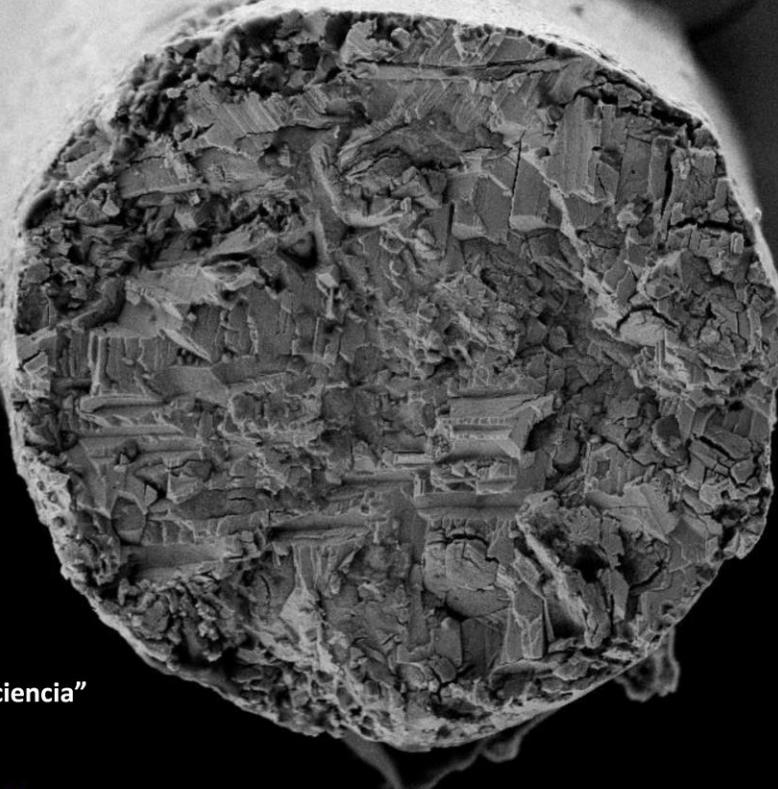


10 μm



Reseña: "Sketches de la ciencia"

Astron Martínez

Noticias: hablemos de cáncer, aguacates, clubes de ciencia y grafeno

Biografía: Michael Faraday

Laura Gasque Silva

Fotografía científica

*Jonathan Zamora Mendieta
Jenifer Salazar*

Artículos de divulgación científica:

La superconductividad: historia y evolución

Roberto Escudero

La belleza de los materiales (y mis mejores ejemplos)

Roberto Salcedo

La Unidad Morelia del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, una importante alternativa para la investigación en materiales sustentables

Mikhail Moukhamed Agurguevic Tlenkopatchev

In memoriam † (1950-2017)

Artículos de difusión científica:

Metátesis de olefinas en México: desarrollo y aplicaciones en nuevos materiales poliméricos y en química sustentable

Armando Pineda Contreras,

Joel Vargas,

Arlette A. Santiago,

Araceli Martínez,

Jorge A. Cruz Morales,

Sonia Reyes Gómez,

Manuel Burelo y

Selena Gutiérrez

Óxidos metálicos con aplicaciones en catálisis

Nancy Martín y

Margarita Viniegra

¿Cómo afecta el carbonato de calcio a la producción de petróleo?

Gandhi Reyes Osorio Celestino,

Laura Fernanda Fabela Soto,

Erick Jair Gordillo Guillén,

Diego Solís Ibarra y

A. Paulina Gómora Figueroa



Universidad Nacional Autónoma de México

Enrique Graue Wiechers
Rector

Leonardo Lomelí Vanegas
Secretario General

William Henry Lee Alardín
Coordinador de la Investigación Científica

Instituto de Investigaciones en Materiales

José Israel Betancourt Reyes
Director

Héctor Domínguez Castro
Secretario Académico

Estrella Ramos Peña
Editora responsable

Comité Editorial:

Patricia Guadarrama Acosta
Diego Solís Ibarra
Ilich Argel Ibarra Alvarado
Larissa Alexandrova
Guillermo Santana
Francisco Morales Leal

Astron Rigel Martínez Rosas
Coordinador editorial y de divulgación

Producción:

Editorial IIM
Editor científico: Estrella Ramos Peña
Editor digital: Alberto López Vivas
Fotografía artística: César Augusto Fernández Gijón

La reproducción del material aquí mostrado se permite siempre y cuando:
se cite esta revista, se reconozca a los autores y no sea utilizado con
fines comerciales.



Presentación

Presentamos el número 29 de la revista Materiales Avanzados. Iniciamos con la reseña de un libro que estamos seguros de que, por lo menos, les hará esbozar una sonrisa; el libro *Sketches of Science* (bocetos de ciencia) es una recopilación de 56 dibujos con lápices de colores realizados nada más y nada menos que por ganadores del premio Nobel. Los dibujos proporcionan una divertida instantánea de la visión más simplificada del trabajo que cada científico realizó y le hizo merecedor del Nobel. En la sección de noticias encontrarán diferentes notas relacionadas con el desarrollo de nuevos materiales, la hemos llamado: hablemos de cáncer, aguacates, clubes de ciencia y grafeno. Tal y como fue prometido en el número anterior, la biografía que presentamos es la de Michael Faraday, un hombre que inició su trabajo científico siendo asistente personal de Davy, dispuesto a soportarlo todo con el claro objetivo de codearse con la crema y nata de la ciencia inglesa para, entre sus grandes hazañas, descubrir el fenómeno de inducción magnética.

En portada podemos apreciar la imagen de un microhilo de vidrio con núcleo metálico, tomada con un microscopio electrónico de barrido. En la página 24 de este número presentamos una sección de fotografía científica con dos imágenes que los sorprenderán, una de ellas es la imagen de nuestra portada; acompáñenos a conocer más sobre ellas leyendo este número. En la sección de artículos de divulgación encontrarán una muy interesante revisión sobre superconductividad y un espléndido trabajo titulado *La belleza de los materiales*. Hacemos la presentación de la Unidad Morelia del IIM, importante alternativa para la investigación en materiales sustentables. Presentamos también una semblanza del Dr. Mikhail Tlenkopatchev para honrar la memoria de nuestro colega. En este número tenemos tres artículos de difusión, el primero, escrito por el grupo de investigación del Dr. Tlenkopatchev, trata de reacciones de metátesis de olefinas: desarrollo y aplicaciones de nuevos materiales poliméricos. El segundo, habla de óxidos metálicos y su aplicación en catálisis. Por último, presentamos un artículo sobre la afectación en la producción de petróleo debido al carbonato de calcio. Como ya es para nosotros costumbre, encontrarán una muestra del talento artístico coexistiendo con el trabajo científico local en esta revista, pues mostramos algunas fotografías de César Augusto Fernández Gijón, miembro de la comunidad estudiantil del IIM, a quien queremos agradecer su generosa participación compartiendo con nosotros algunas de sus imágenes.

Editorial

La revista *Materiales Avanzados* es una publicación semestral con sede en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Universidad Nacional Autónoma de México, Avenida Universidad 3000, Ciudad Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510, Circuito exterior s/n, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, México, Tel. 5622 4500. CDMX www.iim.unam.mx/revista, editor responsable: *Estrella Ramos* eramos@iim.unam.mx Reserva de derechos al uso exclusivo del título ante el Instituto Nacional del Derecho de Autor de la Secretaría de Educación Pública 04-2003-041612533600-102. Certificado de licitud de título 12619, certificado de licitud de contenido 10191, expedidos por la Comisión Calificadora de Publicaciones y Revistas Ilustradas de la Secretaría de Gobernación. ISSN 1665-7071.

Índice

3 Presentación

8 Reseña del libro: “Sketches de la ciencia”

Astron Rigel Martínez Rosas

12 Noticias: hablemos de cáncer, aguacates, clubes de ciencia y grafeno

18 Biografía: Michael Faraday

Laura Gasque Silva

24 Fotografía científica

Jonathan Zamora Mendieta

Jenifer Salazar

Artículos de divulgación científica:

29 La superconductividad: historia y evolución

Roberto Escudero

44 La belleza de los materiales (y mis mejores ejemplos)

Roberto Salcedo

58 La Unidad Morelia del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, una importante alternativa para la investigación en materiales sustentables

62 Mikhail Moukhamed Agurguevic Tlenkopatchev

In memoriam † (1950-2017)

Artículos de difusión científica:

65 Metátesis de olefinas en México: desarrollo y aplicaciones en nuevos materiales poliméricos y en química sustentable

Armando Pineda Contreras, Joel Vargas, Arlette A. Santiago, Araceli Martínez, Jorge A. Cruz Morales, Sonia Reyes Gómez, Manuel Burelo y Selena Gutiérrez

82 Óxidos metálicos con aplicaciones en catálisis

Nancy Martín y Margarita Viniegra

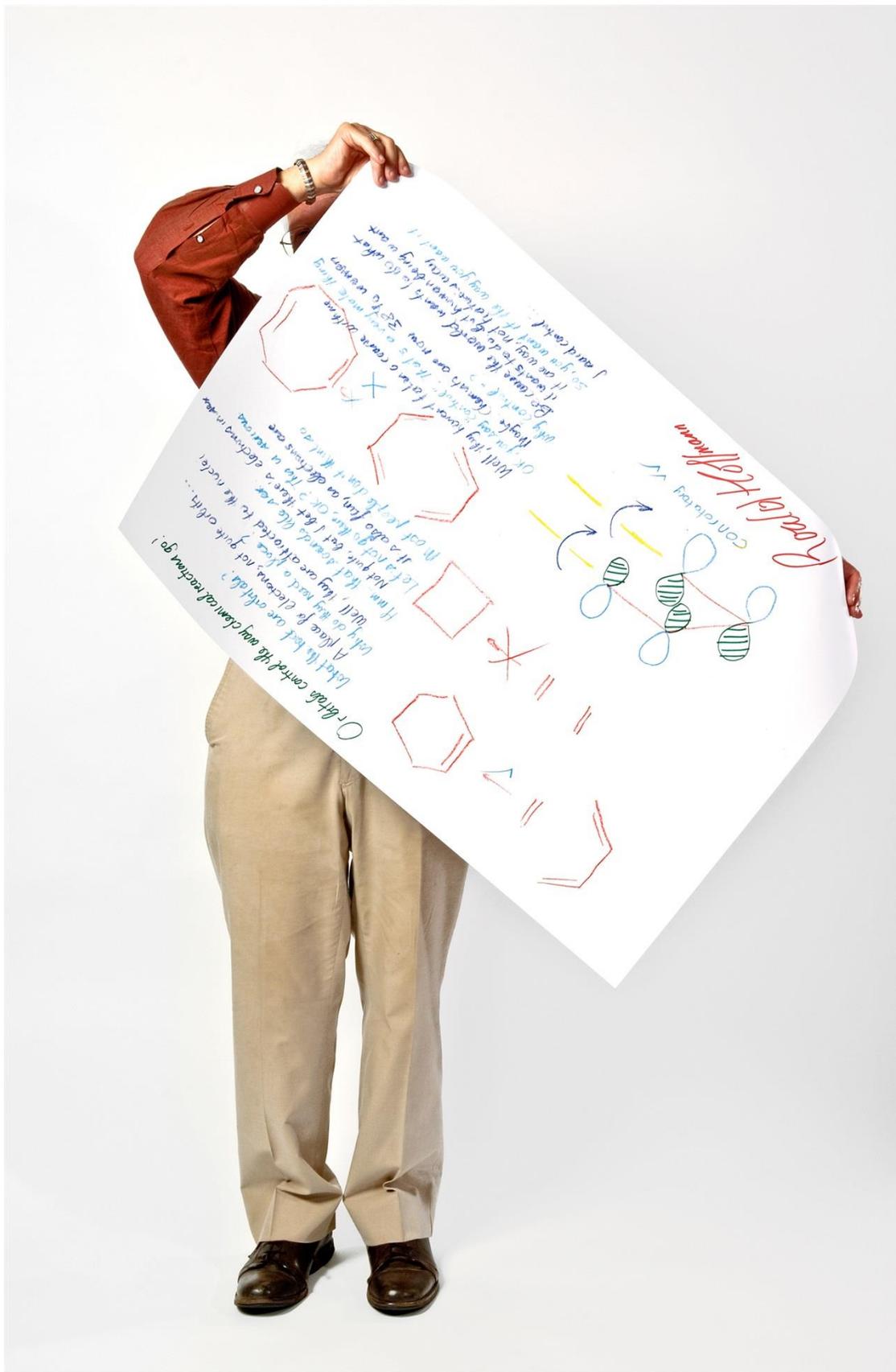
94 ¿Cómo afecta el carbonato de calcio a la producción de petróleo?

Gandhi Reyes Osorio Celestino, Laura Fernanda Fabela Soto, Erick Jair Gordillo Guillén, Diego Solís Ibarra y A. Paulina Gómora Figueroa

104 Fotografía artística

César Augusto Fernández Gijón





Reseña

Sketches de la ciencia

Astron Rigel Martínez Rosas
(astron@iim.unam.mx)

Se ha vuelto un Trending Topic *materializar* a los famosos (convertir a las celebridades en individuos de carne, hueso y sangre); nada vende más que mostrar el día a día de esos personajes y evidenciar lo que en el fondo siempre supimos: que detrás de las *letras doradas* se hallan personas tan humanas como nosotras.

Sketches de la ciencia hace justo eso al retratar premios Nobel: **retratos** de científicos en el amplio y riguroso sentido de la palabra.

Muchos queremos una fotografía y un autógrafo de un premio Nobel, ¿no? Pareciera a primera vista una inocua (quizá un poco inusual) proposición del artista Volker Steger pedirles a estas celebridades una fotografía y un garabato autógrafo; nada podría estar más lejos de la realidad. Retratar elementos de la naturaleza humana nunca será una tarea sencilla, ni inocente.

Todo comienza con una instrucción sencilla para los laureados participantes: ilustrar su gran descubrimiento científico en una cartulina blanca, con crayones de colores y en ese mismo momento. No hay tiempo para revisar fuentes, citar referencias en formato APA, pedir retroalimentación de colegas investigadores o poner a sus alumnos asesorados a hacer el trabajo manual; son solo ellos, los crayones, la cartulina blanca y su creatividad para dibujar cualquier cosa que les permita explicar la investigación que los llevó a ganar el Nobel. Posteriormente posarán para la cámara sosteniendo en las manos este *sketch*, o dibujo rápido improvisado, frente un fondo de color neutro para así inmortalizar su retrato.

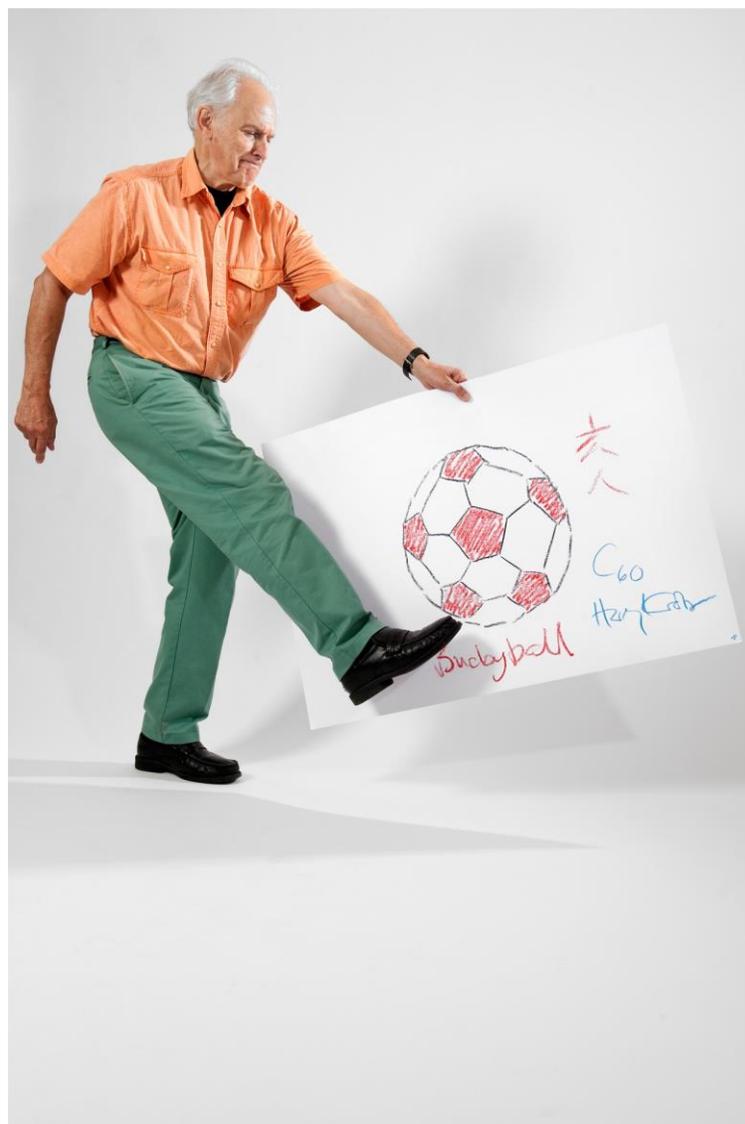
Miremos detenidamente las miradas curiosas que nos miran de regreso

El primer retrato que elegí es el del teórico-orgánico Roald Hoffman (Nobel de Química 1981) quien tiene un profundo amor por México, aquellos con formación científica reconocerán orbitales moleculares y dobles enlaces conjugados en su dibujo. Hoffman es además un dramaturgo, poeta y un activista social. La anárquica y pueril decisión de poner de cabeza sus garabatos obligan a ver la pulsera Nativa Americana que utiliza en

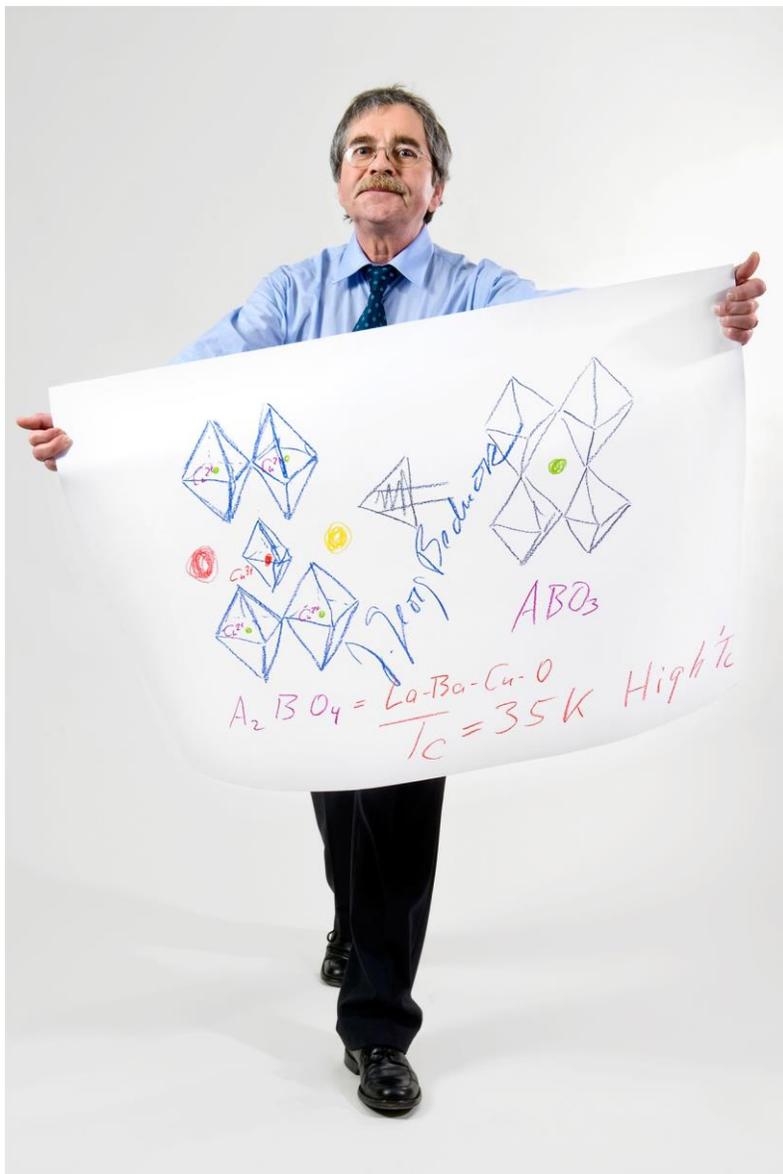
la mano derecha, y resguarda el gozo de leer el poema de su autoría *Sexo y orbitales* que solo los curiosos intentarán leer.

La obra frente al artista, el descubrimiento que cubre al misterioso descubridor.

