human Skeleton*, Thomas Books, Illinois, 1989.

E. Noguera, “El *átlatl* o tiradera”, en *Anales del Museo Nacional de Arqueología, Historia y Etnología*, núm. 3, quinta época, INAH, (1945), México, 208-220.

D.W. Owsley, “Warfare in coalescent

tradition populations of the Northern Plains”, en D.W. Owsley y R.L. Jantz (coords.), *Skeletal Biology in the Great Plains. Migration Warfare, Health, and Subsistence*, Washington, Smithsonian Institution Press, 1994.

C.M. Pijoan A. y A. Pastrana, “Evidencias de actividades rituales en restos óseos humanos en Tlatelcomila, D.F.”, en M. Carmona (coord.), *El Preclásico o formativo. Avances y perspectivas*, México, INAH, 1989.

C.M. Pijoan A. y A. Pastrana, “Método para el registro de marcas de corte en huesos humanos. El caso de Tlatelcomila, Tetelpan, D.F.”, en M.E. Sáenz F. y X. Lizarraga C. (coords.), *Estudio de antropología biológica. III*, México, UNAM / INAH, 1987.

C. Pijoan A y J. Mansilla Lory, “Evidence for human sacrifice, bone modification and cannibalism in Ancient Mexico”, en Martin y D.W. Flayer (coords.), *Troubled Times: Violence and Warfare in the Past*, Amsterdam, Gordon and Breach Publishers, 1997.

A. Romano P., *Los restos óseos humanos de la Cueva de la Candelaria, Coahuila* (craneología), México, ENAH, (tesis), 1956, 24-26.

D. Rubín de la Borbolla, “La antropología física en el Norte de México”, en *El Norte de México y el Sur de los Estados Unidos*, Tercera Reunión de la Mesa Redonda sobre Problemas Antropológicos de México y Centroamérica. Sociedad Mexicana de Antropología, México, 1943.

S.A. Semenov, *Tecnología prehispánica. Estudio de las herramientas y objetos antiguos a través de las huellas de uso*, Akal Editor, Madrid, 1981.

W. Taylor Walter, “A Burial Bundle from Coahuila, México”, en A. H. Schroeder (coord.), *Collected Papers in Honor of Lyndon Lane Hargraves*, Papers of the Archaeological Society of New Mexico, Museo de Nuevo México, Albuquerque, 1968.

W. Taylor Walter, “Archaic Cultures Adjacent to the Northeastern Frontiers of Mesoamerica”, en *Handbook of Middle American Indians*, Vol. 4, Archaeological Frontiers and External Connections, University of Texas Press, Austin, 1966.



Espía. Cordelia Urueta, 1980. Óleo sobre tela (120 x 140 cm). Detalle.

Tecnología para la selección y evaluación de nuevos materiales

Silverio Hernández Moreno,* Posgrado de Arquitectura, UNAM.

Resumen

Este trabajo propone un método para la selección y evaluación de nuevos materiales, principalmente compuestos, empleados en la industria de la construcción. La tecnología consta de varios pasos para la correcta selección y evaluación de materiales para determinadas aplicaciones e incluye un método específico para la elección de las materias primas que conforman los materiales a utilizar, a partir de requerimientos y parámetros de diseño de materiales. Se apeg a un modelo sistemático que integra varios criterios, tanto arquitectónicos, como constructivos y ecológicos, útiles para el uso adecuado de los nuevos materiales en la arquitectura. Así, el método ayuda a la creación de nuevos materiales y también al mejoramiento de los ya existentes; también produce óptimos resultados en la

evaluación de nuevos materiales de construcción, principalmente estructurales, y por lo tanto se considera un método viable para diseñar materiales con mejores características y propiedades.

Introducción

Seleccionar los materiales es de suma importancia para la industria de la construcción, ya que gracias a los avances tecnológicos existe una gran variedad de productos novedosos con características específicas y cada día aparecen materiales que cumplen con los requerimientos y resuelven las necesidades de las distintas industrias. Actualmente existen materiales que representan soluciones reales a determinadas necesidades, aunque aún no cuentan con la aceptación del mercado, pues



Doménico. Claudia Pérez-Pavón, 2003. Díptico. Óleo sobre caoba (270 x 56 cm). Detalle.



Gerardo. Claudia Pérez-Pavón, 2003. Óleo sobre caoba (56 x 110 cm).

requieren un periodo de adaptación. Aun así, la demanda se incrementa entre los usuarios que desean calidad y mayor rendimiento que los que ofrecen los materiales tradicionales. Esto hace que surjan empresas para producir los nuevos materiales con alta calidad.

Los gobiernos de todo el mundo, incluyendo los más importantes de Latinoamérica, han emitido diversos reglamentos y leyes para proteger y mejorar el medio ambiente, lo que hace que los materiales desempeñen un papel importante. Por ejemplo, los programas de mejoramiento del aire han logrado que la industria automotriz fabrique vehículos más ligeros, con catalizadores y en los que el combustible tiene mayor rendimiento; por eso los materiales de baja densidad y alta resistencia mecánica tienen gran importancia en muchos sectores, entre ellos la construcción.