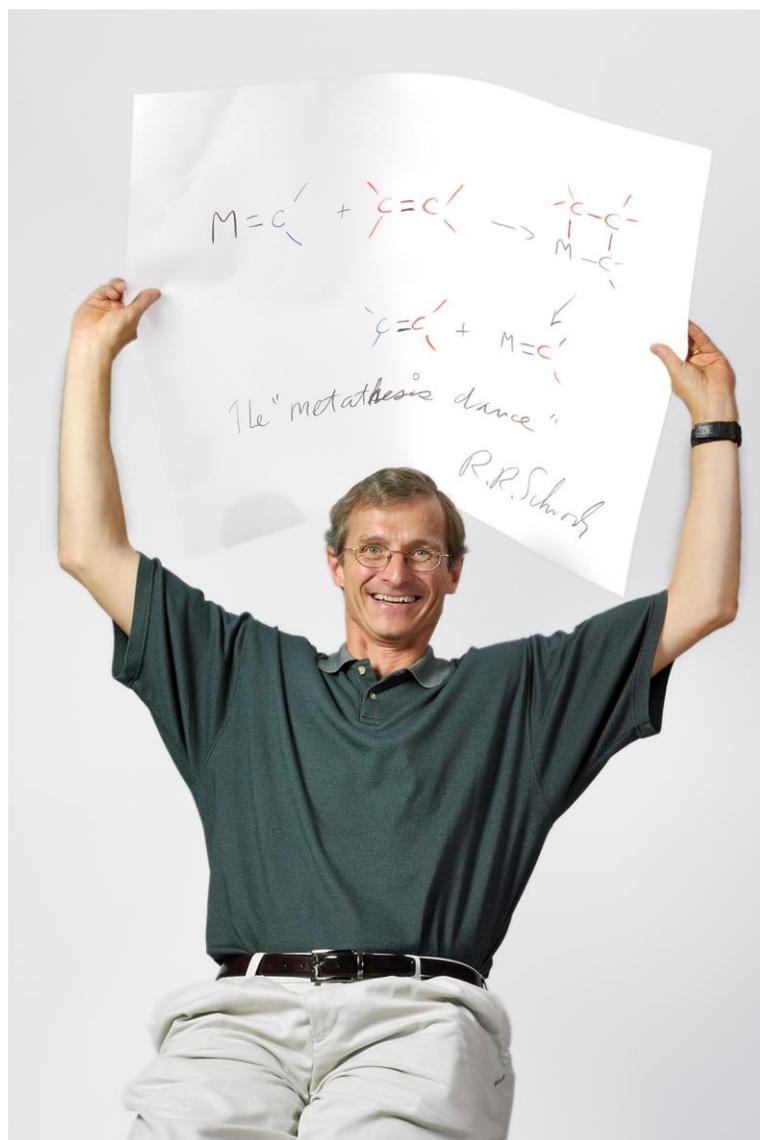
Sir Harold Kroto (Nobel de Química 1996) descubrió los Fullerenos... ya saben, esas moléculas que se ven como balones de futbol. Más adelante en este número de la *Revista Materiales Avanzados*, se hará referencia a esta molécula C_{60} (la famosa Buckybola o Futboleno) en un magistral texto de divulgación escrito por un investigador del IIM-UNAM.



Los iones ilustrados, fórmulas, temperatura en Kelvin y estructuras de materiales cerámicos de Georg Bednorz (Nobel de Física 1987) tendrán más sentido para usted, lector, si consulta el extenso y ameno artículo de divulgación relacionado a superconductores en este número de la Revista.



El Nobel de Química 2005 se otorgó por el desarrollo de métodos de metátesis en química orgánica a Robert Howard Grubbs y a Richard Royce Schrock, quien en el retrato sostiene alegremente su sketch titulado "El baile de la metátesis", si el lector quiere ver el retrato de Grubbs, halle el libro en su versión digital libre y véalo usted mismo. De la metátesis se hablará con mayor profundidad en uno de los artículos de difusión científica de esta Revista.



Poderosas imágenes que transmiten el gozo y la diversión de hacer ciencia

Finalicemos con Mario Molina, el único Nobel mexicano de ciencia. Se explica que a él le tomó un poco de tiempo dibujar, pero que el resultado es una imagen directa y clara: “Algunos aerosoles pueden destruir la capa de ozono que nos protege de los rayos UV”.

Con los ejemplos antes mostrados podremos entender como una foto puede decir más que mil palabras, un morbosos instinto primario alimenta el chisme y nos lleva a querer conocer la vida privada ajena, mirar de reojo las inseguridades, conocer los chascarrillos; sentir que nuestra materia y nuestra esencia humana es, a fin de cuentas, la misma materia y esencia que compone a los científicos famosos.

El impersonal objetivismo científico oculta muchas veces a los personajes que hacen ciencia detrás de un velo, una especie de prisión de tela o burka ceñida al cuerpo. En respuesta a ello, estos retratos desnudan a los sujetos del formalismo y el rigor de la academia, y nos exigen mirar dos veces para mirar con mayor detalle y con mayor empatía. Miremos pues estos retratos en primera persona y veamos en alguno de los 56 premios Nobel de ciencia de este libro, no a celebridades de fama mundial, sino a nuestros alumnos, a nuestros colegas investigadores, a nuestros maestros, nuestros tutores, académicos, vecinos de cubículo, compañeros de laboratorio. Este libro es una invitación a mirar y a sentir.

Mirarnos a nosotros mismos en los otros.

Steger, Volker. (2012). *Sketches of Science. Photo Sessions with Nobel Laureates. An Art Book on the Occasion of the Travelling Exhibition “Sketches of Science” by the Nobel Museum.* Alemania: Stiftung Lindauer Nobelpreisträgertreffen am Bodensee.

ISBN 978-3-939201-04-5





Noticias

Hablemos de cáncer, aguacates, clubes de ciencia y grafeno

Nuevos fármacos anticancerígenos ponen a diferentes tipos de cancer a dormir... ¡permanentemente!

Los científicos Tim Thomas, Anne Voss, Jonathan Baell y Brendon Monahan descubrieron un nuevo tipo de fármaco anticancerígeno, cuya estructura orgánica está lejos de ser muy sofisticada (figura 1A), pero que puede llevar a las células cancerosas a un “sueño permanente”, sin los efectos secundarios devastadores causados por las terapias convencionales y sin dañar el ADN.

Este fármaco ha mostrado resultados muy prometedores en la interrupción del progreso de cáncer de sangre e hígado.

El mecanismo de acción de este nuevo fármaco está relacionado con la inhibición de las proteínas KAT6A y KAT6B (Lisina acetiltransferasas) (figura 1B), mismas que han sido reconocidas por jugar un papel importante en el desarrollo del cáncer.

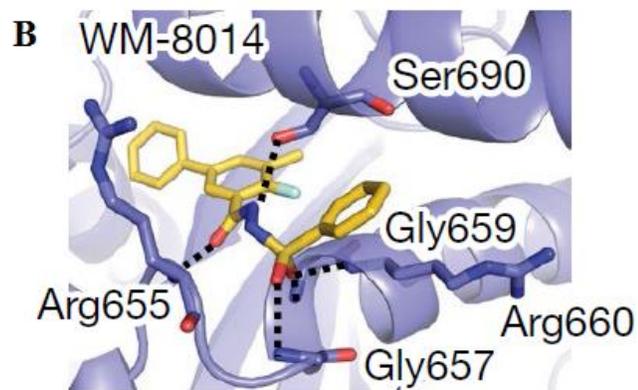
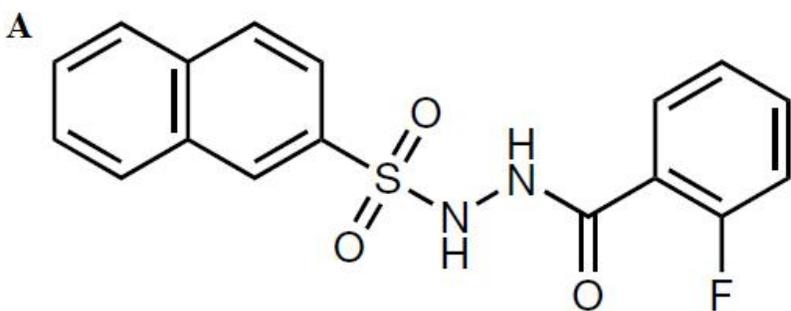


Figura 1A: Fármaco anticancerígeno;
1B: Inhibición de las proteínas KATs

Si quieres saber más, consulta la siguiente liga:
 Jonathan B. Baell et al.
<https://doi.org/10.1038/s41586-018-0387-5>.

De cómo extender la vida útil de un aguacate

Un recubrimiento diseñado a partir de lípidos derivados de plantas y glicerolípidos ha conseguido hacer más lentas, tanto la pérdida de agua como la oxidación de un aguacate.

Cuando se mezclan en agua la capa lipídica y el aguacate y se secan, se autoensamblan en una piel comestible de consistencia espesa que permite modular de forma independiente la tasa de transmisión de oxígeno y dióxido de carbono para crear un microclima optimizado. Los creadores afirman que logran mantener frescos los aguacates dos o tres veces más tiempo que aquellos aguacates sin recubrimiento. Esta película semipermeable es incolora, inolora, insabora e indetectable. El diseño es un logro de la compañía Apeel, fundada en 2012 por el científico de materiales James Rogers.



Dr. James Rogers, fundador de Apeel Science
<https://www.foodengineeringmag.com/articles/96600-how-apeel-science-is-helping-fruit-keep-its-appeal-much-longer>

Esta es una noticia con marca registrada, de modo que no sabemos más de este producto que, por cierto, ya está en venta en las tiendas COSTCO en EUA.

Suponemos que se aplica al aguacate por lo delicado de esta, ¿fruta?, y porque los aguacates están de moda, pero debe poder utilizarse de muchas otras maneras.

Fuentes:

Michael McCoy Chem. Eng. News,
June 29, 2018 | APPEARED IN
VOLUME 96, ISSUE 27

<https://cen.acs.org/business/food-ingredients/Apeel-coating-extends-avocado-shelf/96/i27>

<https://www.foodengineeringmag.com/articles/96600-how-apeel-sciences-is-helping-fruit-keep-its-appeal-much-longer>



Clubes de ciencia México cumple 5 años

- Clubes de Ciencia México busca expandir el acceso de los jóvenes mexicanos a educación científica de alta calidad a través de instrucción presencial y en línea.
- Sus cursos son diseñados e impartidos por jóvenes investigadores provenientes de las más prestigiosas instituciones educativas de México y EUA.
- Investigadores del IIM y de otros centros de la UNAM han participado como instructores en Clubes de Ciencia México.





Clubes de Ciencia México (CdeCMx) es una asociación civil fundada por mexicanos, entre ellos egresados de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), que busca inspirar y apoyar el desarrollo de la siguiente generación de científicos, tecnólogos e innovadores mexicanos mediante la formación de redes de colaboración internacional, cursos presenciales y en línea. La misión de CdeCMx es expandir el acceso a educación científica de la más alta calidad y para ello organiza cursos intensivos que son impartidos durante el verano a estudiantes de nivel medio superior y universidad. Actualmente CdeCMx tiene presencia en 9 ciudades (Chihuahua, Ensenada, Guadalajara, Guanajuato, La Paz, Mérida, Monterrey, Oaxaca y Xalapa) y ha ofrecido más de 250 cursos impactando a casi 4 500 estudiantes.

CdeCMx ha desarrollado un modelo que combina cursos intensivos presenciales, denominados *Clubes* y cursos a distancia, llamados *MiniMOOCs*. Estos cursos son diseñados e impartidos por equipos de jóvenes investigadores provenientes de las más prestigiosas instituciones educativas de México y Estados Unidos, entre ellas la UNAM, Universidad de Guanajuato, Universidad de Baja California, Harvard University, Massachusetts Institute of Technology y University of California Berkeley. El objetivo de los cursos es acercar a los jóvenes a temas interdisciplinarios de frontera que despierten su interés por diversos campos científicos y su curiosidad por la investigación científica. CdeCMx busca apoyar el desarrollo de la siguiente generación de científicos e innovadores mexicanos, implementar nuevos modelos de educación científica y fomentar el interés por la ciencia e innovación.

La UNAM ha colaborado desde los inicios de CdeCMx en la sede de Ensenada en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología, y recientemente en el lanzamiento de la plataforma de cursos en línea en 2017 en el Museo de Universum. Varios alumnos de posgrado e investigadores de la UNAM han participado como instructores en CdeCMx y en particular en el desarrollo de los miniMOOCs se cuenta con dos cursos enfocados en la investigación en nanotecnología y ciencias de materiales. Para conocer más sobre Clubes de Ciencias México visita www.clubesdeciencia.mx y minimooocs.clubesdeciencia.mx



Un ángulo mágico en el Grafeno superconductor

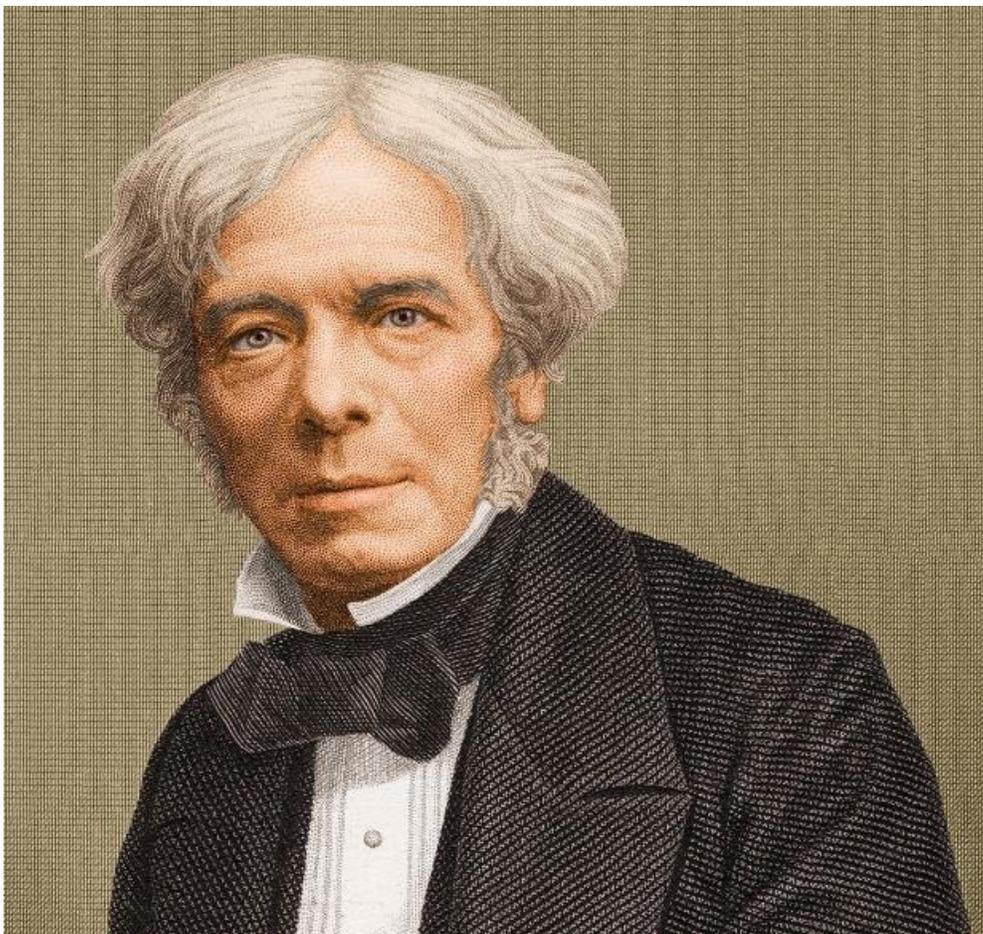
El grafeno es una monocapa de carbono ordenado en forma hexagonal. Desde que se pudo aislar (inicialmente partiendo de un cristal de grafito y después producido por métodos químicos) se considera que el grafeno tiene una gran cantidad de posibles aplicaciones, al grado de ser considerado *el material electrónico del futuro*.

La alta movilidad de los portadores de carga lo sitúa como un candidato excelente en aplicaciones electrónicas y fotónicas. Añadiendo una más a todas sus características físicas conocidas hasta ahora, en abril de este año, Y. Cao y colaboradores reportaron en la revista *Nature* que dos capas de grafeno superpuestas (pero giradas una respecto a otra, un ángulo “mágico”) presenta el fenómeno de superconductividad.

El ángulo es de solamente 1.1° y la temperatura de transición al estado superconductor (T_C) es de 1.7 K. La determinación de la T_C se realizó mediante medidas de resistencia eléctrica. La bicapa de grafeno girado presenta aspectos similares a los superconductores cerámicos basados en cobre. Por ejemplo, presentan un domo en su diagrama de T_C en función de la densidad de portadores de carga. En cuanto al campo crítico en función de la temperatura muestra una gran anisotropía. Cuando el campo magnético es aplicado, paralelo a la superficie de la bicapa de grafeno girado, el campo crítico es mucho menor que cuando se aplica perpendicular a su superficie; haciendo notar así su carácter bidimensional. En términos del cociente de T_C y la temperatura de Fermi, la bicapa de grafeno girado se considera un superconductor que no es convencional.

La referencia del artículo es; Y. Cao et al., *Nature* **556**, 43 (2018).





Biografía

Michael Faraday

Michael Faraday nació al sur de Londres en 1791 bajo el reinado de Jorge III, en plena época de la Revolución Francesa. Como sus padres eran trabajadores humildes y pertenecían a una rama fundamentalista de la iglesia protestante -los *Sandemanianos*- no pudieron brindarles a sus hijos más que una sólida formación moral y una muy escasa escolaridad básica que terminaba a los 14 años. A esta edad Michael empezó a trabajar como asistente de un librero y encuadernador; este empleo le permitía, además de ganarse la vida y aprender un oficio, leer una gran cantidad de libros de diversos temas, especialmente científicos que eran los que más le atraían. Se sabe que devoró entero un extenso capítulo de la Enciclopedia Británica que contenía el tema de *Electricidad*, así

como las *Conversaciones sobre Química* de Jane Marcet, tal vez el primer escrito de divulgación de la Química publicado en 1805.

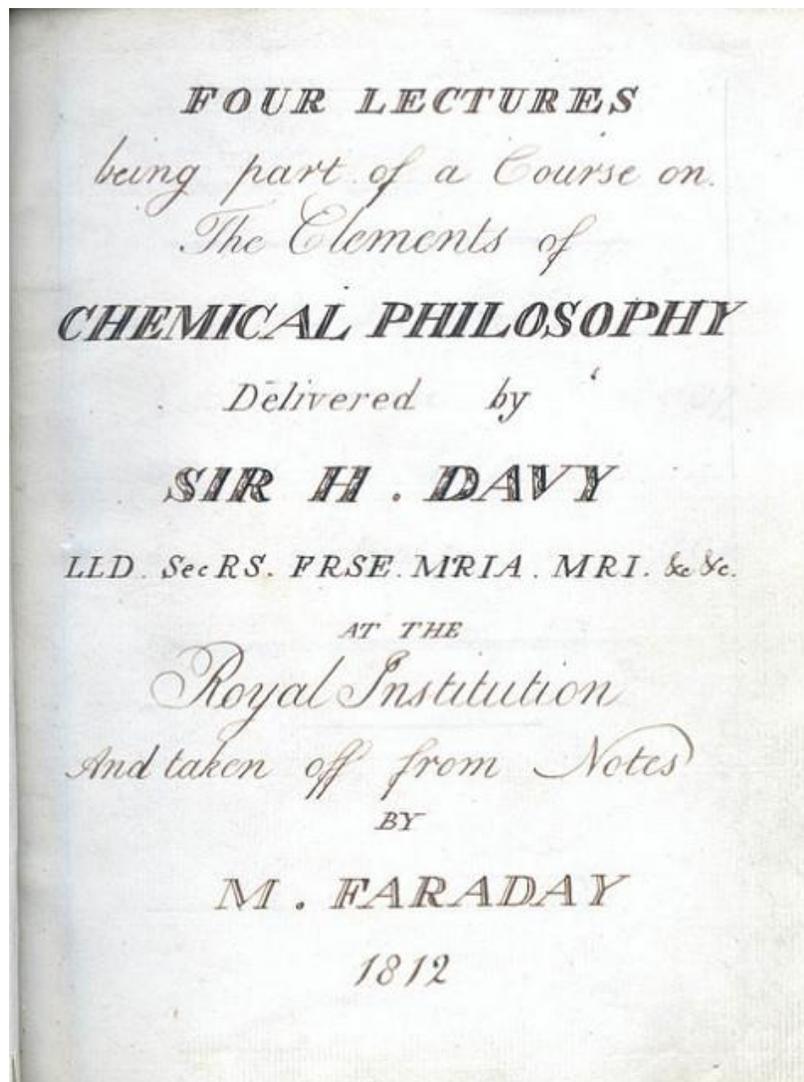
Desde esa tierna edad, esta afición por la ciencia le llevó a realizar experimentos en sus horas libres, para los cuales Michael registraba cuidadosamente sus observaciones y resultados. Además, en 1810 empezó a asistir a conferencias que organizaba la *Royal Institution* dirigidas al público en general. En particular, las charlas de Sir Humphry Davy, acompañadas siempre de demostraciones experimentales, lo cautivaron por completo. En 1812 tomó unas detalladas notas de varias de estas conferencias, a las que añadió ilustraciones y comentarios hasta formar un tomo de 300 páginas,

que cuidadosamente encuadernó él mismo y se las obsequió a Sir Humphry Davy como signo de su admiración.

Esto provocó que, cuando fortuitamente Davy se quedó sin asistente de laboratorio, decidiera invitar al joven a Faraday a ocupar esa plaza a partir de marzo de 1813.

*Aunque inicialmente sólo se encargaba de lavar el material, muy pronto empezó a mostrar tan buenas habilidades como experimentador, que Davy muy pronto le encomendó delicados procedimientos, como el de preparar muestras de **tricloruro de nitrógeno**, una sustancia recientemente descubierta y altamente explosiva.*

A finales de ese mismo año, Faraday acompañó a Lord y Lady Davy a una gira por Europa que duró casi 18 meses, desempeñándose no sólo como asistente científico sino como sirviente personal de la pareja. A pesar de que este rol no le correspondía, Michael



soportó las humillaciones a las que lo sometía Lady Davy a cambio de la oportunidad de conocer a varios científicos renombrados de la época, como Gay-Lussac y Volta, entre otros, con los que pudo compartir conocimientos y realizar experimentos.

A su regreso y a partir de entonces, aunque siguió trabajando como ayudante de varios científicos de la *Royal Institution* por muchos años, antes de hacer su más célebre descubrimiento – la **inducción electromagnética**– realizó contribuciones importantes en temas muy variados, desde invenciones prácticas como **las lámparas de minero** y los **aceros mejorados** para la fabricación de instrumentos quirúrgicos hasta muchas otras dentro del campo de la Química.

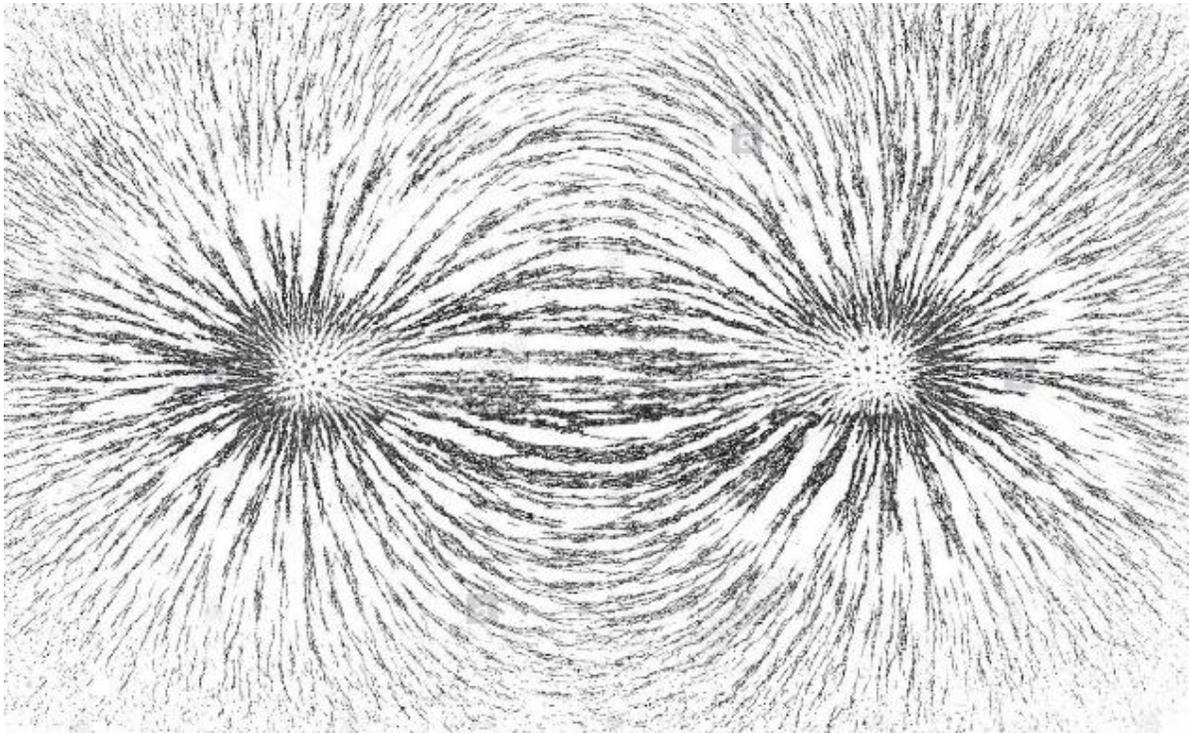
*Aunque sus aportaciones más célebres se encuentran en lo que hoy en día claramente queda dentro del ámbito de la **Física**, produjo una apabullante cantidad de descubrimientos - tal vez menos conocidos pero no menos importantes - en la **Química**, algunos de los cuales se mencionarán a continuación en orden más o menos cronológico.*

Su primera publicación científica, en **1816**, versó sobre el **análisis químico** de unas muestras de cal de la Toscana, trabajo que le dio la fama de ser el mejor químico analista de esa época, por lo que fue invitado a participar como perito en múltiples juicios legales, contribuyendo con sus honorarios a la manutención de la *Royal Institution*.

En **1820** preparó los primeros compuestos de carbono y cloro, el hexacloro etano y el tetracloro etileno, que produjo sustituyendo cloro por hidrógeno en el etano y el etileno, inventando así las **reacciones de sustitución en química orgánica**. Unos años después, en 1823, fue el primero en lograr la **licuefacción de muchos gases** (Cl_2 , NH_3 , CO_2 , SO_2 , HCl , H_2S , C_2H_4 , N_2O , $(\text{CN})_2$). Durante estas tareas, *de pasada*, descubrió el concepto de **temperatura crítica** (arriba de la cual es imposible licuar un gas por más que se aumente la presión).

Y cuando en **1825** le solicitaron investigar la manera de optimizar los gases y aceites empleados en la entonces incipiente industria del alumbrado público, descubrió... ¡nada menos que el **benceno**! También como parte de estos estudios, encontró que existían dos diferentes sustancias con la misma fórmula correspondiente al butano, pero con propiedades claramente diferentes, dando a la luz el concepto de **isomería**, mismo que estableció en varias otras parejas de sustancias, como el ácido naftalensulfónico, que estudiaba como precursor de colorantes.

Al estudiar el efecto de la luz sobre las reacciones entre los vapores de benceno y de cloro, descubrió la **fotoquímica** y fue el primero en notar que una



superficie de platino es capaz de acelerar la oxidación del hidrógeno, dando un impulso fundamental a la entonces incipiente área de la **catálisis heterogénea**.

Compartió detalladamente con los entusiastas de la Química, mucho de su conocimiento sobre técnicas experimentales en un libro de más de 600 páginas titulado “Chemical manipulation”, que fue la guía de generaciones enteras de químicos durante la primera mitad del siglo 20.

A principios de los 1830s volvió a enfocarse en aquel que fue uno de sus principales intereses juveniles: la electricidad. Empezó por demostrar que todos los tipos de electricidad conocidas en ese entonces eran la misma cosa: las descargas de las tormentas, la electricidad “galvánica” producida en una rana, las cargas estáticas almacenadas en las jarras de Leyden y la corriente generada tanto en las pilas voltaicas así como en un alambre al que se le acercaba un imán.

Pero fue solo gracias a sus amplios conocimientos y grandes habilidades como químico, que pudo describir cuantitativamente **la relación entre el grado de descomposición química de una sustancia conductora y la cantidad de electricidad que pasa a través de ella**. Acuñó las palabras “ion”, “anión”, “catión”, “electrodo” y “electrolito”. Sus descubrimientos en esta área tuvieron casi inmediata aplicación contribuyendo por un lado al desarrollo de las técnicas de **galvanoplastia** y por otro a la **coulombimetría** como método de análisis químico.

Su interés por el magnetismo y su relación con la electricidad produjeron desde 1821 su descubrimiento de la **rotación electromagnética**, que llevó a la invención del **motor eléctrico**, pero no fue hasta después de la muerte de Davy que se concentró en esta área. En 1831 descubrió la **7** e inventó el **generador electromagnético**.

Vale la pena mencionar que fue Faraday quien no solo concibió las ideas de **líneas de fuerza y campo de fuerza**, mismas que se utilizan hasta la fecha en todos los textos de física, sino que las ilustró por primera vez utilizando limadura de hierro y un imán.

Se cuenta que a mediados de la década de 1840s, ya cerca del final de su carrera, se dedicó casi de manera frenética, a estudiar el comportamiento dentro de un campo magnético, de cuanto material tenía a la mano, desde gases hasta minerales. Gracias a esas observaciones descubrió que había dos comportamientos distintos, a los que llamó **diamagnetismo y paramagnetismo**. Gracias a que un par de décadas antes él mismo había inventado los **globos de hule** para contener gases, fue el primero en advertir el peculiar comportamiento del oxígeno, que es paramagnético, a diferencia de todos los otros gases que analizó.

Es triste que en los cursos actuales de estructura de la materia, se pase por alto la relevancia del paramagnetismo del oxígeno. Esta propiedad del oxígeno no solo es fundamental para entender su interacción con el hierro de la hemoglobina, sino que es la indispensable para la existencia de la vida misma. Es este estado paramagnético del oxígeno lo que cinéticamente retrasa su reacción con la materia orgánica de la que estamos hechos, evitando la oxidación de nuestras moléculas, por más favorecida que se encuentre termodinámicamente.

*Y por si fuera poco, en una de sus últimas conferencias magistrales, en 1847, presentó los resultados de sus estudios sobre las **propiedades ópticas de coloides metálicos** probando que estas eran muy diferentes de las de los materiales en bulto. Probablemente esta fue la primera observación del efecto cuántico del tamaño, dando origen a la **nanotecnología**.*



Fotografía científica

Jonathan Zamora Mendieta

zamenj@gmail.com

“El material es frágil y debido a que el vidrio se adhiere demasiado al núcleo metálico tuve que removerlo con mucho cuidado y de forma mecánica. Con un pequeño cilindro de acrílico que ponía encima del microhilo y ejerciendo una presión sobre el mismo lo desplazaba para empezar a romper la coraza del vidrio, pero tratando de no ejercer mucha fuerza, porque esto provocaría que se fracturara el material. Por ello hice esto únicamente en el borde del microhilo, precisamente para poder observar tanto el núcleo metálico como la coraza de vidrio en una sola imagen. Una vez que se consiguió ese ligero desprendimiento, se pegó a un portamuestra cilíndrico para SEM (barrilito) en forma vertical con cinta de Cu y carbono para evitar su desprendimiento y la sobrecarga dentro del microscopio. Dentro del equipo, el técnico, con sus grandes habilidades, empezó a rotar el portamuestra para poder obtener la imagen que se requería”.



X 600

10.0kV LEI



10µm IIM-UNAM
SEM WD 7.5mm

Microhilo con núcleo metálico con fase ferromagnética LTIP-MnBi y coraza de pírex

Estos microhilos se obtuvieron a través del "Quenching and Drawing Technique"; cabe resaltar que es un sistema nunca antes procesado por esta técnica.

Fotografía científica

Jenifer Salazar

fggny.1991@gmail.com

Es la vista frontal de un tubo de cuarzo en la que realizamos una prueba de calentamiento a presión atmosférica y 1000 °C. En el interior del tubo se puede apreciar una canutilla de cuarzo con sustratos de silicio para realizar pruebas de tratamiento térmico o crecimiento de nanoalambres.

El equipo que se empleó fue un horno de alta temperatura que, usualmente, se trabaja en condiciones de atmósferas controladas de gases (como nitrógeno o argón) para el tratamiento o crecimiento de materiales que empleamos en el laboratorio de Materiales Avanzados para su uso en Energías Renovables (MAVER) bajo la dirección de Guillermo Santana Rodríguez.



Artículos de divulgación

La superconductividad: historia y evolución, La belleza de los materiales, La Unidad Morelia del Instituto de investigaciones en Materiales de la UNAM, Tlenkopatchev In memoriam †



La superconductividad

Historia y evolución

Roberto Escudero

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N Cd. Universitaria, CP. 04510. CDMX, México
escu@iim.unam.mx



Heike Kamerlingh Onnes

Florecente desde su descubrimiento por Heike Kamerlingh Onnes en 1911, la superconductividad ha suscitado gran curiosidad e interés y ha dado lugar a que muchos científicos brillantes se involucren con este campo.

Superconductividad es un tópico de gran interés, siempre de vanguardia

Las finalidades han sido descubrir nuevos superconductores y crear teorías plausibles del porqué del fenómeno, predecir nuevos superconductores y temperaturas críticas.

A la fecha, con la extraordinaria perfección y elegancia de la teoría de John Bardeen, Leon Neil Cooper y John Robert Schrieffer, esto ha sido posible.

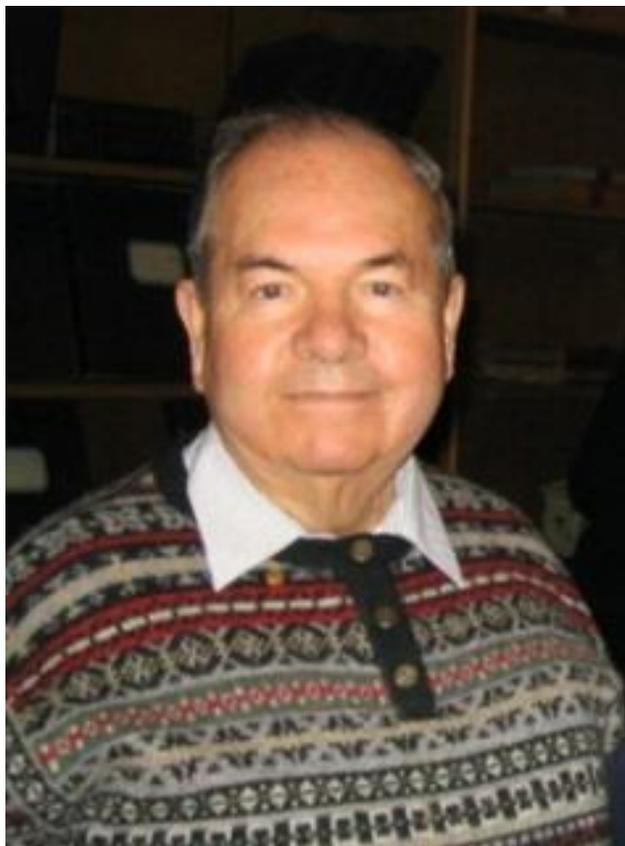


Bardeen, Cooper y Schrieffer

Desde su descubrimiento la “supraconductividad”, así nombrada por Onnes, ha suscitado mucho interés, y nuevos superconductores se siguen descubriendo. Por todo esto es importante mencionar que el estudio de la superconductividad es el campo de la Física en donde más premios Nobel se han obtenido: 1972, John Bardeen, L. N. Cooper y J. Robert Schrieffer; 1973, Leo Esaki, Ivar Giaever y Brian D. Josephson; 1987, J. Georg Bednorz, K y Alex Müller; 2003, A. A. Abrikosov, V. L. Ginzburg y S. J. Leggett.

Otro modelo teórico, el de V. Ginzburg y L. Landau (1950), reforzó el entendimiento de la superconductividad. Este modelo explica que en la naturaleza deben existir dos tipos de materiales superconductores: tipos I y II.

El estudio de la superconductividad, dentro de la física de materia condensada, es un tema apasionante, atractivo y siempre dinámico que ha dado lugar a aplicaciones en aspectos tecnológicos importantes.



Alexei Alexeyevich Abrikosov

Las investigaciones en el campo y descubrimiento de nuevos materiales superconductores han sido casuales (aunque algunos teóricos argumenten que fueron predichos).

Antes de 1986 se consideraba que el tópico había llegado a su *máximo*, pero Bednorz y Müller transformaron el campo con el descubrimiento de las cerámicas superconductoras con cobre. De ahí en adelante el tema de superconductividad ha renovado su interés y hoy en día el tema es tan actual que muchos científicos lo siguen abordando.

En mis años de doctorado, durante un curso de Teoría de Metales, lo comenté con el profesor a cargo; como su único estudiante traté de persuadirlo de que éste estuviera enfocado a la superconductividad. Él me dijo que no valía la pena, que el tema era ya caduco y que no había mostrado mayor evolución hasta los años 80.

Sin embargo, hoy en día, después de este comentario, la superconductividad y sus aplicaciones muestran un dinamismo excepcional en donde nuevas formas de interacciones electrónicas han sido encontradas.

*Como comentario final de esta breve introducción he de mencionar que, hasta el día de hoy, **no existe ninguna restricción teórica** para lograr materiales superconductores a temperaturas críticas más altas que las actuales.*

¿Pero... qué es superconductividad?

La superconductividad es un estado de la materia en donde diversos materiales como metales, semiconductores, compuestos orgánicos, aleaciones e incluso aislantes, experimentan cambios en sus propiedades magnéticas y eléctricas por debajo de una cierta temperatura a la que se denomina la *temperatura crítica*. Las dos propiedades que definen a un superconductor son, primero, el transporte del flujo de electrones que se propaga sin pérdida de energía, como sucedería en un conductor ideal a cero temperatura; la temperatura crítica. La segunda es el diamagnetismo perfecto. El diamagnetismo es una propiedad magnética en todo sistema existente en la naturaleza, pero muy pequeño.

Todo es diamagnético en el universo: usted, yo, un pez, una manzana, todos somos diamagnéticos.

Diamagnetismo es una propiedad cuántica de la materia que puede ser explicada perfectamente con las leyes clásicas de la Física. El diamagnetismo se debe a que los electrones se mueven en las orbita de los átomos; luego, todo en la naturaleza es diamagnético, pero solo en los superconductores el diamagnetismo es máximo. La Figura 1 ilustra estas dos propiedades.

La superconductividad es un fenómeno muy común en la naturaleza. Prácticamente cualquier material que se explore o estudie podría resultar superconductor. Un ejemplo: hace varios años un colega tenía ganas de meter un gato en un baño de nitrógeno líquido, él sospechaba que el cerebro de los gatos podría ser superconductor; ahora me arrepiento de no haberle dejado hacer el experimento, tal vez hubiera descubierto que también el ADN se vuelve superconductor (Kasumov, et al. Science 291, 280 (2001)).

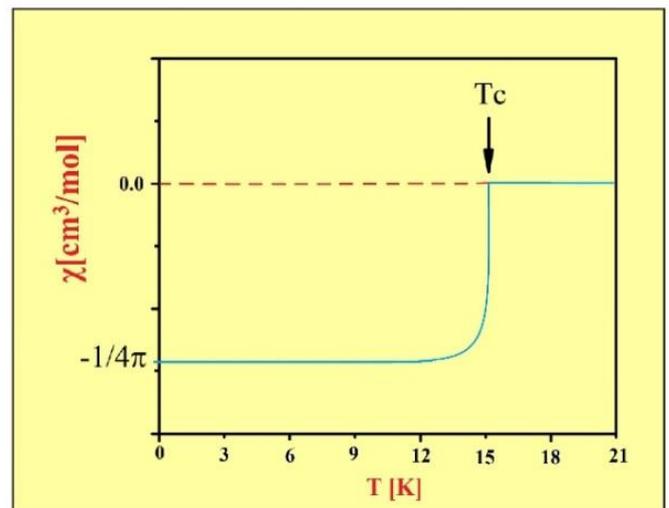
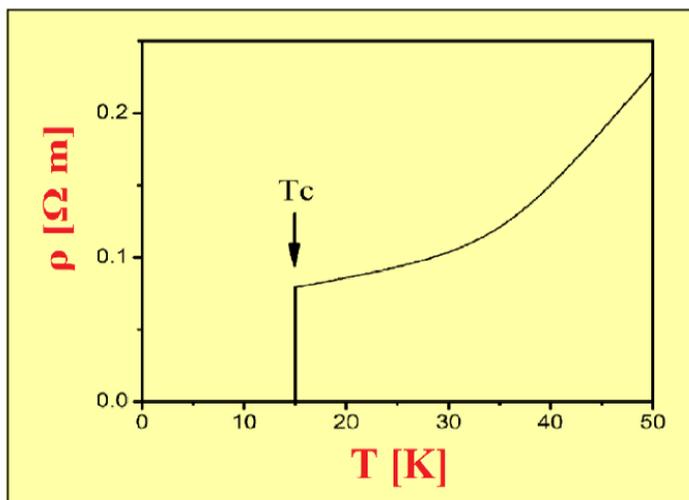


Figura 1. Características eléctricas y magnéticas en función de la temperatura que definen a un superconductor: La figura izquierda muestra el transporte eléctrico. La resistividad eléctrica cambia abruptamente hasta alcanzar un valor cero (Ohm-m) a la temperatura crítica señalada por la flecha. La figura derecha ilustra la susceptibilidad magnética, por arriba de la temperatura crítica. A la temperatura crítica T_c el material se torna diamagnético, y el valor máximo se obtiene a baja temperatura.

¿Y las aplicaciones?

Las aplicaciones son múltiples, mencionaré algunas: pueden servir como líneas de transmisión de corriente eléctrica con cables superconductores con eficiencia superior a los de cobre, los grandes aceleradores de partículas como el CERN en Suiza y en otros lugares del mundo usan magnetos superconductores, los motores superconductores son más eficientes que otros normales, las baterías superconductoras (con cerámicas superconductoras) pueden lograr mayores capacidades de almacenamiento energético, y lo más usado actualmente, los dispositivos superconductores formados con juntas túnel (llamados SQUIDS) son extraordinariamente sensibles para detectar campos magnéticos muy pequeños, por ejemplo los producidos en el cerebro.

*Valga la pena contar una historia que sucedió en este Instituto hace ya varios años. Un investigador del IIM (que ya no trabaja aquí), en colaboración con otro investigador de la Facultad de Filosofía y Letras, se propuso construir detectores de campos magnéticos generados por el cerebro usando SQUIDS. Nuestro investigador, para instruirse mejor en el campo de estos dispositivos, adquirió para nuestra biblioteca una gran colección de libros sobre SQUIDS. Pero este “científico” los confundió con los seres acuáticos llamados **calamares**: ¡(Calamar = SQUID del idioma Inglés)! SQUID proviene de las siglas: Superconducting Quantum Interference Device. ¡Sirva este pequeño paréntesis por si algún lector está interesado en profundizar sobre calamares, ya que nuestra biblioteca cuenta con un importante acervo sobre el tema!*

Otros instrumentos superconductores muy utilizados son los equipos de Resonancia Magnética Nuclear. Para su funcionamiento estos aparatos generan campos magnéticos muy intensos, producidos con bobinas superconductoras. Su utilización más importante es la de observar funciones de órganos en seres vivos. *Dentro del aparato se le puede ver la panza o el cerebro a la persona examinada (si es que tiene cerebro y/o funciona).* Otros aparatos se han construido para separar o seleccionar materiales magnéticos en impurezas de aguas residuales. Pero muy probablemente la aplicación más espectacular es en la construcción de trenes de levitación magnética (Maglev) que se pueden construir también con bobinas superconductoras. Uno de estos trenes ya existe en Japón.