Cada industria elige materiales para determinados fines prácticos; la construcción selecciona materiales viables, factibles en costo, estructuralmente resistentes a la fractura, limpios y con posible reciclamiento en el futuro. El interés en los materiales de poco peso y buena resistencia estructural han abierto el campo de los materiales compuestos o composites, de los que a continuación se analiza tanto el comportamiento como el proceso de fabricación y sus muchas aplicaciones en la industria de la construcción.

Un material debe permitir la adecuada fabricación, el reciclamiento, el mejoramiento de las propiedades, el ba-

Los materiales de baja densidad y alta resistencia son importantes para la construcción.

jo costo, la rentabilidad, el bajo peso y la buena resistencia, entre otras cualidades de un producto, por lo tanto la selección del material es relevante tanto para la fabricación de los productos ya existentes como para los nuevos; por eso recientemente muchos compuestos han sustituido en diferentes aplicaciones al acero y al aluminio, por citar un ejemplo. Ca-



Juan Pablo. Claudia Pérez-Pavón, 2003. Óleo sobre caoba (56 x 110 cm). Detalle.

be hacer notar que el costo de los compuestos es aparentemente mayor que el de los metales, pero si se entiende que es más económico producir grandes volúmenes y que los compuestos mejoran propiedades tanto estructurales como de corrosión y estéticas, se logra un ahorro global y también en el mantenimiento preventivo o correctivo.

Las propiedades que debe tener un material para elaborar un producto son los datos necesarios para su diseño y para seleccionar los materiales de su proceso de fabricación; sin embargo, las propiedades de cada material que se va a emplear difieren según el paso del proceso en el que intervenga. En la etapa inicial del proceso de diseño o etapa conceptual la información queda abierta para distintas posibles aplicaciones generales, es decir existe un abanico gran-

de de usos y aplicaciones. La información técnica para cada material prevé información básica sobre varios tipos de materiales compuestos.

Método de selección de materiales por comparación entre materiales similares

Este método es flexible debido a que las propiedades de un material —como densidad, resistencia, costo, durabilidad, trabajabilidad e incluso reciclamiento— son importantes para el uso que se le va a dar a dicho material. La importancia de cada propiedad es distinta para cada aplicación y depende de las características que se deseen en el producto final; también debe considerarse el costo de producción del material. Se sabe que en la industria de la construcción el costo¹ de los materiales representa alrededor de cincuenta por ciento del valor total del edificio, sólo en la fabricación de automóviles el costo de los materiales representa un porcentaje más elevado; en cambio, en la industria de la electrónica,



Pablo. Claudia Pérez-Pavón, 2003. Óleo sobre caoba (56 x 110 cm).

el costo sólo representa entre cinco y diez por ciento del valor total del producto; por lo tanto es indispensable considerar un factor de costo en la selección de los materiales.

De acuerdo con este método, a cada propiedad se le asigna determinado valor, que depende de la importancia durante su uso; como las propiedades se miden en distintas unidades, cada propiedad está regulada para alcanzar determinado valor numérico de funcionalidad, que se obtiene con una técnica escalatoria, de tres formas según el tipo de propiedades requeridas.

Escalatoria para propiedades de valores máximos requeridos

Es conveniente que algunas propiedades, como la resistencia a la tensión o a la compresión, el módulo de elasticidad y la rigidez, entre otras, tengan valores máximos; cada propiedad está ajustada o escalada en un rango de 0-100, de la siguiente forma:

Propiedad escalada = α

$\alpha = \frac{\text{Valor numérico de una propiedad}}{\text{Valor más alto en la misma categoría}} \times 100$

Escalatoria para propiedades de valores mínimos requeridos

$\alpha = \frac{\text{Valor más bajo en la misma categoría}}{\text{Valor numérico de una propiedad}} \times 100$

Escalatoria para propiedades no cuantitativas

Son propiedades como la reparabilidad, la reciclabilidad y la trabajabilidad, que no pueden cuantificarse exactamente con valores numéricos. Cada propiedad tiene un valor subjetivo como se muestra en la tabla 1.

Cuando se han escalado todas las propiedades del material, el indicador de rendimiento del material (γ)² se determina como sigue:

$\gamma = \sum w_i \alpha_i$

En donde w es el factor de importancia en la escala de 0-100 (asignado por el diseñador, el arquitecto o el ingeniero), α es una propiedad escalada e i es

la suma de ambas variables.
Este método de selección y evaluación de materiales puede resumirse en los siguientes puntos: a) escalatoria de materiales cuando se requieren valores máximos (por ejemplo resistencias mecánicas), valor numérico de una propiedad dividido entre el valor más alto de la categoría (100), b) escalatoria de materiales cuando se requieren valores mínimos (por ejemplo conductividad térmica), valor más bajo en la misma categoría dividido entre el valor numérico de la propiedad (100).