Materiales superconductores y temperaturas críticas

Hoy en día (2018) los materiales y/o compuestos superconductores alcanzan temperaturas críticas de alrededor de 203 K, bajo condiciones extremas de presión hidrostática. Cabe mencionar que en estos terrenos especulativos y muy actuales, *se ha considerado que el hidrógeno sometido a presiones extremas podría ser superconductor a temperatura ambiente (pero en el núcleo de Júpiter).*

Se muestran ahora tablas de algunos de los diversos materiales superconductores, se incluyen: elementos, aleaciones, fermiones pesados, compuestos cerámicos y orgánicos.

Elemento	Temperatura crítica (K)
W (wolframio)	0.01
Ir (iridio)	0.014
Ti (titanio)	0.39
Ru (rutenio)	0.49
Zr (zirconio)	0.55
Cd (cadmio)	0.56
Os (osmio)	0.66
U (uranio)	0.68
Zn (zinc)	0.88

Elemento	Temperatura crítica (K)
Mo (molibdeno)	0.92
Ga (galio)	1.09
Hg (mercurio)	4.15
Ta (tantalio)	4.48
V (vanadio)	5.30
La (lantano)	5.91
Pb (plomo)	7.19
Tc (tecnecio)	8.20
Nb (niobio)	9.46
Al (aluminio)	1.19
Th (torio)	1.37
Re (renio)	1.70
In (indio)	3.40

TABLA 1: Elementos superconductores y temperaturas críticas, todos presentan temperaturas críticas menores a 10 K

Compuestos	T _c (K)
V ₃ Ga	15.00
V ₃ Si	17.10
Nb ₃ Sn	18.30
Nb ₃ Al	18.80
Nb ₃ Ga	20.30
Nb ₃ Ge	23.30

TABLA 2: Compuestos con formula tipo A₃M, conocidos como A15's alcanzan temperaturas críticas hasta de 23 K

Cerámicas base cobre	T _c (K)
Ba La ₄ Cu ₅ O _{13.4}	35.00
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	90.00
YBa ₄ Cu ₅ O _x	98.00
Tl ₂ Ba ₂ Ca Cu ₂ O ₈	99.00
Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	110.00
Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	125.00
Hg Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8+x}	133.00

TABLA 3: Los compuestos cerámicos con cobre presentan las más altas temperaturas críticas

Fermiones pesados	Orgánicos
UPt ₃	(SN) _x
UBe ₁₃	(TMTSF) _{2x}
URu ₂ Si ₂	X= (ET)
UNi ₂ Al ₃	ET= CuSn
UPd ₂ Al ₃	A ₃ C60
CeCu ₂ Si ₂	TTF-TCNQ

TABLA 4: Fermiones pesados y compuestos orgánicos. Las temperaturas críticas son bajas, generalmente por debajo de 6 K

Heike Kamerlingh Onnes

Fue el científico holandés que logró, por primera vez, licuar helio en su laboratorio en Leyden, Holanda el 10 de julio de 1908 (la fotografía al inicio del documento es de Onnes, tomada por el autor en su laboratorio en Leyden). La temperatura del helio líquido en condiciones normales de presión y temperatura es de 4.22 Kelvin y fue el último de los gases que se pudo licuar; el anterior, un poco antes, fue el hidrógeno, licuado por primera vez por el científico británico J. Dewar en 1898.

H. K. Onnes obtuvo su doctorado en la Universidad de Heidelberg, Alemania. Fue grandemente influenciado por científicos de la talla de J. D. van der Waals y otros. Sus primeros trabajos importantes conciernen aspectos teóricos de ecuaciones aplicables al estado gaseoso y también características termodinámicas de gases y líquidos. Consiguió crear una escala de temperaturas para usarse a bajas temperaturas y en 1894 consiguió fundar su *Laboratorio de Bajas Temperaturas* en la Universidad de Leyden, Holanda.

Con esta nueva herramienta Onnes se dispuso a estudiar las características de metales puros, para comprobar las hipótesis recientes sobre el comportamiento de los metales a muy bajas temperaturas. La forma simple de comprobar esas hipótesis era la determinación del comportamiento de la resistividad eléctrica a bajas temperaturas. Varias teorías predecían como debería ser el comportamiento a temperaturas muy bajas, cercanas al cero absoluto.

Antes de continuar con las hipótesis vigentes, cabe recordar que el problema en la licuefacción del helio radicaba en tres aspectos: su baja temperatura de licuefacción, tamaño de la molécula y lo escaso del gas. Su hermano Menso Onnes lo ayudó, ya que operaba en una compañía minera y pudo así proveer el gas al laboratorio de su hermano. La razón principal de que Onnes aventajara a Dewar en la licuefacción del helio radicó en los dispositivos criogénicos fabricados en su laboratorio, pues estos eran de vidrio y eran cuidadosamente elaborados por sus “blue Boys” (técnicos artesanos sopladores de vidrio en el laboratorio). La diferencia con los termos de Dewar es que estos últimos eran construidos con acero inoxidable, mismos que frecuentemente presentaban fugas.

Finalmente, ya con helio líquido, Onnes inició una serie de investigaciones con metales previamente purificados a fin de observar su comportamiento a esas bajas temperaturas. El helio sometido a baja presión puede llegar a temperaturas cercanas a un Kelvin, **jun grado por arriba del cero absoluto!** La tarea de Onnes consistía en experimentar con algún metal previamente purificado para determinar el comportamiento de la resistividad eléctrica a esas bajas temperaturas.

Las hipótesis teóricas en boga sobre el comportamiento de metales puros eran tres: Lord Kelvin (W. Thompson) predecía que un metal puro a muy baja temperatura debería formar una nube electrónica congelada, los electrones de “conducción” formarían esa nube y el material se transformaría en un aislante. La otra hipótesis postulaba que la resistividad eléctrica decaería a valores muy pequeños (a valores estables); y la tercera predecía un conductor perfecto.

Cabe recordar que en los tiempos de Onnes no se había creado la mecánica cuántica y el modelo de conducción en metales era el de Paul Drude, formulado en 1900. Este modelo, enteramente clásico, explicaba con cierto detalle el comportamiento de los metales.

Para Onnes, junto con uno de sus estudiantes, encontrar la *superconductividad* fue un aspecto circunstancial. Ellos realizaron los primeros experimentos con capilares de vidrio llenos de mercurio. Los capilares construidos constaban de dos electrodos en los extremos para inyectar la corriente eléctrica; y con otros dos, separados a mitad del capilar, determinaban la caída de potencial. La sorpresa fue enorme pues encontraron que a temperaturas ligeramente por debajo de la temperatura del helio líquido la resistividad eléctrica decrecía abruptamente. Con los instrumentos de esa época resultaba difícil determinar si el valor medido era cero. Onnes repitió este experimento varias veces y observó siempre el mismo comportamiento, y de ahí concluyó que el valor de la resistividad eléctrica, $\rho(\Omega - m)$, debería ser extraordinariamente pequeña, $\sim \rho \leq 10^{-17} (\Omega\cdot m)$.

Onnes también estudió otros elementos metálicos y encontró que la resistencia eléctrica decrecía y desaparecía de forma abrupta, pero a diferentes temperaturas (también encontró que no se requería gran pureza). **A este descubrimiento, Onnes le llamo “supraconductividad”.** Otros estudios de él mostraron que pequeños campos magnéticos permitían la circulación de corrientes eléctricas de forma indefinida sin un visual decaimiento. También observó que campos magnéticos grandes destruían ese estado. Las temperaturas críticas en otros elementos supraconductores eran menores a 10 K, la más alta en Niobio. También encontró que los metales como el oro, la plata y el cobre *nunca se tornaban supraconductores.*

Fue hasta el año de 1933 cuando dos científicos alemanes, Walter Meissner y Robert Ochsenfeld, encontraron que los supraconductores se tornaban en diamagnetos perfectos por debajo de la temperatura crítica (expulsaban completamente el campo magnético).



Meissner y Ochsenfeld

Con este resultado se concluyó que la supraconductividad incluía otra propiedad: diamagnetismo perfecto. **Por tanto, el nombre inicialmente acuñado por Onnes cambió a superconductividad.** Las dos propiedades que caracterizan a este estado son: resistencia eléctrica cero y diamagnetismo perfecto. Al proceso de expulsión del campo magnético se le llamó *efecto Meissner*. En el año 2000, otro descubrimiento resultó en un efecto diferente, los amigos de este científico trataron en vano de que el nuevo efecto llevara el nombre de este científico, pero no resultó pues al efecto se le sigue llamando Meissner (pero paramagnético).

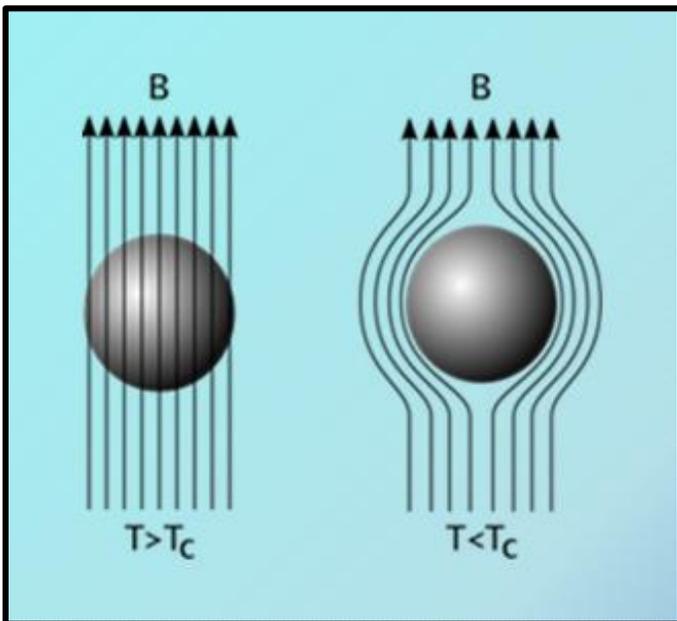
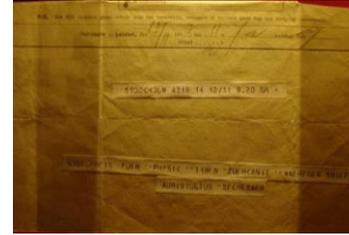


Figura 2. En la izquierda se muestran las líneas de flujo magnético atravesando un material normal. La ilustración derecha muestra la expulsión de las líneas del campo magnético de una esfera superconductor (efecto Meissner).

A Heike Kamerlingh Onnes le fue concedido el premio Nobel de Física en 1913 por la licuefacción del helio.



Fotografías del telegrama de la Fundación Nobel a H. K. Onnes y el diploma del Premio Nobel

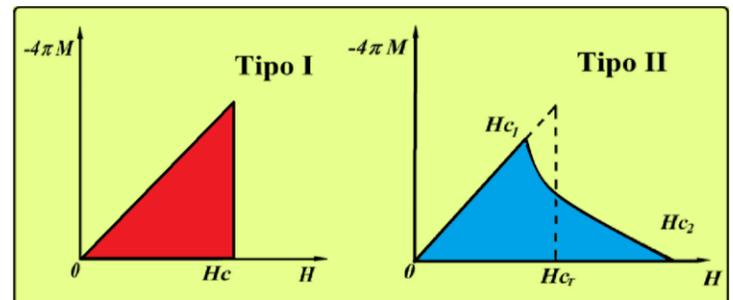


Figura 3. Características magnéticas de los superconductores: La figura de la izquierda muestra la magnetización (en función del campo aplicado) en un superconductor tipo I. El material es diamagnético por debajo del campo crítico (el efecto Meissner). El campo crítico es H_{c1} . Arriba de este campo el material es normal. La figura a la derecha presenta el comportamiento en un superconductor tipo II. La región por debajo del primer campo crítico, H_{c1} , es la región Meissner. Por arriba de este campo crítico el material sigue siendo superconductor hasta el segundo campo crítico, H_{c2} . La resistividad eléctrica sigue siendo cero, pero ya hay línea de campo magnético dentro del superconductor, el material sigue siendo diamagnético, pero no completo y ya no hay efecto Meissner. La línea punteada indica el **Campo Crítico Termodinámico, H_{CT}** .

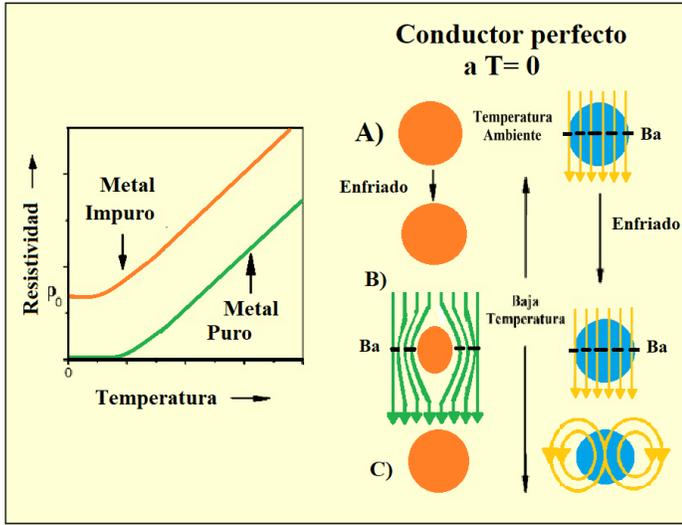


Figura 4. Comportamiento de un conductor perfecto a cero temperatura: El recuadro izquierdo muestra la resistividad R - T de metales puros e impuros, la resistividad decrece a bajas temperaturas en diferente forma (el metal puro tiende a comportarse como conductor perfecto).

Recuadro de las características magnéticas del conductor perfecto. Ilustración A) Temperatura ambiente: parte izquierda sin campo, derecha con campo. B) a la temperatura cero el conductor se torna en *conductor perfecto*, y las líneas de campo no penetran. En la parte derecha las líneas permanecen dentro. C) al desconectar el campo las líneas crean vórtices atrapados, el recuadro en el lado derecho.

En un conductor perfecto, el resultado final dependerá de la temperatura y del campo aplicado, pero diferente a lo que ocurre en el superconductor.

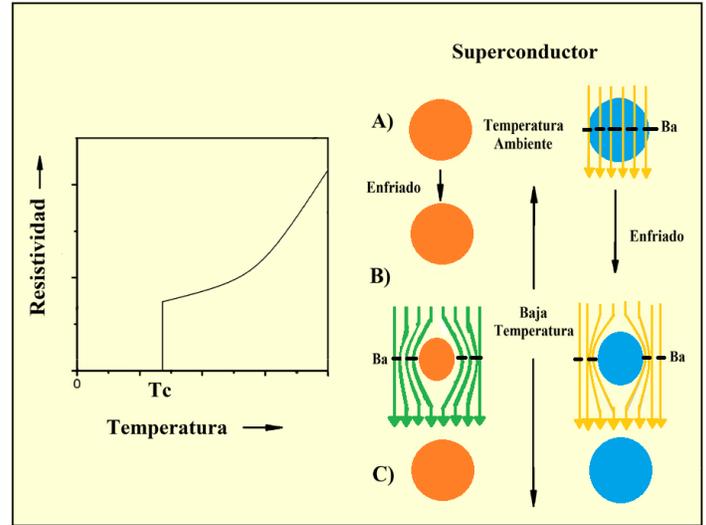


Figura 5. Ilustración de un conductor a temperatura ambiente y superconductor a baja temperatura: Recuadro izquierdo, R-T. La resistividad decrece con la temperatura, y al alcanzar la crítica el metal se torna superconductor y la resistividad decae a cero ($\Omega\cdot m$). Recuadro derecho, se observa en

- A). El campo magnético se aplica a la muestra azul, este penetra.
- B). El conductor se torna superconductor, el campo magnético se aplica; el flujo no penetra y en el lado derecho es expulsado.

Los materiales superconductores siempre expulsan el campo aplicado independientemente de las condiciones iniciales.

Fechas y eventos notables en superconductividad

1911. Onnes descubrió que la resistencia eléctrica del mercurio decrece a un valor muy cercano a cero cuando se enfría hasta 4.15 K, Onnes llamó a este nuevo estado *supraconductividad*. Observó el fenómeno en diferentes elementos de la tabla periódica, encontró que las temperaturas de transición (la temperatura a la que la resistencia disminuye hasta cero) son bajas y del orden de 1 K a 10 K. Observó también que la anchura de la transición es muy estrecha (del orden de $\Delta T_c \leq 10^{-5}$ K) y los cambios en la resistividad eléctrica, $\rho \sim 10^{-9}$ ($\Omega\text{-m}$) por debajo de la temperatura de transición. La resistividad resultante es del orden $\rho \leq 10^{-17}$ ($\Omega\text{-m}$). Este resultado es importante porque indica que *todo el sistema electrónico participa en el fenómeno*.

1913. Onnes observó que un campo magnético pequeño puede destruir al estado de resistencia cero, volviendo al material al estado normal.

1916. Onnes observó que la aplicación de una corriente eléctrica intensa destruye el estado *supraconductor*.

1924. Keesom y Onnes descubren que no hay cambios en los espectros de rayos X al transitar un material del estado normal al estado superconductor y viceversa.

1933. Descubrimiento de Meissner y Ochsenfeld. El estado supraconductor es un estado diamagnético, el diamagnetismo alcanza un valor máximo. Las dos propiedades del **estado superconductor** son: resistencia cero y diamagnetismo perfecto ($R = 0$ y $\mathbf{B} = 0$).

1933 y 1935. Modelos de Gorter - Casimir (GC) y de los hermanos London (abajo, Hans y Fritz London). GC explica los aspectos termodinámicos, mientras los London explican las propiedades electrónicas. Ambos modelos son fenomenológicos. London explica el efecto Meissner con ecuaciones de Maxwell y ecuaciones constitutivas de la teoría electromagnética. En el estado superconductor la densidad de corriente es proporcional al vector \mathbf{A} , de tal forma que la nueva ley de Ohm para un superconductor es: $\mathbf{J} \propto \mathbf{A}$. El campo magnético decrece en forma exponencial dentro del superconductor.



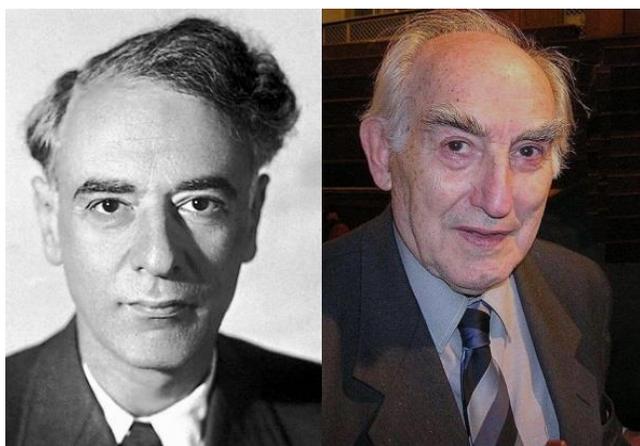
Hans y Fritz London

1938. Keesom y Van Laer realizan medidas del calor específico electrónico en superconductores. Encuentran similitud con semiconductores como un estado activado.

1941. Descubrimiento del NbN con temperatura crítica alta de 15 K.

1950. Descubrimiento del **Efecto Isotópico** por Reynolds, Maxwell, Serin, Wright y Kesbitt. La temperatura de transición es proporcional al inverso de la raíz cuadrada de la masa atómica.

1950. Modelo teórico fenomenológico de Lev Davidovich Landau y Vitaly Ginzburg. Explica la superconductividad en términos de un parámetro de orden, equivalente a una función de onda macroscópica. Este descubrimiento define dos tipos de superconductores: tipos I y II.



Landau y Ginzburg

1950. H. Frohlich explica la importancia de la **interacción electrón-fonón** en la superconductividad junto con J. Bardeen para explicar el efecto isotópico.

1950 a 1955. A. B. Pippard realiza avances en el modelo electrodinámico de London con mayores detalles para explicar el comportamiento electromagnético de un superconductor.

1954. Corak y colaboradores indican que el calor específico electrónico presenta un comportamiento tipo, proceso activado en la banda de conducción. El calor específico se puede explicar con una ecuación de la forma: $C \sim \exp(-E_a/K_B T_c)$.

1955. Los experimentos con neutrones de Wilkinson y colaboradores concluyen que **la transición superconductor es en el espacio recíproco.**

1956. León Cooper propone que una inestabilidad en la superficie de Fermi podría vincularse a un apareamiento de electrones con $KS\uparrow$ y $-KS\downarrow$.

1957. Publicación en *Physical Review* de la teoría de Bardeen, Cooper y Schriffer (BCS) que explica, desde el punto de vista microscópico, el mecanismo para la formación del *estado superconductor* debido a la interacción electrón-fonón.

1959 y 1960. L. P. Gor'kov muestra la equivalencia entre la teoría de Ginzburg-Landau y la teoría BCS en el límite cercano a la temperatura crítica.

1961. Primera aplicación en superconductividad: construcción de un imán de 1 Tesla con aleaciones A-15.

1961. Demostración experimental, por Deaver y Fairbanks, de la cuantización del flujo magnético a través de un anillo superconductor. El experimento indica que dos electrones están apareados.

1961. Ivar Giaever experimenta con juntas túnel superconductoras y observa la brecha superconductor.



Ivar Giaever

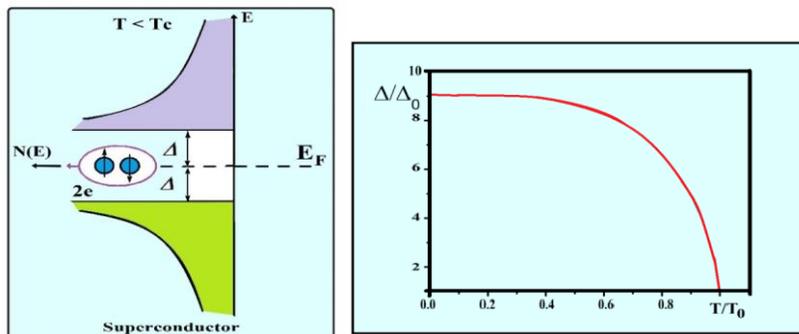


Figura 6. Modificación de la densidad de estados electrónicos en un superconductor: En la figura de la izquierda se muestra que, debajo de la temperatura crítica, la densidad de estados electrónicos cambia y surge una brecha prohibida. La línea punteada marca la superficie de Fermi, la brecha evoluciona y crece al disminuir la temperatura. La figura de la derecha muestra el crecimiento de la brecha prohibida normalizada a cero temperatura.

1962. Brian David Josephson demuestra teóricamente la existencia de una corriente de pares de electrones, en ausencia de voltaje, a través de una unión túnel con dos superconductores.



Brian David Josephson

1963. P. W. Anderson y J. M. Rowell demuestran experimentalmente la existencia del *efecto Josephson*.

1965. Surge la teoría exacta de Eliashberg. Toda la información relacionada con el comportamiento superconductor está contenida en la ecuación acoplada $\alpha^2(\omega)F(\omega)$. En donde $\alpha^2(\omega)$ indica la fortaleza de la interacción fonónica, mientras que $F(\omega)$ es la función de densidad de estados fonónicos del material bajo estudio. La diferencia de Eliashberg y BCS radica en que BCS usa, para la función de estados fonónicos, una aproximación.

1970. Aparece el primer SQUID comercial.

1973. Se generan aleaciones intermetálicas con estructura cristalina A-15 que presentan temperaturas críticas del orden de 23 K.

1970. Surgen modelos teóricos que explican que la máxima temperatura en un superconductor nunca podrá rebasar 30 K.

Estos “teóricos” estuvieron equivocados, y todos esos modelos fueron erróneos.

1971. Hay superconductores con altos campos críticos II (las fases de Chevrel).

1977. Ferting descubre superconductividad reentrante en ErRh_4B_4 .

1979. El primer fermión pesado es descubierto por Steglich y colaboradores.

1986. J. C. Bednorz y K. A. Müller publican un artículo sobre el descubrimiento de un nuevo superconductor cerámico con cobre, la temperatura crítica es cercana a 35 K.



Bednorz y Müller

1987. Paul Chu muestra que, en algunas cerámicas, la temperatura crítica se incrementa por un efecto interno de presión al cambiar el tamaño de algunos átomos del compuesto.

1987. En diciembre se anuncia el descubrimiento del compuesto $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\Delta}$ por el grupo de P. Chu (compuesto ahora conocido como el [1:2:3]). Tiene una temperatura crítica máxima del orden de 90 K.

1988 y 1989. Se descubre una nueva familia de cupratos superconductores con bismuto y talio. Los compuestos con bismuto presentan temperaturas de transición máximas del orden de 110 K, los basados en talio presentan temperaturas críticas de alrededor 125 K.

1991. Se descubre una nueva cerámica, tipo n, con temperaturas críticas del orden de 30 K.

1992. Surgen superconductores orgánicos basado en metales alcalinos y C60, con temperaturas máximas de transición de 35 K.

1992. Se descubre una nueva familia de cupratos con mercurio. La temperatura de transición máximo es de cerca de 135 K.

1994. Estudios teóricos y experimentales evidencian que el mecanismo de formación de pares de Cooper (en las cerámicas de alta temperatura) tienen una simetría principalmente de tipo $d_{x^2-y^2}$ mezclada con simetrías s y d.

1996. Experimentos realizados en el IBM muestran que la simetría del parámetro de orden es tipo "d-wave". Las implicaciones de este resultado radican en que fluctuaciones antiferromagnéticas pueden generar apareamiento electrónico, por lo tanto, el mecanismo de apareamiento de BCS podría descartarse.

2000 y 2001. Saxena y Aoki descubren superconductores ferromagnéticos (en UGe_2 y $URhGe$) relacionados con apareamiento tipo triplete.

2001. Se da el estudio, a bajas temperaturas, del MgB_2 (sintetizado por primera vez en el año de 1953). En Japón se descubrió superconductividad a 39 K. Este es, quizá, el material más sencillo y con más alta temperatura. **Un dato muy importante es que contradice las predicciones teóricas de que la superconductividad nunca estaría por arriba de 30 K.**

2008. H. Hosono y sus colaboradores descubren superconductividad en compuestos con hierro. La temperatura actual de estos compuestos es alrededor de 56 K. Son compuestos simples (algunos formados sólo con Fe, Se y Te).

2008. Eremets, Drozdov y colaboradores descubren superconductividad en H_3S a temperaturas de 203 K y alta presión.

2014. Se da el descubrimiento de superconductividad en monocapas de **FeSe** depositadas en titanato de estroncio con temperatura crítica de 109 K.

2017. Se halla superconductividad en semiconductores con estructura fuera de estequiometría y temperatura crítica de alrededor de 8 K.

2018. En marzo de este año se reporta superconductividad en placas de grafeno desalineadas.

¿Y en México qué se ha hecho?

(En el laboratorio del IIM)

En el Instituto de Investigaciones en Materiales se inició la investigación en superconductividad (prácticamente desde su fundación, como Centro de Materiales por allá del año de 1968) con Juan A. Careaga, quien obtuvo su doctorado en el CRTBT-CNRS en Grenoble, Francia. Él realizó la tesis en un tópico de superconductividad. Tres o cuatro años más tarde otro estudiante mexicano, también en Grenoble, realizó su tesis de doctorado en superconductividad; esta persona (Luis del Castillo) posterior a su regreso a México trató de construir (con asesoría del CRBT) un refrigerador de dilución que nunca funcionó (por problemas de fugas e inexperiencia). No fue hasta que Ricardo Tsumura y otro investigador de la UAM, conocido por nosotros como “El señor”, logró que funcionara después de corregir las fugas en el sistema y otros defectos.

Careaga, junto con el primer director J. A. Nieto, adquirieron el primer licuefactor de helio que era un equipo de la marca Collins. Careaga murió relativamente joven y Del Castillo no volvió a trabajar el tema. **Este primer equipo de la marca Collins aún podría operar**, pero a las autoridades de la UNAM no les ha interesado que regrese a operaciones (a pesar de que éste se encuentra en condiciones adecuadas y podría arrancarse nuevamente). Para la década comprendida entre 1970 y 1980 se incorporaron otros investigadores, entre ellos Ted A. Will, recién doctorado en Estados Unidos. Él comenzó a trabajar en el campo del *Tunelaje Electrónico* y fue con él que yo, Roberto Escudero, inicié mis estudios con *Uniones Túnel* y concluí mi tesis de maestría en Física en la Facultad de Ciencias. En 1980 me inscribí al doctorado en la Universidad de Waterloo, Ontario (sin beca y con la ayuda económica del Gobierno Canadiense). Recibí el doctorado en 1984 con la especialidad en superconductividad.

Regresé a México en 1985. Tatsuo Akachi y Guillermo Aguilar me invitaron a incorporarme nuevamente al actual IIM. Me incorporé con la plaza inicial que tenía antes de irme a Canadá, la de *Investigador Asociado B*. Tal como mencioné en líneas arriba, *superconductividad* no era un tema de gran atractivo en aquél tiempo, pero mi formación me impulsó a seguir trabajando en el tópico.

Tal como siempre se lo he hecho saber a mis estudiantes, **la suerte en ciencia es un factor importante**, y en 1987

se descubrieron los famosos materiales cerámicos de alta temperatura crítica (los cupratos). En México, en el IIM, mi grupo fue el primero en lograr la síntesis de esos compuestos cerámicos. Incluso se habló de este gran avance en la gaceta de la UNAM. **Gracias a esos logros el Gobierno Federal promovió un estímulo económico para la UNAM de un millón de dólares**. En el IIM obtuvimos la mayor porción de ese estímulo y con ello se lograron adquirir dos licuefactores, uno para nitrógeno y otro para helio. Pero como suele suceder en la UNAM, el director de esa época decidió que los encargados de la operación y mantenimiento de esos equipos deberían ser un Secretario Técnico y un investigador; y no hizo caso de mi propuesta. Ambos, nunca, ni hicieron nada ni se ocuparon de estos equipos.



El primer licuefactor de helio en el IIM: R. Escudero y K.A. Müller (Escudero es el físico mexicano más cerca del Nobel, la foto lo muestra).

Para la operación y cuidado de los equipos se implementó un edificio exprofeso, sin embargo, otro director del Instituto (sin consultar a nadie directamente involucrado), reestructuró este *edificio de licuefactores* e implementó dos laboratorios para otros usos, repito, sin previa consulta y sólo con decisiones absurdas. Estas implementaciones han resultado en la falta de espacio para la operación óptima de los equipos. Este mismo director hasta tuvo la genial idea de mandar a instalar extractores de helio en el techo de los edificios (sic) por supuesto consideré que sus conocimientos de termodinámica eran muy escasos, ¡o nulos!

Algunos logros

Nuestros logros científicos han sido de excelente calidad y se han publicado en las mejores revistas del mundo, cito solo algunos de los relacionados con el estudio de la superconductividad:

En cerámicos de alta temperatura con bismuto logramos las más altas temperaturas críticas en el mundo, para tal efecto se incorporó plomo en proporciones adecuadas. También en otro estudio incorporamos por primera vez hierro en el compuesto $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Fe_xO_7$ y pudimos estudiar el espectro magnético con técnicas de Mossbauer, en otra cerámica ($PrBa_2Cu_3O_7$, que no es superconductora) realizamos estudios con neutrones para determinar con precisión la estructura cristalográfica y argumentar sobre la ausencia de superconductividad en ese compuesto.

Posteriormente, en aleaciones tipo $NbB_{(2+x)}$, se sintetizó el compuesto con deficiencias de Nb y así se lograron las más altas temperaturas críticas jamás obtenidas en este sistema. Usando técnicas de Efecto Túnel y Espectroscopia de Contactos Puntuales realizamos estudios detallados en el compuesto tipo fermión pesado URu_2Si_2 . Se estudió la dependencia del estado antiferromagnético con contactos puntuales. **En este compuesto existe el llamado orden oculto que a la fecha no ha sido totalmente elucidado**, y ocurre a temperaturas de alrededor de 17 K. En este compuesto también estudiamos, a temperaturas menores, el estado superconductor. Se analizó el espectro de la conductancia diferencial y se determinó la influencia de resonancias tipo Fano que ocurren en el orden oculto y en el estado superconductor. En un principio supusimos la existencia de un "seudogap", pero nuestro conocimiento y análisis cuidadoso de las técnicas Túnel y Espectroscopias de Contactos nos permitieron determinar que no era el efecto de una pseudobrecha, sino de la anomalía Fano.

Es importante mencionar que nuestro conocimiento de técnicas de tunelaje electrónico nos ha permitido, en varias publicaciones, ilustrar los criterios para la determinación de características confiables en el diseño de uniones túnel. Este es un aspecto de gran interés, ya que los espectros en el estado superconductor de las densidades electrónicas podrían verse alterados. Otras investigaciones también fueron llevadas a cabo en MgB_2 , en donde con análisis teóricos de los

resultados experimentales logramos describir con gran precisión los espectros de fluxones en el estado superconductor. Otros estudios significativos han sido llevados a cabo en una de las aleaciones A15, Nb_3Sn , en donde realizamos estudios del calor específico en mono cristales y descubrimos el porqué de las diferentes temperaturas críticas y la influencia de la mal nombrada *transición martensítica*.



Para terminar esta reseña de los logros del IIM, muy recientemente logramos obtener el comportamiento superconductor en un semiconductor modificando la estequiometría del compuesto.

Por último, y verdaderamente importante, es la formación de estudiantes que han estado involucrados en el tema de superconductividad en mi grupo en tópicos afines:

- ✓ 5 Posdoctorados.
- ✓ 13 Tesis de Doctorado.
- ✓ 18 Tesis de Maestría.
- ✓ 18 Tesis de Licenciatura.

Aunado a todo lo anterior, actualmente el IIM cuenta con dos licuefactores para nitrógeno y dos para helio (conseguidos con financiamientos nacionales). Asimismo, **el laboratorio tiene capacidad para realizar estudios hasta temperaturas de alrededor de 10 milésimas del cero absoluto con campos magnéticos intensos de 17 Teslas para determinaciones de propiedades magnéticas, térmicas y de transporte**. También se cuenta con equipos para procesar y sintetizar diversos materiales de interés. Por último, considero que este laboratorio del IIM - UNAM es uno de los mejor equipados de América Latina, comparable a muchos del mundo.

Agradecimientos

Mis agradecimientos a la DGAPA-UNAM por el apoyo del proyecto IT100217, también para F. Morales por la lectura del manuscrito, a Astron R. Martínez que cuidadosamente se dedicó a editar el texto, a A. Pompa y A. López por su ayuda en problemas de manejo de software, y por supuesto a mis estudiantes: Ana Bobadilla, Rodolfo López y Francisco Dávila, por su ayuda meticulosa, particularmente en el diseño de figuras, tablas de datos, etc.

Bibliografía

Algunas referencias generales, para el público interesado en este tema.

1. *Freezing Physics, Heike Kamerlingh Onnes and the quest for cold* (Libro de la serie *History of Science and Scholarship in the Netherlands*, Amsterdam, 2007). Es un libro que detalla con precisión los logros de Onnes, desde sus estudios iniciales, la licuefacción del helio y el descubrimiento de la superconductividad.
2. *Handbook of Superconductivity* (editado por Charles P. Poole, Jr. Academic Press, 2000). Un libro muy completo para gente interesada en profundizar en temas de superconductividad.
3. *Introduction to Solid State Physics* (C. Kittel. Wiley & Sons, Inc., New York, 1971). Es un libro de texto elemental, con detalles sobre superconductividad en dos de sus capítulos. Las ediciones más recientes tratan con mayor detalle los capítulos de superconductividad.
4. *100 years of Superconductivity* (editado por Horst Rogalla, Peter H. Kes. CRC Press., Taylor & Francis Group, 2012). Es una recopilación muy completa del desarrollo de la superconductividad, abarcando desde sus inicios hasta nuestros días.
5. *Superconductivity, Tratado en dos volúmenes* (editado por R. D. Parks en 1969. Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, Hong Kong). Es un tratado completo de la superconductividad con aspectos teóricos muy detallados, pero llega hasta la fecha de 1969.
6. *The Physics of Superconductors, Introduction to Fundamentals and Application* (de V. V. Schmidt). Es un libro de texto apropiado para estudiantes de física que deseen adentrarse en el tema.
7. *Introduction to superconductivity* (M. Tinkahm, McGraw Hill, Ed. 2da ed. 1996).
8. *Superconductivity* (Charles P. Poole, Academic Press, Londres. 1995).
9. Para los estudiantes y las personas interesadas en tartar el tema con mayor profundidad, los remito a mi página web en el Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. Ahí podrán consultar publicaciones de mi autoría y de mis asesorados en este tema.
web: <http://132.248.12.175/rescudero/index.html>

Algunos textos de R. Escudero de divulgación:

10. Texto de divulgación en la revista *Scientific American* en español sobre tunelaje electrónico en superconductores: *Efecto Túnel en Superconductores*, (Investigación y Ciencia. Mayo 2007, 78-84).
11. *El Faro*, Boletín Informativo de la Coordinación de la Investigación Científica, UNAM. (Agosto 5 del 2004, No. 41). *Superconductividad: breve historia*.
12. Educación Química, Vo.15 No. 1 2004. *Premios Nobel de Física, 78- 81, 2003*.
13. Revista Materiales Avanzados del IIM-UNAM (Año 1, No. 2, 2004. P. 6-8) *Superconductividad ¿Qué es y en dónde buscar?*

La belleza de los materiales

(y mis mejores ejemplos)

Roberto Salcedo

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N Cd. Universitaria, CP. 04510. CDMX, México
salcevitch@gmail.com

Introducción

J. Fraser Stoddart, uno de los ganadores del premio Nobel de química de 2016, escribió un artículo titulado *The mechanical bond: A work of art* [1].

En él menciona que la Química como tal es una creadora de belleza.

Es cierto que este es un concepto sumamente subjetivo, ya que la belleza es un concepto de apreciación, sin embargo, para muchos científicos las moléculas son bellas por diversas razones. Puede ser por su gran simetría [2], o por su disimetría [3], por su funcionamiento [4] o inclusive por el proceso para diseñarlas [5].

La *química de materiales* también tiene una participación importante en este concurso de belleza, desde el altamente simétrico fullereno C_{60} [6], hasta el automóvil molecular [7] pasando por los MOFs (Metal-organic frameworks) [8]. Las moléculas que dan lugar a materiales de

novedosas aplicaciones constituyen un inmenso acervo de investigación y estudio que día a día dan nuevas sorpresas.

Actualmente la química permite estudiar a las sustancias desde diversos puntos de vista, hoy el modelado molecular es una práctica corriente y existen muchos campos que recurren a estas disciplinas para diseñar moléculas con características específicas. Dentro de la ciencia de los materiales esta es una práctica común [9-11].

En mi carrera académica he podido estudiar diversas clases de materiales desde el punto de vista teórico, por ello he podido conocer varios campos de investigación que en su momento fueron cultivados con ahínco para poder desarrollar determinados bienes específicos que pueden repercutir en áreas tan disímolas como medicina, electrónica o catálisis.

Muchas de las moléculas citadas son bellas, con la belleza intrínseca de la forma o con la belleza de la aplicación novedosa. Esta es una reseña de algunas de ellas, se muestran las moléculas, se menciona a qué familia corresponden y se habla de su utilidad como materiales y su estado del arte internacional. En algunos casos se tienen moléculas conocidas incluidas dentro de un contexto particular, mientras que en otros casos se presentan moléculas que no existen y son producto absoluto de mi imaginación, en cada caso se hará la respectiva distinción.

Compuestos aromáticos

La aromaticidad es una propiedad de algunas moléculas orgánicas cíclicas que surge del hecho de que los electrones que se encuentran en enlaces conjugados (y que están deslocalizados sobre enlaces π) generan una corriente electrónica que, dependiendo del número de electrones y de la naturaleza de los orbitales moleculares sobre los que se mueven, dan lugar a una sobre estabilización termodinámica adicional a la que se tiene por el

esqueleto sigma (σ) de la sustancia. Esta definición es particular ya que muchos autores han tratado de dar su propia versión y eso ha dado lugar a controversias, diferentes tendencias, e inclusive contraposiciones. El tema es difícil de definir y de explicar, sin embargo, es un fenómeno que existe y da lugar a muchas características específicas de sustancias conocidas que no se presentarían si no estuviera la aromaticidad de por medio. Hay compuestos aromáticos en los combustibles (gasolinas), en los alimentos (canela), en las medicinas (tetraciclina), en los organismos vivos (estrona), en la contaminación ambiental (pireno), en el suelo (asfalto), en la ciencia de materiales (grafeno), en componentes electrónicos (n-anulenos) e inclusive en el polvo estelar (fulerenos).

Entonces, el estudio de los compuestos aromáticos forma parte del quehacer científico cotidiano.

La aromaticidad se puede calcular [12]. Existen varias técnicas que aprovechan diversas características físicas o químicas para calcular esta propiedad; éstas pueden ser descriptores magnéticos (NICS) [13], geométricos (HOMA) [14], basados en energía (ASE) [15] o en movilidad electrónica [12]. El cálculo de la aromaticidad de diversas sustancias se lleva a cabo con fines académicos [16, 17] o de aplicación [18].

El estudio de heterohexabenzocoronenos [19] (ver figura 1) se circunscribe dentro de los estudios académicos, ya que se investigó cuál es la influencia en la reactividad de estos macrociclos debido a la presencia de átomos de nitrógeno sustituyendo átomos de carbono en el esqueleto original del hidrocarburo poliaromático (PAH, por sus siglas en inglés). Las medidas de aromaticidad se obtuvieron por medio del método HOMA [14] y la reactividad se estimó por medio de índices de electrofilicidad y

nucleofilicidad. Una aportación importante que tiene más bien que ver con aplicaciones es la determinación del carácter semiconductor de uno de los derivados.

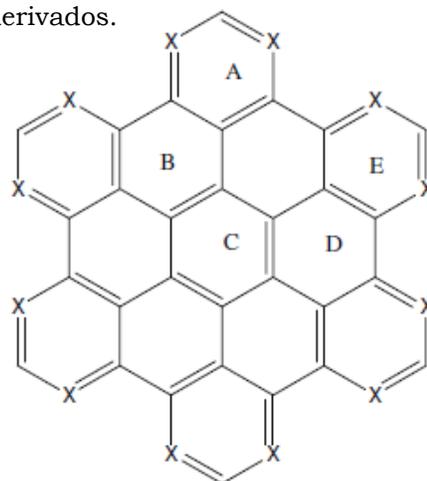


Figura 1: Esqueleto general de los compuestos de hexabenzocoroneno estudiados, la letra X puede representar carbono o nitrógeno.

Dentro de la misma rama de estudio se ubica el trabajo que involucra al esqueleto del [8]circuleno [20] (ver figura 2). Este compuesto surge al saturar de anillos aromáticos de seis miembros todas las aristas de un anillo de ocho miembros. En el estudio correspondiente se analizó (nuevamente por medio de HOMA) la posible aromaticidad de este compuesto y sus iones. En principio se descubrió que el compuesto neutro desarrolla una interesante corriente aromática en el centro que podría estabilizar la especie, sin embargo, una nueva corriente surge en la periferia exterior y el encuentro entre ambas desestabiliza la especie completa.