Descripción de los pasos específicos en el proceso general de selección de materiales

Los siguientes pasos son los de la metodología planteada para seleccionar y evaluar las materias primas necesarias para la fabricación de nuevos materiales, principalmente compuestos, para su uso en la industria de la construcción:

Determinación de las propiedades y requerimientos para el diseño del material o producto (parámetros de diseño)

Lo primero es determinar las necesidades y requerimientos que deberá tener el material. Una vez que se sabe para qué se va a emplear el material, sus características se traducen a parámetros de diseño, que son las propiedades requeridas y que deben cumplirse en el material seleccionado con objeto de satisfacer la aplicación planteada.

Un ejemplo: si la necesidad es un material para utilizarse de manera estructural, térmica y acústica en muros, se requieren parámetros como resistencias mecánicas, térmicas y acústicas de las materias primas a proponer, teniendo

Propiedad	A	B	C	D	E
Reciclabilidad	Pobre	Buena	Excelente	Satisfactoria	Muy buena
Valor subjetivo	1	3	5	2	4
Propiedad escalada	20	60	100	40	80

Tabla 1. Escalatoria de propiedades no cuantitativas.

do siempre en cuenta las características de costo, trabajabilidad y durabilidad de los materiales.

Preselección de posibles materiales

Como primer filtro de selección se escogen varios materiales con características similares a los parámetros de diseño

utilizar los materiales evaluados en la industria de la construcción. Este cuarto paso es importante para la comprobación del método planteado en la investigación y su confiabilidad en el uso y la recomendación del mismo. Debe ponerse mucha atención en la calidad del producto por medio del conocimiento

terminada y que la suma final de los valores de importancia en cada propiedad o parámetro de diseño del material planteado determinan las materias primas que deben constituir cada material.

A raíz de la comprobación del método propuesto se generó una hoja de Math Cad para el cálculo de las escalatorias de cada una de las propiedades planteadas en el ejercicio o caso de estudio de la propuesta de investigación, que es el resultado de dicha investigación, asimismo trabajamos actualmente en la generación de un software. —

Los nuevos materiales deben ser durables, fáciles de trabajar, ecológicos y de bajo costo.

establecidos con anterioridad; como hay miles de materiales para escoger, son necesarios el criterio y la experiencia del seleccionador, ya sea un arquitecto o un ingeniero; los materiales preseleccionados se someten al método de evaluación planteado y así pueden seleccionarse las materias primas correctas para las aplicaciones específicas.

Determinación de los materiales definitivos

En esta etapa del procedimiento se evalúan los materiales por medio del método comparativo ya descrito, que parte de la selección de parámetros de diseño del material y de las escalatorias respectivas de cada propiedad; así, se suman los valores de cada propiedad y se determina qué materias primas se usarán. Simultáneamente debe escogerse el tipo de proceso necesario para producir el o los elementos para determinada aplicación; para elegirlo es necesario tomar en cuenta los costos, el tiempo de producción y la calidad del producto con base en el modelo de aplicación de nuevos materiales (ANMCARQ)³ resumido antes y que se refiere a la integración de criterios (o subsistemas del modelo); también hay que considerar las normas técnicas, el proyecto arquitectónico y las disposiciones ecológicas.

Ejecución de pruebas de laboratorio y evaluación final del material

Las pruebas físicas en el laboratorio se realizan para determinar si el material es apto para su uso en procedimientos constructivos y constituyen la base para

del modelo ANMCARQ propuesto para la integración de los criterios que rigen la aplicación de los nuevos materiales en la arquitectura.

Conclusiones

La tecnología planteada forma parte de un modelo de aplicación de nuevos materiales compuestos en la construcción (ANMCARQ), que surge de un proyecto de investigación en el que se pone énfasis en la integración de subsistemas arquitectónicos, constructivos y ecológicos que determinan la manera de evaluar materiales para determinadas aplicaciones en la construcción. Se concluye también que la determinación de los parámetros de diseño es de gran importancia para seleccionar las materias primas correctas para una aplicación de-

Notas

¹ National Research Council, Materials, *Science and Engineering for the next years*, National Academy Press, Washington, D.C., 1999.

² Hernández Moreno, Silverio, "Tecnología de materiales compuestos-cerámicos y sus aplicaciones en arquitectura", tesis de doctorado en arquitectura, UNAM, México, 2004.

³ Este modelo, denominado ANMCARQ, plantea la solución para la integración de los subsistemas necesarios para la aplicación de nuevos materiales en la industria de la construcción y en la arquitectura. Dicho modelo se describe con detalle en la tesis señalada en el punto anterior.

* silverhm2002@yahoo.com.mx



Luis. Claudia Pérez-Pavón, 2003. Óleo sobre caoba (56 x 110 cm).