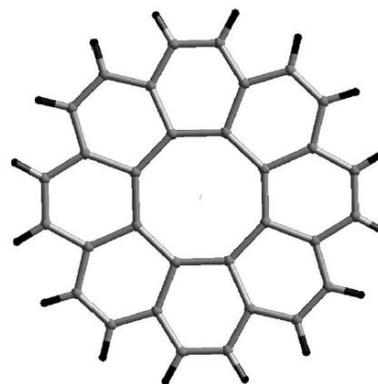


Figura 2: [8]circuleno

Lo interesante dentro de esta investigación es que, cuando se llevó a cabo, el estudio fue totalmente teórico y la sustancia como tal no existía; sin embargo, posteriormente fue sintetizada [21] (aunque cerrada por anillos de furano) y fui invitado a participar en una investigación internacional acerca de este tipo de compuestos. En mi último año sabático tuve el privilegio de realizar este trabajo del cual surgieron dos publicaciones [22, 23]. En estos trabajos se analiza la antiaromaticidad de los compuestos y su aromatización al ionizarse, así como su posible aplicación como OLEDs (Organic Light Emitting Diodes).

Asimismo, otro tipo de compuestos aromáticos con propiedades particulares fueron objeto de nuestras investigaciones. Estos se denominan hexa-aril-bencenos (ver figura 3), compuestos que surgen nuevamente de la saturación por medio de anillos aromáticos de un único anillo central. El comportamiento novedoso de estos compuestos es que presentan una corriente electrónica adicional a la de los anillos aromáticos y esta va de cada centro del anillo al siguiente generando una densidad electrónica toroidal que le confiere a estos compuestos características electrónicas muy interesantes con aplicaciones inmediatas en física de materiales.

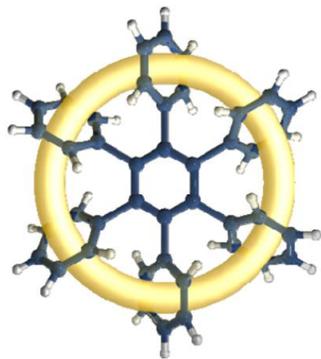


Figura 3: Hexa-aril-benceno mostrando la corriente electrónica adicional entre los anillos laterales.

El estudio consistió en sustituir varias moléculas aromáticas diferentes en la periferia y analizar la influencia de efectos inductivos en la generación

de la corriente toroidal, la energía de esta corriente se estimó termodinámicamente por medio de reacciones isodésmicas.

Como conclusión se encontró que las moléculas laterales que poseen grupos sustituyentes que donan carga tienden a tener poca disipación electrónica y brechas de orbitales frontera muy abiertas, por otro lado, aquellos compuestos laterales que generan carga o densidades de carga dan buenos semiconductores. El caso más curioso es el del pireno que se sabe es una molécula aromática controvertida [24] y que al ser el sustituyente en estos compuestos forma un excelente material semiconductor.

Este trabajo se complementó posteriormente al hacer un estudio en el que se propone la existencia de hexa-aril-bencenos en donde se tengan metalocenos unidos a los bencenos laterales [25] (ver figura 4), teniendo como posibilidades compuestos sándwich de escandio, cromo y hierro, y sus posibles combinaciones.

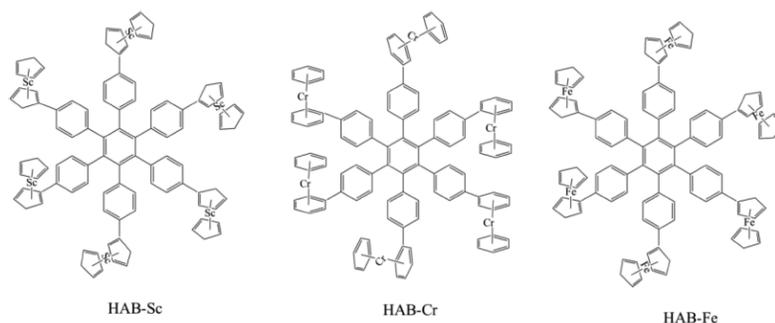


Figura 4: Hexa-aril-bencenos que contienen metalocenos en la periferia.

En este caso se ha logrado determinar teóricamente la capacidad conductora o semiconductor de todas las especies diseñadas, así como su posible aplicación electroquímica, **se concluye que el mejor material desde este punto de vista es aquel en el que se tiene la combinación de tres sustituyentes de cromo y tres de escandio.**

Derivados de fulerenos

Los compuestos fullerénicos constituyen una de las grandes revoluciones en la química y la física de este siglo [26], desde el mismo momento en que se supo que era posible arreglar átomos de carbono en patrones de anillos (generalmente de seis miembros, aunque los fulerenos regulares tienen anillos de cinco miembros y se han propuesto defectos en nanotubos con anillos de siete miembros) ha habido una explosión enorme de investigación al respecto de este tipo de estructuras.

Una característica importante de los fulerenos es que pueden formar complejos metálicos, estos pueden ser exo o endo-hedrales, es decir el sustituyente unido a la esfera puede estar sobre la superficie exterior o en el interior de la jaula. Las propiedades físicas y químicas de estos complejos varían muchísimo y de hecho el estudio de ambas vertientes ha dado lugar a dos campos diferentes de estudio bastante prolíficos.

Al respecto de los compuestos exohedrales, uno de los principales problemas que se debe resolver es el de la forma en la cual se va a producir la unión entre la superficie del fullereno y el metal. En química de coordinación se recurre al término *hapticidad* para describir cada caso y esta se representa con la letra griega η y un exponente [27]. Entonces si se dice que un compuesto tiene hapticidad η^6 , se está describiendo una molécula en donde un átomo de metal está unido por enlace covalente coordinado a un anillo de seis átomos de carbono teniendo interacción con todos. Un fullereno tiene en su superficie anillos de seis o cinco miembros con los que se puede asociar tomando formas similares a las del ferroceno o el bis-bencen-cromo [28-30], sin embargo, no se conoce ningún compuesto con coordinación η^5 y fullereno prístino (o sea sin ningún defecto ni sustituyente) aunque Nakamura ha sintetizado varios con fulerenos semihidrogenados [31] y únicamente se conoce uno con coordinación η^6 [32] aunque no se ha logrado determinar su estructura de rayos X.

Mi aportación en este campo fue diseñar, calcular y proponer el fulerenoceno

que hasta el momento no se ha podido obtener experimentalmente (ver figura 5) [33], es decir, una molécula en donde dos fulerenos se unirían por medio de un átomo de cromo teniendo hapticidad η^6 en ambos lados, o sea una molécula similar al bis-bencen-cromo en la cual los fulerenos sustituirían a los anillos de benceno. En la figura 5 se muestran ambas moléculas.

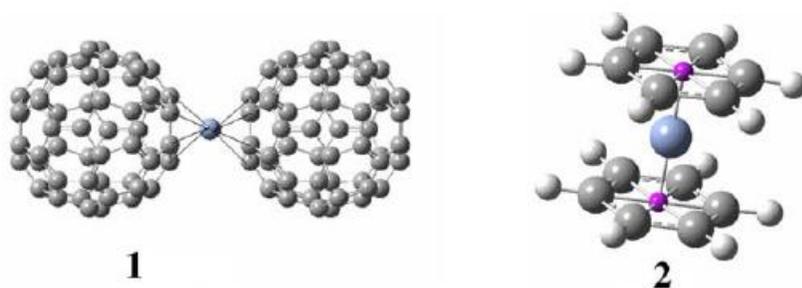


Figura 5: Fulerenoceno (1) y bis-bencen-cromo (2)

Usando un criterio termodinámico (reacciones isodésmicas y homodesmóticas) [34], se concluyó que tanto el fulerenoceno como un compuesto híbrido que contendría un benceno en un lado y un fullereno en el otro serían especies estables y además heredarían, por decirlo así, las características electrónicas del fullereno (antioxidante, semiconductor a temperatura ambiente, etc.).

Un punto que se debe hacer notar es que el nombre elegido para esta nueva sustancia no es del todo correcto. De hecho en la respectiva publicación se hace hincapié en este punto, el ferroceno, o vanadoceno o cualquier otro complejo π en donde exista la interacción metal-ciclopentadienilo puede llevar el nombre de metalloceno, sin embargo, en el

caso que se muestra, la interacción es con fullereno o benceno y no se está usando el nombre del metal para designar el complejo.

Esto es incorrecto desde el punto de vista de la nomenclatura de compuestos organometálicos, sin embargo, el hecho de que se presente un sándwich de fullerenos fue la inspiración para darle un nuevo nombre a esta especie, la tentación fue fuerte y además fue aceptado por la editorial, entonces el nombre prevalece.

Dentro de este mismo contexto se estudiaron complejos con hapticidad η^6 de la familia de fullerenos C_{80} [35]. En todos los casos se tienen especies híbridas, es decir, sustitución de un fullereno C_{80} en un lado y un benceno en el otro (ver figura 6). Esta familia, al igual que muchos de los fullerenos mayores, presenta mucha isomería; en el caso de C_{80} se tienen siete isómeros, aunque dos de ellos que pertenecen al grupo puntual C_{2v} tienen un comportamiento tan parecido que sus resultados se reportan como uno solo. Entonces los seis miembros que se estudiaron fueron I_h , D_{5h} , D_{5d} , C_{2v} , D_{3d} y D_2 . Se concluyó que los isómeros D_{5d} , C_{2v} , D_{3d} y D_2 pueden dar lugar a complejos termodinámicamente estables. Esto se encuentra un poco en concordancia con el comportamiento de esta sustancia experimentalmente porque los fullerenos prístinos de simetría C_{2v} , D_{3d} y D_2 son los únicos que se han podido aislar, los que tienen mayor simetría no se estabilizan y al parecer los complejos seguirían el mismo comportamiento. Se debe indicar que todos ellos, tanto estables como inestables, muestran fuerte comportamiento semiconductor e inclusive conductor.

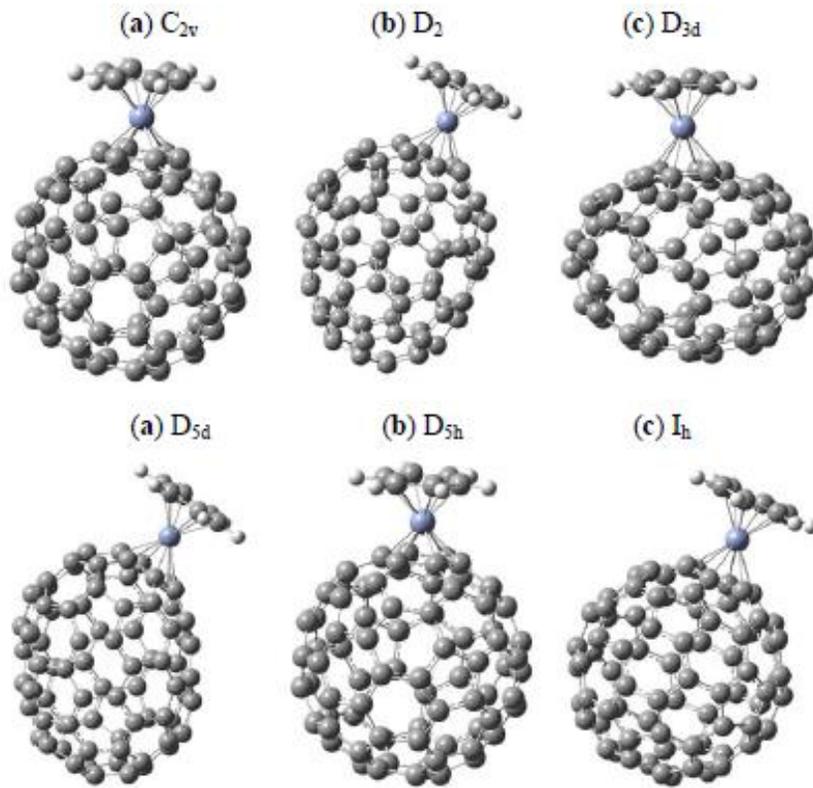


Figura 6: Los seis isómeros del complejo $C_{80}CrC_6H_6$

Un estudio similar se llevó a cabo considerando otros fullerenos [36], en este caso los complejos diseñados podían contener C_{70} y C_{74} y también se consideraron como ligantes alternativos al ciclopentadienilo, al pentametil-ciclopentadienilo y al hexametil-benceno (ver un ejemplo en la figura 7).

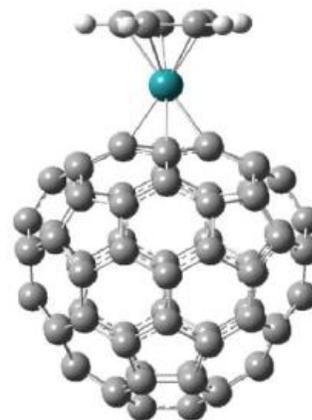


Figura 7: Complejo $C_{74}Cr(C_5H_5)$

Otra aportación importante es que se diseñaron otros dos compuestos “sándwich” de fulerenos que son $(C_{74})_2Cr$ y $(C_{70})_2Cr$ (ver figura 8), ambos son termodinámicamente estables, aunque el segundo es una especie de capa abierta (biradical). Además, ambos presentan un fuerte carácter conductor.

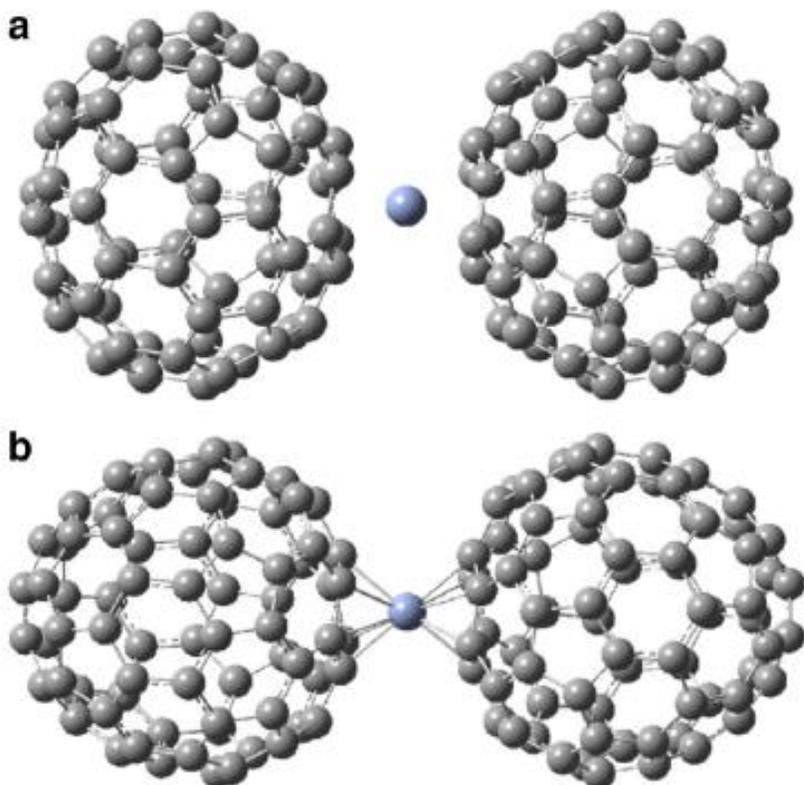


Figura 8: Compuestos organometálicos sándwich de fulerenos grandes a) $(C_{70})_2Cr$, b) $(C_{74})_2Cr$.

Destaca otra aportación importante de moléculas conteniendo fulerenos, esta simplemente considera el hecho de que un anillo aromático libre se pueda unir a un anillo de la superficie del fullereno [37], el anillo libre puede ser un benceno, un tolueno, un fenol o inclusive un bis-bencen-cromo (ver figura 9).

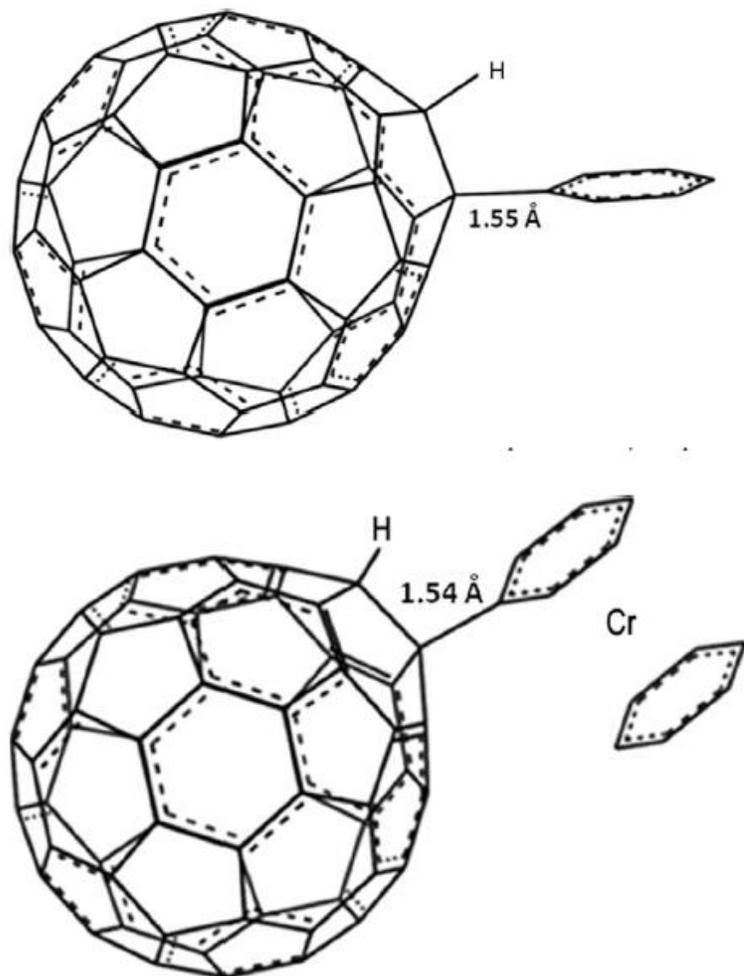


Figura 9: Fenil-fulereno y bis-bencen-cromo-fulereno

Los resultados son curiosos, cuando se tiene benceno o un anillo aromático que posee sustituyentes que disipan carga hacia afuera del anillo (por ejemplo, NO_2) el comportamiento electrónico de la molécula es prácticamente el del fullereno solo, sin que el anillo tenga una participación relevante. Por otro lado, si el anillo aromático tiene un sustituyente que inyecta carga electrónica al anillo (por ejemplo, NH_2) o el sustituyente es un metaloceno, se tiene una fuerte circulación electrónica sobre todo el conjunto y las moléculas resultantes tienen comportamiento semiconductor.

Este trabajo tuvo consecuencias a nivel internacional porque en China, Bing Zhou y sus colaboradores realizaron la síntesis de un compuesto similar [38] y pudieron corroborar experimentalmente varias de las predicciones de nuestro trabajo. Entonces si bien el bencen-fulereno no existía cuando nosotros lo diseñamos, actualmente ya existe y los autores citan nuestro trabajo.

Los fulerenos han continuado dando temas de investigación. En cierta ocasión, platicando con mi amigo Steve Muhl, él me sugería que sería interesante estudiar si se podría llevar la capacidad de un fullereno de alojar huéspedes en su interior hasta la situación en que un fullereno fuera anfitrión de otro, decidimos estudiar la factibilidad de dicho proyecto y descubrimos que existen varios ejemplos de este tipo de interacción a los que se les ha llamado *onions* [39], sin embargo, desde el punto de vista experimental los ejemplos que se conocen corresponden a fulerenos muy grandes que alojan unos de menor tamaño (como se verá después son C_{60} en todos los casos), esto se debe a que al parecer la mayoría de estos casos obedece la regla $60n^2$ que dice que si un fullereno C_{60} se quiere alojar dentro de otro mayor, este último debe tener por lo menos el tamaño que se obtendría asignando

el valor 2 a n en la expresión anterior, es decir que el anfitrión más chico de un C_{60} , sería un C_{240} . Obviamente esta condición limita seriamente la cantidad de posibles interacciones y circunscribe todos los casos a tener como huésped al fullereno C_{60} , entonces nosotros decidimos explorar otras posibilidades.

En nuestro trabajo [40] el estudio se enfocó a la posibilidad de tener combinaciones de fulerenos que no obedecieran la regla $60n^2$ tratando de establecer una interacción electrónica (y energética) entre la pared exterior del huésped y la pared interior del anfitrión. Entonces dos sistemas se consideraron, el primero consta de dos fulerenos que existen y además pertenecen al mismo grupo puntual (I_h) y corresponde a la fórmula $C_{60}@C_{180}$, mientras que el segundo es la combinación de C_{116} (T_h) con C_{20} (I_h), es decir dos fulerenos que no se han podido aislar (ver figura 10).

El resultado es sumamente curioso: la primera combinación, es decir, aquella de especies que se conocen, es inestable. Al parecer la alta estabilidad de los participantes les orilla a romper una combinación de ambos. Pero lo más interesante es que la segunda combinación sí da lugar a un complejo termodinámicamente estable en el que el huésped (C_{20}) domina las funciones del HOMO (es decir los electrones reactivos están en C_{20}) mientras que el LUMO es un orbital básicamente localizado en el anfitrión C_{116} que está dispuesto a recibir electrones.

Entonces la interacción entre dos especies que no existen puede dar lugar a una que quizás en un momento dado se pueda sintetizar. Un matrimonio en el cielo.