Los materiales y su biocompatibilidad: hidroxiapatita

Alfredo Amor Márquez, Laboratorio de Biomateriales,
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Materiales biocompatibles

La ciencia encargada del estudio y la fabricación de materiales se ha visto en la necesidad de buscar y desarrollar materiales que puedan estar en contacto directo con el cuerpo humano y con tejido vivo en general sin causar ningún daño. Este tipo de materiales se denominan biocompatibles o bioinertes, dependiendo de si existe o no interacción con el organismo; los biocompatibles pueden ser materiales metálicos, cerámicos o poliméricos, entre otros, y la única restricción es que no causen daño alguno ni provoquen rechazo por parte del cuerpo humano.¹

Las cualidades de un material biocompatible deben ser las siguientes: a) no producir respuesta del sistema inmunitario, b) no ser tóxico, c) no ser carcinogénico, d) no ser incompati-

ble médicamente y e) no ser incompatible hemodinámicamente. La biocompatibilidad puede definirse como la aceptación biológica de los materiales por los tejidos del organismo en varios niveles, como material/tejido, factores mecánicos y reacción a la degradación.¹

El uso principal de los materiales biocompatibles es como prótesis que se implantan en el cuerpo humano o animal. También se utilizan para fabricar anclas, clavos, placas, grapas de fijación ósea, *stents* para las cirugías de corazón, marcapasos e implantes mamarios y para elementos de sutura y sujeción.

Cerámicas

El nombre de cerámica se deriva de la raíz griega *keramos*, que significa alfarería. Las cerámicas constituyen una de las tres



El sueño de la muerte de Francisco de Quevedo. Sergio Hernández, 2004. Grabado al aguafuerte.

grandes categorías en las que se dividen los materiales sólidos, las otras dos son metales y polímeros.

Las cerámicas pueden definirse como materiales inorgánicos no-metálicos, típicamente cristalinos en la naturaleza y formadas por la unión de compuestos metálicos y no metálicos, como por ejemplo silicio y nitrógeno, que forman el nitruro de silicio (Si_3N_4).²

Las cerámicas se pueden dividir en dos grandes categorías: cerámicas estructurales y cerámicas funcionales. Las primeras son las que sustituyen a los materiales que forman parte de estructuras sometidas a esfuerzos de compresión, fatiga, térmicos, ataques químicos, etcétera y están basadas en óxidos, nitru-



Niña con cangrejo. Sergio Hernández, 2004. Escultura en bronce.



Figura 1. Prótesis de hueso hecha de biocerámica.

ros, carburos y silicuros, entre otros. Las cerámicas funcionales son aquellas cuyas propiedades no mecánicas sobrepasan a las antes mencionadas, como por ejemplo las cerámicas dieléctricas, semiconductoras, superconductoras y piezoeléctricas.

Las biocerámicas pueden ser bioinertes, biodegradables o bioactivas como la hidroxiapatita.

Algunas de estas cerámicas se encuentran en la naturaleza, otras se sintetizan en el laboratorio con fines específicos, estas últimas se conocen como cerámicas avanzadas.³

Cerámicas biocompatibles o biocerámicas

Los materiales cerámicos que se usan como implantes médicos y dentales, naturales o desarrollados en laboratorios específicamente con este fin, se llaman biocerámicas.⁴

Para que las cerámicas puedan considerarse como biocerámicas deben cum-

plir con la propiedad de no-toxicidad y pueden pertenecer a tres grandes categorías dependiendo de la interacción que presenten con tejido vivo: a) bioinertes, que son materiales que no interactúan con los sistemas biológicos, b) bioactivos, que son materiales durables que pueden interactuar superficialmente con tejidos próximos y c) biodegradables, que son solubles y reabsorbibles (eventualmente reemplazan o se incorporan al tejido con el que están en contacto).

La mayoría de las biocerámicas son biodegradables o bioinertes, pero existen también cerámicas de superficie activa.³ Algunos ejemplos de biocerámicas son a) bioinertes: alúmina (Al_2O_3) y zirconia (ZrO_2), b) biodegradables: tetra-calciofosfato, α y β -tricalciofosfato y c) bioactivas: hidroxiapatita.

Biocerámicas constituidas por fosfatos de calcio

Las biocerámicas con base en fosfatos de calcio (CaP) tienen diferentes presentaciones, pueden ser bloques, gránulos, cementos, recubrimientos para implantes, compuestos, bloques porosos, etcétera, y se obtienen de fuentes naturales,

biológicas o sintéticas, son abundantes en la tierra y en los seres vivos y sus variedades desempeñan un papel fundamental en la vida. Debido a estos factores es lógico considerarlas potencialmente como biomateriales.⁵

Desde 1920 el uso, desarrollo e investigación sobre este tipo de cerámicas ha sido constante y de gran importancia en el área médica y dental.