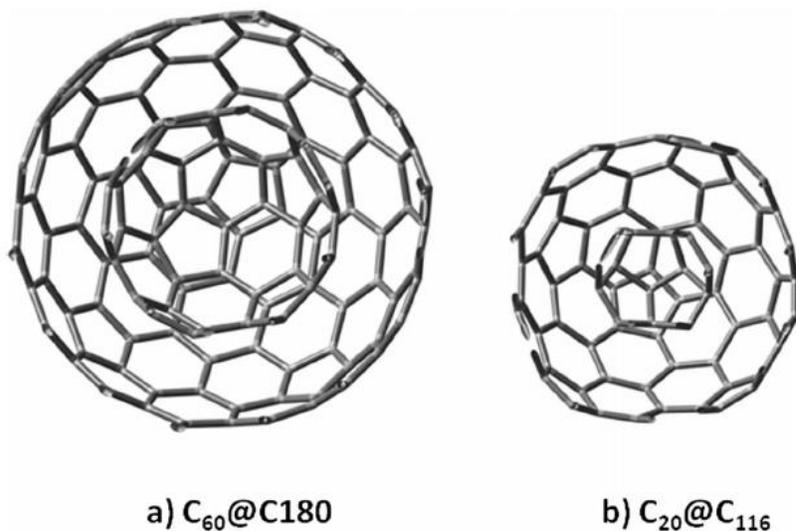


Figura 10: Moléculas “cebolla”

Los fullerenos son sustancias que, por sus características electrónicas tan especiales, han encontrado aplicación en campos tan diferentes como Física y Medicina [41-42]. En efecto, en la actualidad los fullerenos han demostrado su utilidad para diferentes tratamientos médicos y se pueden citar fármacos basados en fullerenos que son útiles para el tratamiento del SIDA [43], estafilococos y *Escherichia coli* [44], e inclusive cáncer [45].

Nuestra iniciativa a este respecto consistió en aprovechar la reactividad del fullereno y simular la reacción que podría ocurrir entre este y el estradiol, una biomolécula. El estradiol es un producto de la degradación de la estrona, la hormona femenina por excelencia, el epóxido de estradiol se puede producir en el organismo femenino en etapas post menopáusicas. Se ha podido demostrar [46-47] que este interviene en reacciones de duplicación de ADN interrumpiendo el proceso y dando lugar a errores genéticos que posteriormente provocan cáncer de glándulas mamarias.

Como resultado de nuestro estudio [48] se encontró que en efecto el fullereno es capaz de reaccionar con el epóxido de estradiol para formar un complejo que ya no es capaz de participar en la reacción de duplicación del ADN, lo sorprendente del estudio es que la reacción del fullereno y el estradiol se lleva

a cabo con una barrera de energética de únicamente 12.5 Kcal/mol, un valor sumamente bajo y fácil de alcanzar en condiciones de temperatura de un organismo vivo (ver figura 11). Como corolario a este estudio, posteriormente, se repitieron las reacciones teóricas; pero ahora se usó un derivado hidrosoluble de fullereno [49].

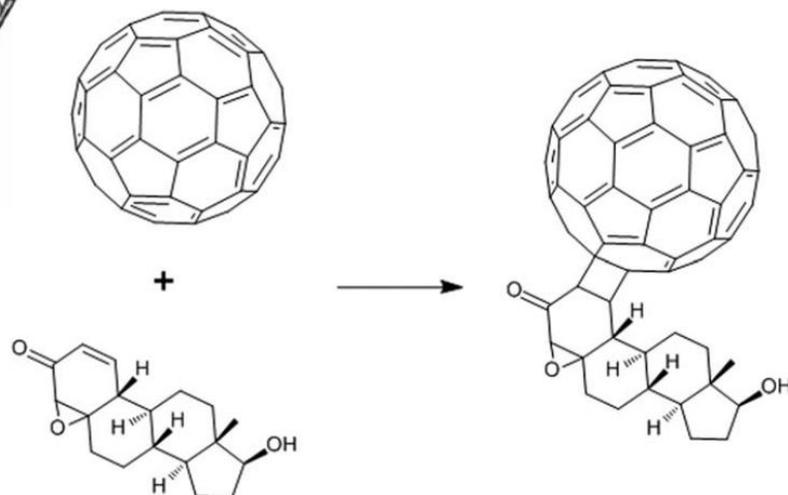


Figura 11: Reacción entre fullereno y epóxido de estradiol

Los compuestos endohedrales de fullerenos cubren todo un campo de estudio de las nanoestructuras de carbono [50-51], en un principio únicamente se estudiaron compuestos en donde se podían atrapar átomos dentro de la jaula del fullereno [52], sin embargo, este tipo de química ha tenido un desarrollo muy rápido y en nuestros días se pueden encontrar compuestos endohedrales en donde quedan atrapados pequeños compuestos metálicos como óxidos, nitruros, carburos, sulfuros o pequeños cúmulos [53].

Existe una peculiaridad en este tipo de compuestos, ya que algunos fullerenos pertenecen al grupo puntual I_h , el desdoblamiento de orbitales moleculares frontera tiene una representación irreducible h_u (o sea quintuple degenerada) para el HOMO y una t_{1u} (es decir, triple degenerada) para el LUMO, eso quiere decir que puede aceptar hasta seis electrones en su primer nivel desocupado,

los elementos correspondientes a las familias de los lantánidos y los actínidos pueden estabilizar muy fácilmente el estado de oxidación +3 cediendo tres electrones, entonces una combinación perfecta es hacer interactuar dos átomos de alguna de estas familias con un fullereno y entonces se crea un zwitterion $F^{6-}La_2^{3+}$ muy estable. Este mismo razonamiento se puede extender a otras combinaciones, lo extraño del asunto es que el proceso de estabilización no se presenta con ningún ion proveniente de metales de transición [54] y solamente se han logrado encapsular compuestos de titanio [55].

Mi idea en este caso fue introducir parte de un metaloceno (bis-bencen-cromo) dentro de un fullereno y completar la estructura utilizando una de las caras hexagonales del fullereno mismo.

Obviamente un fullereno C_{60} es demasiado pequeño para albergar casi todo un metaloceno y de hecho esta posibilidad ya había sido estudiada con anterioridad con un C_{40} hidrogenado y simulando un ferroceno en el interior [56], entonces en mi caso elegí el C_{116} que, aunque su grupo puntual es T_h (y no I_h), ha demostrado ser un excelente sinodal para muchas pruebas teóricas [40] y su espacio interior es suficiente para albergar el análogo de bis-benzen-cromo.

El trabajo correspondiente [57] contempló una comparación entre los dos isómeros exo y endo del posible complejo, es decir un compuesto exo en donde el átomo de cromo se uniría con hapticidad η^6 tanto al benceno como a una cara hexagonal del fullereno y su análogo endo en donde tanto el átomo de cromo como el anillo de benceno estarían dentro de la esfera, además se tomaron en cuenta los

compuestos en donde se tuvieran dos complejos dentro de la misma esfera o totalmente fuera (ver figura 12).

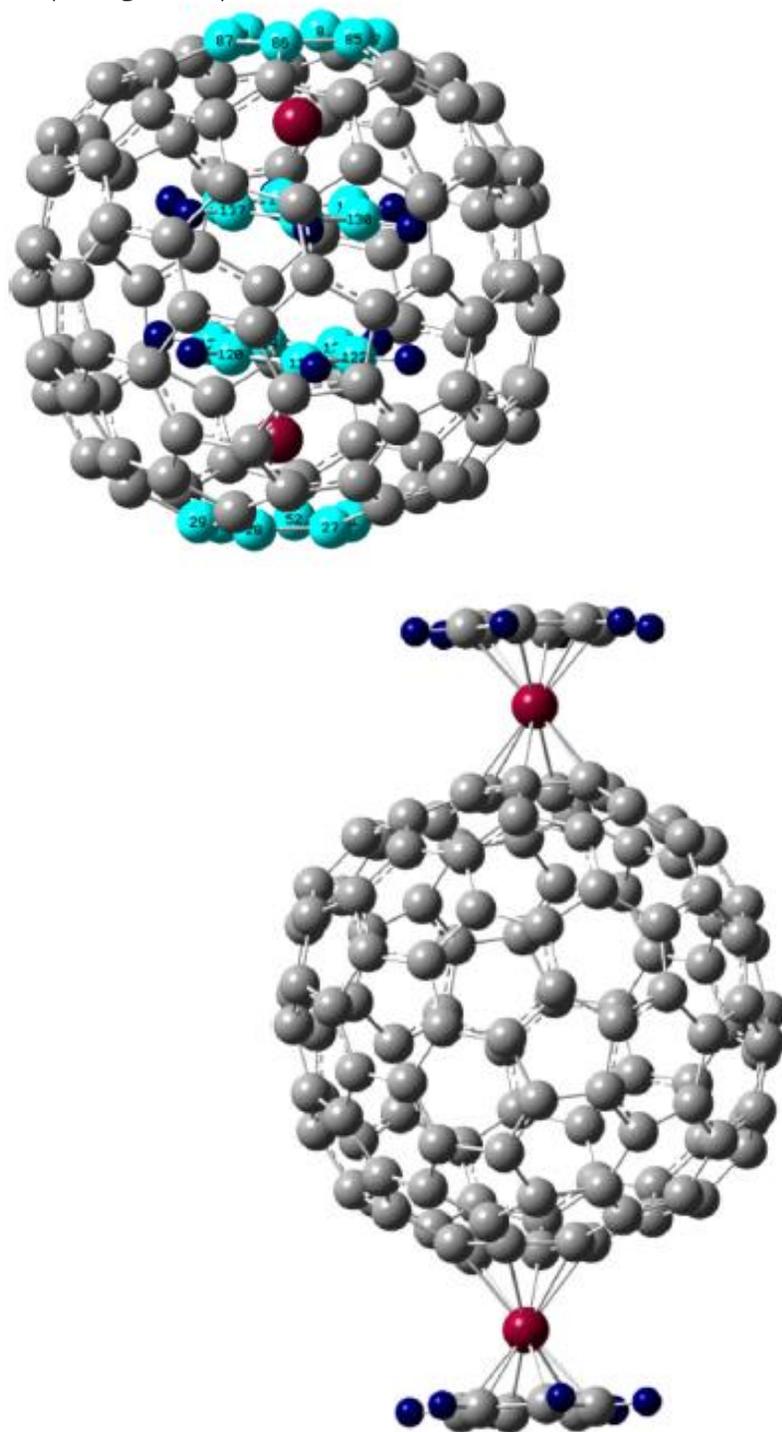


Figura 12: Complejos endo y exo de bis-bencen-cromo y C_{116}

Como resultados interesantes se tienen los siguientes: Todos los compuestos estudiados son termodinámicamente estables, **pero curiosamente los más estables son los que tienen sustituciones exo**, este es un resultado fascinante porque se ha observado que los compuestos exo tienden a preferir una hapticidad η^2 y la η^6 es relativamente poco conocida [58]; además se ha sugerido que un ion metálico que se encuentra dentro de un fullereno tiene movimiento e inclusive cuando hay dos la repulsión intrínseca entre estas iones acelera dicho movimiento [59, 60], aunque por otro lado también se ha estudiado la interacción de dichos iones con la pared interna de los fullerenos rica en electrones y se ha encontrado que pueden tender a fijarse [61], pero como quiera los compuestos exo son más proclives a formarse según el resultado teórico de este trabajo. **Un punto importante que debe señalarse es que los compuestos endo con uno o dos átomos de cromo serían los únicos compuestos endohedrales en el mundo que tendrían átomos de metales de transición diferentes al titanio y al escandio dentro de la jaula, y además también serían los únicos compuestos que tendrían un átomo metálico sin ionizarse.**

Y ahora se llega a los dominios de la química supramolecular [62], se dice que la química supramolecular es el paso que sigue después de la química molecular. Una explicación sencilla de esta definición sería la siguiente: la química molecular busca construir moléculas a partir de átomos mientras que la química supramolecular busca construir complejos a partir de moléculas formadas, es decir, por medio de la química supramolecular se llega a sistemas grandes (o muy grandes) a partir de sistemas pequeños. Obviamente esta definición es muy amplia y puede llevar a muchas descripciones diferentes, en efecto, la química supramolecular tiene injerencia en ramas tan disímiles como la bioquímica (el ADN es una molécula supramolecular) o la química industrial (muchos catalizadores son supramoleculares). El secreto de este tipo de química se basa en el hecho de que

unidades moleculares aisladas se pueden asociar siguiendo patrones por medio de enlaces que se denominan débiles (fuerzas de van der Waals, puentes de hidrógeno, apilamientos aromáticos, etc.), el resultado es un macro sistema con características particulares [63].

Dentro del inmenso campo de estudio que representa la química supramolecular, una rama que ha tenido un desarrollo inmenso es el de las máquinas moleculares [64].

Las máquinas moleculares son complejos moleculares que poseen el novedoso enlace llamado enlace mecánico [1]

este es un enlace de entrelazamiento que aparece entre dos especies independientes, que quedan unidas, sin que necesariamente se presente un enlace covalente, iónico, etc. Las principales estructuras que se forman con intervención de enlaces mecánicos son los rotaxanos [64] y los catenanos [65]. Un rotaxano es una molécula que posee una cadena larga rematada en ambos extremos por grupos muy voluminosos y que permite que un ciclo molecular estrecho corra a lo largo de la cadena sin tocarla [66]. Precisamente este movimiento de una “pieza” del sistema es el que ha abierto la puerta al diseño de moléculas con movimientos concertados o máquinas moleculares. Por su parte un catenano es similar al rotaxano por el hecho de tener una cadena sobre la que corre el ciclo libre, pero en este caso no hay grupos voluminosos en los extremos, sino que la cadena se cierra por sí misma.

Nuestra aportación dentro de este tema consistió en proponer que tanto los grupos voluminosos al final de la cadena del rotaxano, como el origen y el final

de la cadena en el catenano fueran fulerenos [67], en estos el diseño de las moléculas contempló tener enlaces directos entre átomos de carbono de los anillos hexagonales de la superficie del fullereno y carbonos de la cadena tal como se propuso en el caso del enlace fullereno-benceno [37]. A pesar de lo que se pudiera pensar, este enlace no es muy común, muchos derivados de fullereno e hidrocarburos orgánicos están unidos entre ellos por dos átomos de la superficie anclados a un átomo de un elemento representativo (que también puede ser carbono formando un puente) [68].

En la figura 13 se muestran un rotaxano y un catenano de las moléculas diseñadas, curiosamente el fullereno tiene mucha influencia tanto en la conformación espacial del compuesto como en el comportamiento electrónico, esto se debe a que la interacción por apilamiento de anillos aromáticos se presenta entre tramos no unidos al retenedor final de la cadena y la superficie del fullereno y además a que los compuestos definitivos heredan el comportamiento antioxidante y semiconductor del fullereno prístino.

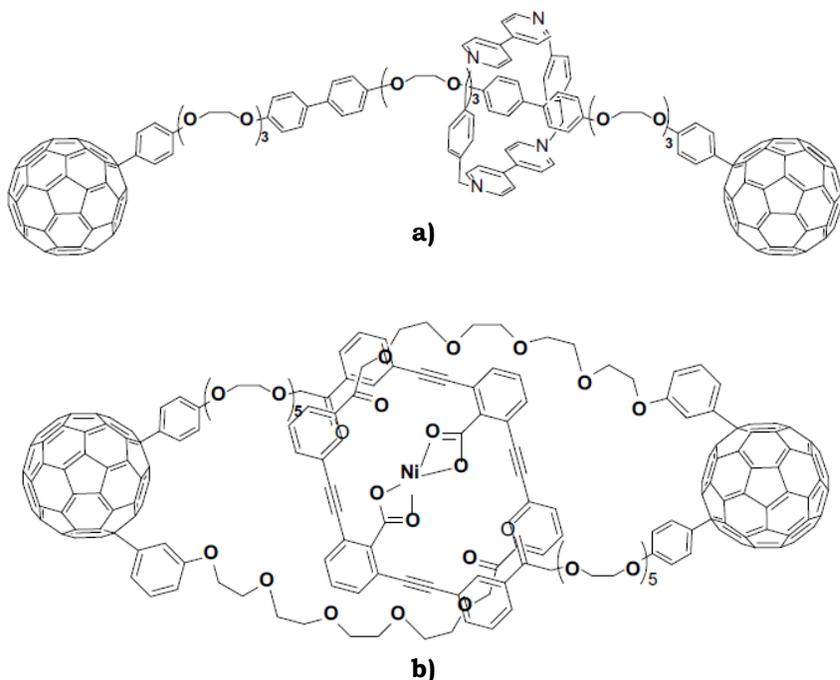


Figura 13: a) Rotaxano que contiene fulerenos como retenedores, b) dos cadenas cerradas por fulerenos formando un catenano.

También dentro del contexto de la química supramolecular se tiene el diseño de compuestos pinza. Los compuestos o moléculas pinza, como su nombre lo indica, toman la forma de los dedos de una pinza unidos por un soporte orgánico de tal manera que la “herramienta” formada puede afianzar una presa (o sea otra molécula) aprovechando la generación de enlaces débiles (ver figura 14). Las *moléculas pinza* pueden fijar a otras moléculas sin reaccionar con ellas, pero volviéndolas vulnerables para desarrollar diversos procesos sobre las mismas.

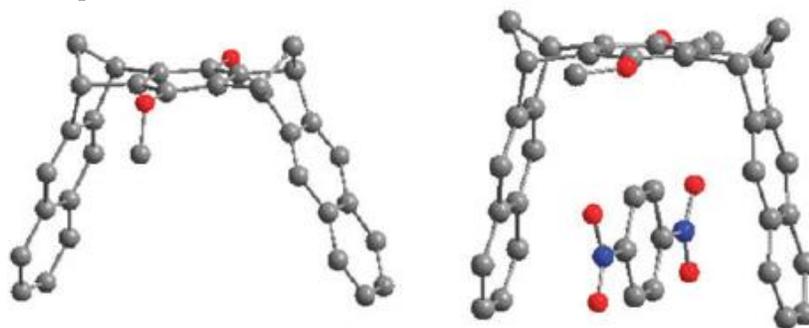


Figura 14: Molécula pinza vacía y molécula pinza después de atrapar un compuesto orgánico.

Nuestra aportación dentro del ámbito de los materiales contempló diseñar una molécula pinza que pudiera fijar un nanotubo (ver figura 15), el sistema que se diseñó posee anillos de coroneno haciendo las veces de “dedos” de la pinza, el coroneno tiene tres anillos aromáticos en un sistema de seis anillos (a esta molécula también se le llama circuleno y consta de un anillo plano de seis miembros en el centro y se rodea de seis anillos deslocalizados de los cuales tres alternados se vuelven aromáticos). El compuesto funcionó al establecerse una interacción electrónica entre los anillos aromáticos de los “dedos” de la pinza y los correspondientes anillos aromáticos del nanotubo,

el estudio se extendió para tratar de atrapar nanotubos toroidales y también se logró.

¡Y afortunadamente aún hay nuevas ideas!

Este ha sido un breve repaso de mis aventuras en el diseño de moléculas que tienen que ver con el quehacer de la química de materiales

Si durante el desarrollo de la Química en el siglo pasado alguien hubiera dicho que en el futuro se “construirían” estructuras complejas usando ladrillos o piezas previamente diseñadas (y que los productos de estas construcciones tendrían inmediata aplicación en diversos campos) se le hubiera tachado de loco, de visionario o en el mejor de los casos de excelente autor de ciencia ficción.

Hoy vemos que no solo se hace, sino que se puede contemplar en el futuro toda una revolución que cambiará la forma de vida de todos los habitantes del planeta (si los políticos no lo echan a perder). Se podrán limpiar diversos medios contaminados, comenzando por la atmósfera y el mar, se pondrán bajo control muchas enfermedades letales, se regulará el transporte y la vivienda, se tendrá acceso a nuevas fuentes de energía e inclusive se podrá mejorar la alimentación. Un desarrollo racional de la química (y de la ciencia en general) nos permitirá llegar a estas metas, y lo mejor es que seguiremos teniendo sorpresas dentro de la belleza de la química.

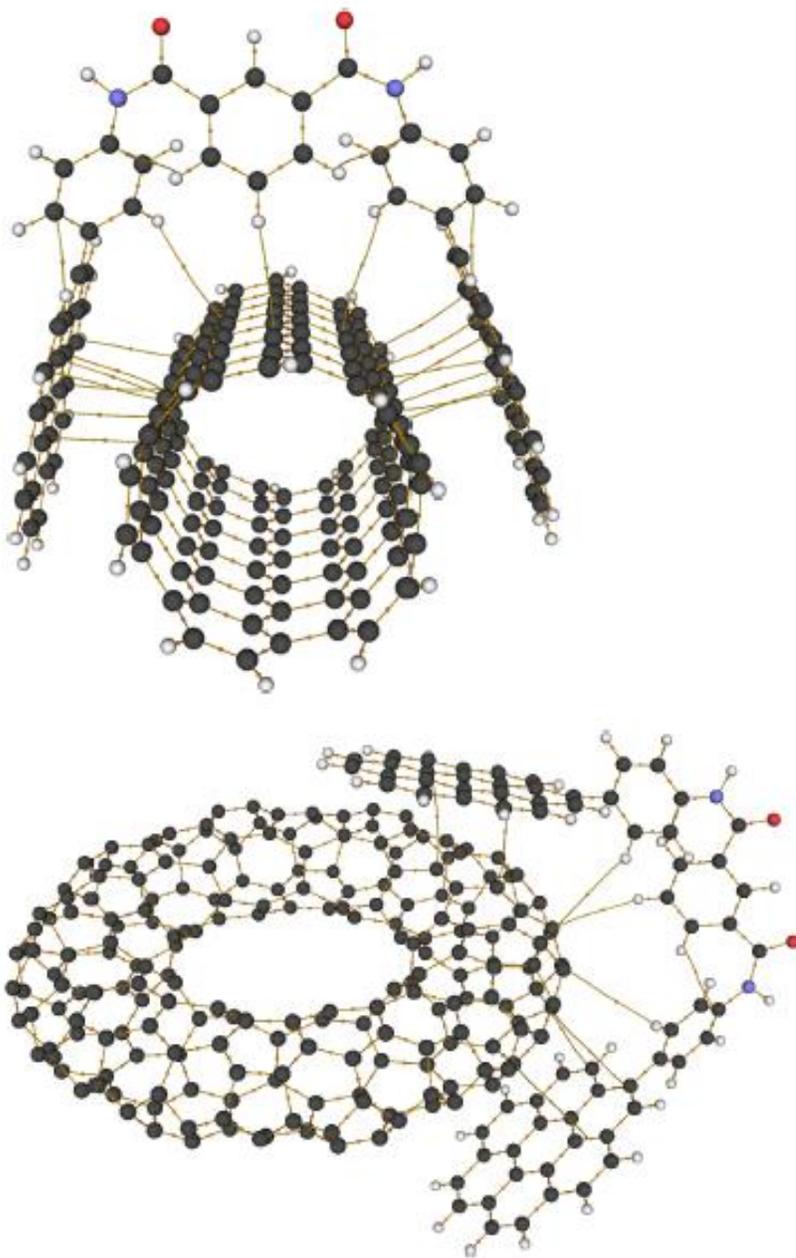


Figura 15: Pinza molecular atrapando un nanotubo y un nanotori.