Algunas de las biocerámicas basadas en fosfatos de calcio son cementos de fosfatos de calcio (CPC), que consisten en mezclas de diferentes fases de fosfatos de calcio y otros compuestos de cal-

cio, α -tricalcio fosfato (α -TCP), tetra-calcio fosfato (TTCP), monocalcio fosfato monohidratado (MCPM), fosfatos de calcio amorfos (ACP), dicalcio fosfato dehidratado (DCPD), dicalcio fosfato anhidro (DCPA), octacalciofosfato (OCP) e hidroxiapatita (HA).⁵

Hidroxiapatita (HA)

Entre las cerámicas constituidas por fosfatos de calcio o biocerámicas se encuentra una que pertenece a la clasificación de superficie activa llamada hidroxiapatita (HA), $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$.⁶ La hidroxiapatita es una variante de la apatita CaPO_4 que puede encontrarse con diferentes iones negativos como fluor (F), cloro (Cl), carbonato (CO_3) o hidróxido (OH). En el caso de tener el radical oxidrilo se llama hidroxiapatita y es una de las más utilizadas en los quirófanos como implante óseo, como recubri-

de calcio, ésta no se degrada al entrar en contacto con biofluidos o tejido humano, además es termodinámicamente estable, bajo pH fisiológico normal y ayuda a la formación de fuertes uniones químicas con la superficie del hueso.⁷

Anteriormente sólo se usaba hidroxiapatita no porosa para la sustitución parcial de huesos, sin la posibilidad de crecimiento de estructuras dentro del mismo. En los últimos años, el desarrollo y uso de estas estructuras porosas dio un giro en el área de implantes óseos para permitir así la remodelación y reparación fisiológica del hueso más allá de lo que se pensaba.⁸

Hidroxiapatita porosa (HAp)

El desarrollo de estructuras porosas basadas en hidroxiapatita (HAp) y otras cerámicas de fosfatos de calcio asociadas a aplicaciones de reemplazo parcial o to-

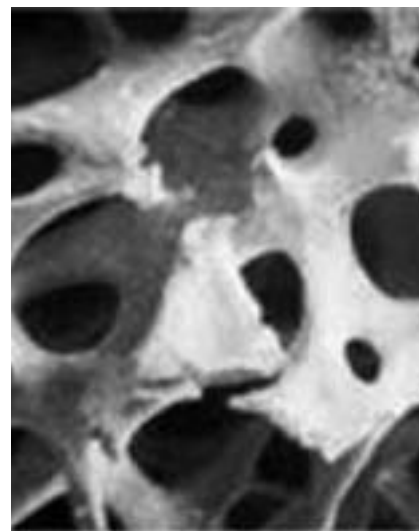


Figura 3. Hidroxiapatita porosa.

La hidroxiapatita es el principal componente mineral del sistema esquelético de los vertebrados y es responsable de la resistencia a la compresión que tiene el hueso.

miento de metales bioinertes para mejorar su biocompatibilidad y como liberador controlado de fármacos ya que, a diferencia de las otras cerámicas de fosfato

tal de estructuras óseas tiene cada vez más importancia debido a las propiedades inherentes a estos materiales, tanto fisicoquímicas como estructurales.⁹ La

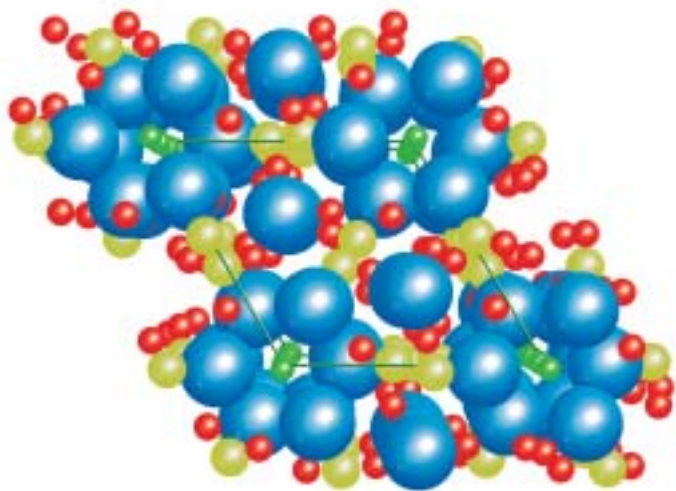


Figura 2. Molécula de hidroxiapatita.

hidroxiapatita es el principal componente mineral del sistema esquelético vertebrado, su composición química es $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Esta biocerámica tiene propiedades osteoconductoras, es decir, la capacidad de proporcionar una superficie biocompatible sobre la cual migra y crece el tejido óseo, esta propiedad se incrementa cuando el material es poroso,^{8,10} además es química y termodinámicamente estable como implante *in vivo* y tiene afinidad biológica con el tejido óseo.¹¹

Para mejorar los implantes óseos se necesita una estructura tridimensional porosa que permita una distribución óptima para las células, su proliferación y la diferenciación, además de facilitar la circulación de los diferentes biofluidos.¹²

Existen dos formas de obtener hidroxiapatita (HA), natural o sintetizada. No existen diferencias en la formulación química entre la HA natural y la sintética, sin embargo en términos macro y micro estructurales se presentan variaciones como el arreglo cristalino y la pureza.

El hueso es un material complejo constituido 40 por ciento por estructuras orgánicas y 60 por ciento por formaciones inorgánicas. Entre las primeras se encuentran el colágeno —que es una fibra entrelazada y resistente—, los pro-

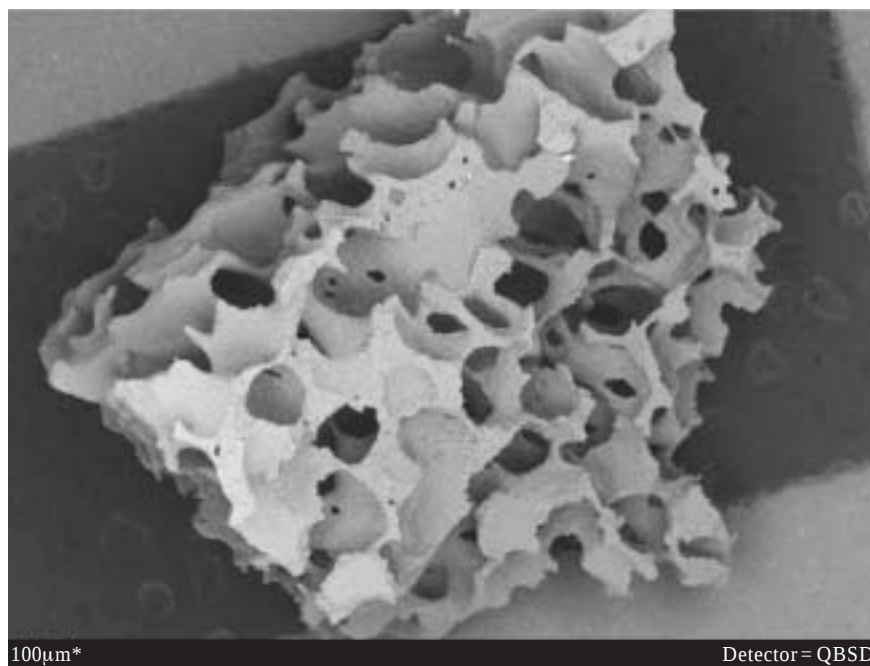


Figura 4. Hidroxipatita porosa fabricada por el método de esponja polimérica.

teoglicanos, la matriz de diversas proteínas y los citokines. La estructura inorgánica se compone de hidroxipatita, que es la responsable de la resistencia a la compresión que tiene el hueso.^{13,14}

El uso de HAp como implante óseo es limitado debido a las propiedades mecánicas que presenta, ya que es una cerámica policristalina con una resistencia mecánica inferior a la del hueso, propiedad que se pretende mejorar.^{15,16} Sin embargo, actualmente existe un gran interés en el desarrollo de estructuras porosas basadas en hidroxipatita debido a la demanda de implantes óseos complejos y con funciones específicas, como la liberación controlada de fármacos, la creación de implantes óseos bioinductores, es decir que promuevan la regeneración del tejido con el que están en contacto, para tener control sobre la tasa de degradación del implante, así como para controlar la distribución y el tamaño de los poros en el material.

Existen diferentes métodos establecidos para la producción de HAp y todos parten de la de hidroxipatita (HA), sintética o natural, pulverizada en diferentes tamaños dependiendo de la aplicación.^{17,18} A continuación se ofrece una

descripción breve de las técnicas usadas para producir cerámicas porosas:

Consolidación: incorporación de agentes orgánicos volátiles en el polvo cerámico, los agentes se volatilizan mediante calentamiento.¹⁹

Hay un gran interés en las estructuras porosas de hidroxipatita para implantes óseos.

Gel-casting: se usa polvo cerámico con una solución monomérica, se agrega algún ignitor químico y comienza la polimerización, que adquiere la forma del molde y se obtiene una estructura porosa.^{20,21,22}

Esponja polimérica: una esponja de polímero se sumerge en una lechada de material cerámico, se seca y se calienta para volatilizar la esponja y crear una réplica.^{23,24}

Método de esponja polimérica²⁴

Las cerámicas porosas pueden agruparse

en dos grandes categorías: cerámicas reticuladas y cerámicas espumosas.

Una cerámica reticulada es un material poroso formado por estructuras vacías interconectadas que forman una red de material cerámico. La diferencia principal entre las cerámicas reticuladas y las espumosas proviene de su estructura interna, poros cerrados *versus* poros abiertos, además de tener diferentes propiedades de permeabilidad, conductividad térmica, acústica, etcétera.

El método a utilizar depende directamente del resultado que se quiera obtener, al usar el proceso de esponja polimérica se obtienen estructuras con poros abiertos y con los otros métodos se obtienen ambos, abiertos y cerrados, pero principalmente cerrados.

La patente solicitada por K. Schwartzwalder *et al.* (1963) describe la técnica de esponja polimérica para la elaboración de materiales porosos, esta técnica se divide en ocho pasos principales: a) selección de la esponja polimérica (tamaño de poro), b) preparación de la lechada, c) aditivos para la lechada, d) impregnado de la esponja polimérica con la lechada, e) eliminación del exceso de la lechada en la esponja, f) secado al aire

de la esponja, g) calcinado de la esponja y h) sinterizado.

a) La selección se centra en el tamaño y distribución de los poros en la esponja, debido a la relación directa que tiene con la estructura final de la cerámica porosa. Hay que tomar en cuenta que la esponja debe calcinarse a una temperatura inferior a la de sinterizado de la cerámica en cuestión.

b) Preparación de la lechada. En esta etapa se escoge la cerámica a utilizar y el tamaño de grano de la misma, dependiendo de la aplicación y propiedades deseadas de la cerámica porosa.^{25,24}

c) Aditivos a la lechada.²⁶ Estas sustancias se agregan a la lechada y tienen la función específica de optimizar el proceso. El aglutinante provee dureza y estabilidad a la cerámica y previene un colapso durante la calcinación de la esponja. El agente reológico optimiza la viscosidad de la lechada modificando la tixotropía.^{27,28} El agente antiespuma evita la formación de burbujas de aire en la espuma. El agente floculante aumenta la adherencia de la lechada en la esponja. El agente de unión ayuda a unir la cerámica antes de la calcinación de la esponja.

d) Impregnado de la esponja. Se sumerge la esponja en una lechada y se comprime para eliminar el aire y promover la adsorción de la lechada.

e) Remover el exceso de lechada.²⁷ Se elimina entre 50 y 70 por ciento de la lechada de la esponja por medio de compresión.

f) Secado de la esponja. Se deja secar la esponja en contacto con el aire, a temperatura ambiente, durante un periodo de veinticuatro a treinta y seis horas.



Figura 5. Material poroso de hidroxiapatita creado a partir del método de esponja polimérica.

g) Calcinación de la esponja y volatilización de agentes orgánicos.²⁹ Se introducen los materiales en una mufla para calentarlos a temperaturas de 400 a 800 °C durante dos a cuatro horas a una tasa de 1 a 3 °C/min.

h) Sinterización.³⁰ Proceso de densificación de la cerámica a una temperatu-

ra controlada de entre 1,100 y 1,400 °C durante un periodo de dos a seis horas a una tasa de 2 a 5 °C/min.

La esponja de cerámica que resulta del proceso descrito tiene características altamente porosas, entre 70 y 95 por ciento, con una red abierta y estructuras internas dodecaédricas y conexiones entre poros adyacentes.

Avances en biomateriales

Se realizan grandes esfuerzos para crear biomateriales con funciones específicas, diferentes aleaciones con dopajes cerámicos y viceversa, biomateriales con memoria para uso ortopédico y biomateriales diseñados para estimular específicamente una respuesta celular a nivel molecular. Por ejemplo, procesamiento, caracterización y biocompatibilidad de vitrofibras de fosfato y hierro para ingeniería de tejidos, este artículo es parte del desarrollo que se publicará en 2005.

Por otra parte, los avances en electrónica e ingeniería biomédica han logrado crear dispositivos de análisis, de pruebas mecánicas y pruebas de observación que permiten un desarrollo acelerado en la creación de biomateriales, como ejemplo se encuentra la microtermografía computarizada, que permite la creación de imágenes en tercera dimensión para ser visualizadas, con definición de 2000³ voxels, en especímenes de hasta 60 mm y resolución por debajo de



Muerete con saxofón.
Sergio Hernández,
1996. Óleo sobre tela
(185 x 140).

2 μm . Avances como éstos aproximan el futuro. —

La investigación de los biomateriales está en auge, ya que son fundamentales para la salud humana.

Bibliografía

- ¹ R. Sastre, S. de Aza, J. San Román, *Biomateriales para la salud*, Faenza Editrice Ibérica, España, Portugal, Chile, 2004, 197-218.
- ² R.J. Brook, *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramics*, Pergamon Press, Max Planck Institute, Stuttgart, Alemania, 1991.
- ³ M. Schwaetz, *Handbook of Structural Ceramics*, United Technologies Corporation, Mc Grow Hill, 1992, 1.1-1.4, 8.1-8.2.
- ⁴ J.F. Shackelford, "Bioceramics: An Historical Perspective", *Material Science Forum*, **293** (1999) 1-4.
- ⁵ R.Z. LeGeros, J.P. LeGeros, "Calcium Phosphate Bioceramics: Past, Present and Future", *Bioceramics*, **15** (2003) 440.
- ⁶ H. Aoki, *Science and Medical Applications of Hydroxyapatite*, Takayama Press, Tokio, 1991.
- ⁷ S.H. Li, H. de Groot y P., "Bioceramic scaffold with controlled porous structure for bone tissue engineering", *Bioceramics*, **14** (2002) 25-30.
- ⁸ A. Tampieri, G. Celotti, S. Sprio, A.



El sueño de la muerte de Francisco de Quevedo. Sergio Hernández, 2004. Grabado al aguafuerte (detalle).

Delcogliano, S. Franzese, "Porosity-graded hydroxyapatite ceramics to

replace natural bone", *Biomaterials*, **22** (2001) 1365-1370.

⁹ J.C. Le Huec, T. Schaefferbeke, D. Clement, J. Faber, A. Le Rebeller, "Influence of porosity on the mechanical resistance of hydroxyapatite ceramics under compressive stress", *Biomaterials*, **16** (1995) 113-118.

¹⁰ H. Gao, B. Ji, I.L. Jäger, E. Arzt, P. Fratzl, "Materials become insensitive to flaws at nanoscale: Lessons from nature", *Applied Physical Sciences*, **100** (2003) 5597-5600.

¹¹ S. Joschek, B. Nies, R. Krotz y A. Göpferich, "Chemical and physicochemical characterization of porous hydroxyapatite ceramics made of natural bone", *Biomaterials*, **21** (2000) 1645-1658.

¹² B.S. Chang, C.K. Choon-Ki Lee, Kug-Sun Hong, Hyuk-Joon Youn, Hyun-Seung Ryu, Sung-Soo Chung, Kun-Woo Park, "Osteoconduction at porous hydroxyapatite with various pore configurations", *Biomaterials*, **21** (2000) 1291-1298.

¹³ <http://www.Orthbone1.htm>

¹⁴ R.B. Martin, "Bone as a Ceramic Composite Material", *Science Forum*, **239** (1999) 5-16.

¹⁵ A. J. Ruys, M. Wei, C. C. Sorrell, M. R. Dickson, A. Brandwood, B.K. Milthorpe, "Sintering effects on the strength of hydroxyapatite", *Biomaterials*, **16** (1995) 409-415.

¹⁶ Xinwen Zhu, Dongliang Jiang, Shouhong Tan, "Improvement in the strength of reticulated porous ceramics by vacuum degassing", *Material Letters*, **51** (2001) 363-367.

¹⁷ K. Ishizaki, S. Komarneni, M. Nanko, *Porous Materials Process technology and applications*, Kluwer Academia Publishers,

Tokyo, 1998, 1-64, 202-220.

¹⁸ P. Luo, T.G. Nieh, "Preparing hydroxyapatite powders with controlled morphology", *Biomaterials*, **17** (1996).

¹⁹ O. Lyckfeldt, J.M.F. Ferreira, "Processing of porous ceramics by 'strach Consolidation'", *Journal of the European Ceramic Society*, **18** (1998) 131-140.

²⁰ Ogbemi, O. Omatete, M.A. Janney, Richard A. Strehlow, "GelCasting—A New Ceramic Forming Process", *The American Ceramic Society Bull*, **70** (1991).

²¹ P. Sepúlveda, J.G.P. Binner, S.O. Rogero, O.Z. Higa, "Production of porous hydroxyapatite by the gel-casting foams and cytotoxic evaluation", John Wiley & Sons, Inc; *J Biomedical Material Research*, **50** (2000).

²² P. Sepúlveda, "Gelcasting Foams for Porous Ceramics", *The American Ceramic Society Bulletin*, **76** (1997).

²³ J. Saggio-Woyansky, C.E. Scott, "Processing of Porous Ceramics", *American Ceramic Society Bulletin*, **71** (1992).

²⁴ H. Rehman Ramay, M. Zhang, "Preparation of porous hydroxyapatite scaffolds by combination of the del-casting and polymer sponge methods", *Biomaterials*, **24** (2003) 3293-3302.

²⁵ E.J. Evans, "Toxicity of hydroxyapatite in vitro: the effect of particle size", *Biomaterials*, **12** (1991) 574-576.

²⁶ W. Suchanek, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura, "Hydroxyapatite ceramics with selected sintering additives", *Biomaterials*, **18** (1997) 923-933.

²⁷ J.C. Knowles, S. Callcut, G. Georgiou, "Characterization of the rheological properties and zeta potential of a range of hydroxyapatite powders", *Biomaterials*, **21** (2000) 1387-1392.

²⁸ X. Zhu, D. Jiang, S. Tan, "The control of the slurry rheology in the processing of reticulated ceramics", *Materials Research Bull*, **37** (2002) 541-553.

²⁹ H. Yih Juang, M. Hsiung Hon, "Effect of calcination on sintering of hydroxyapatite", *Biomaterials*, **17** (1996) 2059-2064.

³⁰ I.H. Arita, D.S. Wilkinson, M.A. Mondragón, V. M. Castaño, "Chemistry and sintering behaviour of thin hydroxyapatite ceramics with controlled porosity", *Biomaterials*, **16** (1995) 403-408.