De este modo se puede proponer la interacción de pinzas y nanoestructuras de carbono lo cual podría servir para regular corrientes eléctricas o diseñar sistemas fractales.

Referencias

- [1]. Bruns, C.J. & Fraser-Stoddart, J., *Top. Curr. Chem.*, **(2011)**, 323, 19-72.
- [2]. Müller, A., *Science*, **(2003)**, 300, 749-750.
- [3]. Mao, J., Zhang, H., Zhang, W., Fan, J., Zhang, C. & Zhao, J., *J. Ind. Eng. Chem.*, **(2018)**, 60, 133-142.
- [4]. Kirkpatrick, P., *Nat. Rev. Drug. Disc.*, **(2012)**, 11, 107.
- [5]. Kubas, G.J., *Comm. Inorg. Chem.*, **(2012)**, 33, 102-121.
- [6]. Kroto, H.W., Heath, J.R., Obrien, S.C., Curl, R.F. & Smalley, R.E., *Nature*, **(1985)**, 318, 162-163.
- [7]. Browne, W.R. & Feringa, B.L., *Nature Nanotech.*, **(2006)**, 1, 25-35.
- [8]. Prakash, M.J. & Soo-Lah, M., *Chem. Comm.*, **(2009)**, 3326-3341.
- [9]. Rawson, J., Stuart, A.C., You, W. & Therien, M.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **(2014)**, 136, 17561-17569.
- [10]. Alonso, M., Woller, T., Martín-Martínez, F.J., Contreras-García, J., Geerlings, P. & DeProft, F., *Chem. Eur. J.*, **(2014)**, 20, 4931-4941.
- [11]. Yamagata, Y., Imamura, Y. & Nakai, H., *Chem. Phys. Lett.*, **(2012)**, 530, 132-136.
- [12]. Feixas, F., Matito, E., Poater, J. & Solá, J., *Chem. Soc. Rev.*, **(2015)**, 44, 6434-6451.
- [13]. Schleyer, P.v.R., Maerker, C., Dransfeld, A., Jiao, H. & van Eikema-Hommes, N.J.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **(1996)**, 118, 6317-6318.
- [14]. Krygowski, T.M. & Cyranski, M.K., *Chem. Rev.*, **(2001)**, 101, 1385-1420.
- [15]. Schleyer, P.v.R. & Jiao, H., *Pure Appl. Chem.*, **(1996)**, 28, 209-215.
- [16]. Kiralj, R., Kojic-Prodic, B., Nikolik, S. & Trinajstić, N., *J. Mol. Struct. THEO*, **(1998)**, 427, 25-37.
- [17]. Schleyer, P.v.R., Manoharan, M., Wang, Z.-X., Kiran, B., Jiao, H., Puchta, R. & van Eikema-Hommes, N.J.R., *Org. Lett.*, **(2001)**, 3, 2465-2468.
- [18]. Sudoh, K., Saatoh, T., Amaya, T., Furukawa, K., Minoura, M., Nakano, H. & Matano, Y., *Chem. Eur. J.*, **(2017)**, 23, 16364-16373.
- [19]. Salcedo, R., *J. Mol. Model.*, **(2007)**, 13, 1027-1031.
- [20]. Salcedo, R., Sansores, L.E., Picazo, A. & Sansón, L., *J. Mol. Struct. THEO*, **(2004)**, 678, 211-215.
- [21]. Nielsen, C.B., Brock-Nannestad, T., Reenberg, T.K., Hammershoj, P., Christensen, J.B., Stouwdam, J.W. & Pittelkow, M., *Chem. Eur. J.*, **(2010)**, 16, 13030-13034.
- [22]. Baryshnikov, G.V., Minaev, B.F., Pittelkow, M., Nielsen, C.V. & Salcedo, R., *J. Mol. Model.*, **(2013)**, 19, 847-850.
- [23]. Nielsen, C.B., Brock-Nannestad, T., Hammershoej, P., Reenberg, T.K., Schau-Magnussen, M., Trpceviski, D., Hensel, T., Salcedo, R., Barishnykov, G.V., Minaev, B.F. & Pittelkow, M., *Chem. Eur. J.*, **(2013)**, 19, 3898-3904.
- [24]. Matsumoto, A., Suzuki, M., Hayashi, H., Kuzuhara, D., Yuasa, J., Kawai, T., Aratani, N. & Yamada, H., *Bull. Chem. Soc. Jp.*, **(2017)**, 90, 667-677.
- [25]. Ramos, E., Martínez, A., Rios, C. & Salcedo, R., *J. Phys. Chem. A*, **(2015)**, 119, 11523-11531.
- [26]. Hirsch, A. *Handbook of fullerenes* (2nd. Edition), Wiley-VCH, New York, (2004).
- [27]. Pursell, K.F. & Kotz, J.C., *Inorganic Chemistry*, 1st. ed. J.C., W.B. Saunders Company, Philadelphia, (1977).
- [28]. Wilkinson, G., Rosenblum, M., Whiting, M.C. & Woodward, R.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **(1952)**, 74, 2125-2126.
- [29]. Fischer, E.O. & Pfab, W., *Zeit. Nat. B*, **(1952)**, 7, 377-379.
- [30]. Syferth, D., *Organometallics*, **(2002)**, 21, 2800-2820.
- [31]. Nakamura, E., *Pure Appl. Chem.*, **(2003)**, 75, 427-434.
- [32]. Balch, A.L. & Olmstead, M.M., *Chem. Rev.*, **(1998)**, 98, 2123-2166.
- [33]. Salcedo, R., *Polyhedron*, **(2009)**, 28, 431-436.
- [34]. Wheeler, S.E., Houk, K.N., Schleyer, P.v.R. & Alen, W.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **(2009)**, 131, 2547-2560.

- [35]. Molina, B., Pérez-Manríquez, L. & Salcedo, R., *Molecules*, **(2011)**, 16, 4652-4659.
- [36]. Molina, B., Pérez-Manríquez, L. & Salcedo, R., *J. Mol. Mod.*, **(2017)**, 23, Art. 171.
- [37]. Ruiz-Espinoza, A., Ramos, E. & Salcedo, R., *Comp. Theo. Chem.*, **(2013)**, 1016, 36-41.
- [38]. Zhou, B., Liu, C. & Huang, P., *J. Mater. Sci.:Mater. Electron*, **(2015)**, 26, 1634-1640.
- [39]. Bing-she, X., *New Carbon Mater.*, **(2008)**, 23, 289-301.
- [40] Mar, N., Sansores, L.E., Muhl, S., Ramos, E. & Salcedo, R., *J. Mol. Mod.*, **(2015)**, 21, 101-108.
- [41]. Bakry, R., Vallant, R.M., Najam-ul-Hak, M., Rainer, M., Szabo, Z., Huck, C.W. & Bonn, C.K., *Int. J. Nanomed.*, **(2007)**, 2, 639-649.
- [42]. Yang, X., Ebrahimi, A., Li, J. & Cui, Q., *Int. J. Nanomed.*, **(2014)**, 9, 77-92.
- [43]. Marchesan, S., Da Ros, T. & Spalluto, G., *Bioorg Med Chem Lett*, **(2005)**, 15, 15-18.
- [44]. Pellarini F, Pantarotto D, Da Ros T, Giangaspero A, Tossi D, Prato N., *Org Lett.*, **(2001)**, 3, 1845-1848.
- [45]. Zakharian, T.Y., Serishev, A., Sitharaman, B., Gilbert, B.E., Knigh, V. & Wilson, L.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **(2005)**, 127, 12508-12509.
- [46]. Henderson, B.E., Ross, R. & Bernstein, L., *Cancer Res.*, **(1998)**, 48, 246-253.
- [47]. Picazo, A. & Salcedo, R., *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **(2003)**, 624, 29-36.
- [48]. Pérez-Manríquez, L., Ramos, E., Rangel, E. & Salcedo, R., *Molecular Sim.*, **(2013)**, 39, 612-620.
- [49]. Rios, C., Ramos, E., Pérez-Manríquez, L. & Salcedo, R., *Molecular Sim.*, **(2015)**, 41, 1292-1297.
- [50]. Lu, X., Feng, L., Akasaka, T. & Nagase, S., *Chem. Soc. Rev.*, **(2012)**, 41, 7723-7760.
- [51]. Popov, A.A., Yang, S. & Dunsch, L., *Chem. Rev.*, **(2013)**, 113, 5989-6113.
- [52]. Chai, Y., Guo, T., Jin, C., Haufler, R.E., Chibante, L.P.F., Fure, J., Wang, L., Alford, J.M. & Smalley, R.E., *J. Phys. Chem.*, **(1991)**, 95, 7564-7568.
- [53]. Yang, S., Liu, F., Chen, C., Jiao, M. & Wei, T., *Chem. Comm.*, **(2011)**, 47, 11822-11839.
- [54]. Shinohara, H., *Rep. Prog. Phys.*, **(2000)**, 63, 843-892.
- [55]. Svitova, A.L., Ghiassi, K.B., Sclesier, C., Junghans, K., Zhang, Y., Olmstead, M.M., Balch, A.L., Dunsch, L. & Popov, A.A., *Nat. Comm.*, **(2014)**, 5, Art. 3568.
- [56]. Chistyakov, A.L. & Stankevich, I.V., *J. Organomet. Chem.*, **(2000)**, 599, 18-27.
- [57]. Salcedo, R., *Polyhedron*, **(2015)**, 99, 177-185.
- [58]. Soto, D. & Salcedo, R., *Molecules*, **(2012)**, 17, 7151-7168.
- [59]. Sato, S., Seki, S., Luo, G., Suzuki, M., Lu, J., Nagase, S. & Akasaka, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **(2012)**, 134, 11681-11686.
- [60]. Muthukumar, K. & Larsson, J.A., *J. Mat. Chem.*, **(2008)**, 18, 3347-3351.
- [61]. Popov, A.A. & Dunsch, L., *Chem. Eur. J.*, **(2009)**, 15, 9707-9729.
- [62]. Lehn, J.M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **(1990)**, 29, 1304-1319.
- [63]. Kumar, R. & Chhikara, B., *J. Organomet. Chem.*, **(2015)**, 776, 64-76.
- [64]. Balzani, V., Gómez-López, M. & Fraser-Stoddart, J., *Acc. Chem. Res.*, **(1998)**, 31, 405-414.
- [65]. Gil-Ramírez, G., Leigh, D.A. & Stephens, A.J., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **(2015)**, 54, 6110-6150.
- [66]. Harrison, I.T. & Harrison, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **(1967)**, 89, 5723-5724.
- [67]. Salcedo, R., Monroy, O., Ruiz-Espinoza, A. & Fomina, L., *Comp. Theo. Chem.*, **(2017)**, 1102, 22-29.
- [68]. Meijer, M.D., Rump, M., Gossage, R.A., Jastrzebski, J.H.T.B. & Koten, G.v., *Tetrahed. Lett.*, **(1998)**, 39, 6773-6776.

La Unidad Morelia del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, una importante alternativa para la investigación en materiales sustentables

Ant. Carretera a Pátzcuaro 8701 Col. Ex-Hacienda de Sn José de La Huerta. Morelia, Michoacán. Mx.
Teléfono: +52 (443) 147 7886

<http://www.iim.unam.mx/unidadmorelia/>



La creación de la Unidad Morelia del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM fue aprobada el 3 de octubre de 2013 en sesión ordinaria del Consejo Técnico de la Investigación Científica de la UNAM. Su objetivo fundamental es contribuir al desarrollo regional en la investigación científica, la formación de recursos humanos, el desarrollo tecnológico, la innovación y la vinculación, en el tema de materiales sustentables. Las líneas prioritarias de los investigadores de la Unidad Morelia del IIM se enfocan al estudio de materiales:

- 1) para la captura de contaminantes,
- 2) para la eficiencia energética y espintrónica,
- 3) reciclables y biodegradables.

Actualmente cuenta con una planta de 8 investigadores y un técnico académico, mientras que participan un total de 25 estudiantes de licenciatura y posgrado. La Unidad Morelia del IIM está enfocada a la investigación sobre materiales sustentables y al apoyo a la Licenciatura en Ciencias de Materiales Sustentables que se imparte en la Escuela Nacional de Estudios Superiores (ENES) Unidad Morelia, de la UNAM. Asimismo, es parte del posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales de la UNAM con sede en el IIM, y participa de manera activa en los posgrados en Ciencias Físicas y en Ciencias Químicas de la UNAM; y en los posgrados locales, tal es el caso del posgrado en Ingeniería Física de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, o el posgrado en Ingeniería Mecánica, ambos de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH). También es de resaltar la colaboración con facultades e institutos de la UMSNH, y con otras instituciones de educación superior locales, como son la Universidad de La Ciénega y el Instituto Tecnológico de Morelia.



Dentro del Campus Morelia de la UNAM, la Unidad Académica del IIM contribuye a la atención de problemas regionales en el área de los materiales, la divulgación de la ciencia y la tecnología, además de participar de manera activa con la ENES y sus labores académicas y de investigación. Asimismo, se relaciona de manera decisiva con las demás dependencias existentes en el Campus Morelia, contribuyendo de manera importante en la consecución de las metas trazadas. Entre los retos de esta nueva unidad académica están afianzar su infraestructura con la adquisición de equipo de avanzada, que se sumará a la infraestructura ya disponible, aumentar la presencia y la colaboración científica y tecnológica, además de continuar desarrollando investigación de frontera que contribuya al desarrollo sustentable del estado de Michoacán y de México.



Entre los objetivos específicos de la Unidad Morelia del IIM están:

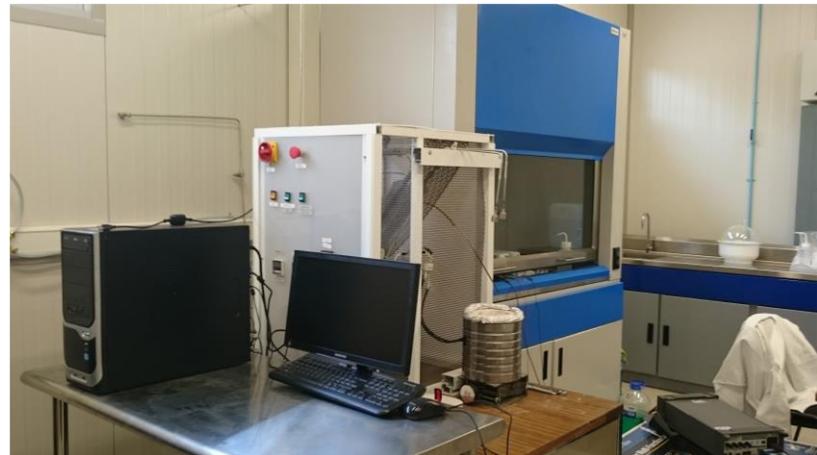
- Realizar investigación en Materiales Sustentables que abarque la creación de nuevos materiales, procesos de transformación y sus posibles aplicaciones.
- En docencia, participar de manera importante en el crecimiento y consolidación de la ENES Unidad Morelia, apoyando la Licenciatura en Ciencia de Materiales Sustentables; y en los diferentes posgrados de la UNAM y las universidades de la región.
- En vinculación academia-industria, realizar servicios tecnológicos, investigación aplicada, desarrollo tecnológico y transferencia de tecnología, que apoyen el desarrollo económico regional y la creación de nuevos productos de alto valor agregado, así como apoyar la cultura de la sustentabilidad, la innovación y el desarrollo tecnológico.
- Lograr una integración fructífera entre los grupos de investigación locales, aprovechando la diversidad temática de la Ciencia de Materiales.
- Formar recursos humanos de alto nivel mediante cooperación con los diferentes posgrados locales, haciendo énfasis en la sustentabilidad de los materiales.
- En divulgación, la difusión del conocimiento y de la actividad científica.

Los investigadores de la Unidad Morelia del IIM están comprometidos con la investigación, docencia y divulgación, manteniendo una importante productividad, como lo muestra lo logrado en el año 2017.

Indicador de productividad	Total	Promedio por investigador
Artículos publicados	22	3.14
Memorias publicadas en congresos	10	1.43
Presentaciones en eventos	35	5
Estudiantes titulados	7	1
Tesis en proceso	20	2.14
Materias impartidas	28	4
Actividades de divulgación	31	4.43
Proyectos de investigación financiados	13	1.86

Puedes encontrar información sobre la Unidad Morelia del IIM y sus investigadores en el siguiente link:

<http://www.iim.unam.mx/unidadmorelia/>





Mikhail Moukhamed Agurguevic Tlenkopatchev

In memoriam †
(1950-2017)



Nació el 1 de enero de 1950 en Malka, un pueblo pequeño de la antigua Unión de Repúblicas Socialistas Soviéticas (URSS). Hijo de Agurbii Muradinovich Tlenkopatchev y Zulhan Djakhfarovna.

Cursó sus estudios de licenciatura y maestría en la Universidad Estatal de Kabardino-Balkaria, obteniendo en 1972 el grado de Maestro en Ciencias Químicas con especialidad en Química Orgánica. Posteriormente ingresó a la Universidad de Tecnología Química Dmitri I. Mendeleev en Moscú, donde en 1976 obtuvo el grado de Doctor en Filosofía (PhD.) bajo la tutoría del Profesor Boris Aleksandrovich Dolgoplosk.

En 1977 se integró al personal académico del Instituto A. V. Topchiev de Síntesis Petroquímica en Moscú, como Investigador Asociado.

En 1985 adquirió el nombramiento de Investigador Titular y continuó con su especialización, obteniendo en 1991 el grado de Doctor of Science. Dicho grado se otorga por mérito científico.

En 1993 recibió una invitación por parte del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) para continuar desarrollando su carrera científica. En el IIM-UNAM laboró desde 1993 hasta su lamentable fallecimiento hace unos meses, logrando colocarse como investigador en los máximos niveles de reconocimiento académico en México.

El doctor Tlenkopatchev enfocó sus investigaciones tanto en ciencia básica como en ciencia aplicada, **fue pionero en la síntesis y recuperación de catalizadores accesibles y eficientes para metátesis y en la síntesis de nuevos materiales poliméricos** (tales como membranas destinadas a la separación selectiva de gases, el intercambio iónico, celdas de combustible y para la extracción de metales de aguas residuales).

Fue uno de los pioneros en el campo de la sustentabilidad al desarrollar procesos para la degradación y el reciclaje de hule, y al proponer el uso de los recursos naturales renovables de México como fuentes de materias primas para materiales con valor agregado.

Durante su carrera científica publicó cinco patentes en México y en Rusia, y más de 150 artículos científicos en revistas internacionales, logrando más de 900 citas. Asimismo, participó en la divulgación de la ciencia con más de 50 reportajes de su investigación en radio, TV, medios impresos y medios electrónicos, destacando la Página Oficial de la Presidencia de la República.

Graduó a más de 60 alumnos de licenciatura, maestría y doctorado, la gran mayoría de ellos ya incorporados al sector académico. Fue miembro distinguido de la *American Chemical Society*, de la Sociedad Mexicana de Química, de la Sociedad Mexicana de Membranas y del Sistema Nacional de Investigadores (SIN) nivel tres.

El Profesor Tlenkopatchev fue considerado por el Ranking Web de Universidades como el investigador 639 dentro de los investigadores con más influencia en el ámbito científico en México.

La prestigiada publicación internacional *The Marquis Who is Who in the World* (fundada en 1898) reconoció su contribución al desarrollo de la ciencia, por lo que en su edición del 2012 apareció una publicación biográfica de su trayectoria.

Le recordamos con gran cariño y admiración.

Artículos de difusión

Metátesis de olefinas en México, Óxidos metálicos con aplicaciones en catálisis, ¿Cómo afecta el carbonato de calcio a la producción de petróleo?



Metátesis de olefinas en México: desarrollo y aplicaciones en nuevos materiales poliméricos y en química sustentable

Armando Pineda Contreras¹, Joel Vargas²,
Arlette A. Santiago³, Araceli Martínez⁴,
Jorge A. Cruz Morales⁵, Sonia Reyes Gómez⁵,
Manuel Burelo^{5,6}, Selena Gutiérrez^{6*}

¹Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Colima,
Km 9 Carretera Colima-Coquimatlán, Coquimatlán,
C.P. 29000. Colima, México.

²Instituto de Investigaciones en Materiales Unidad Morelia,
Universidad Nacional Autónoma de México, Antigua
Carretera a Pátzcuaro 8701, Col. Ex Hacienda de San José de
la Huerta, C.P. 58190. Morelia, Michoacán, México.

³Escuela Nacional de Estudios Superiores Unidad Morelia,
Universidad Nacional Autónoma de México, Antigua
Carretera a Pátzcuaro 8701, Col. Ex Hacienda de San José de
la Huerta, C.P. 58190. Morelia, Michoacán, México.

⁴Centro de Investigación en Química Aplicada, CIQA,
Blvd. Enrique Reyna Herosillo No. 140, C.P. 25284,
Saltillo, Coahuila, México

⁵Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad
Nacional Autónoma de México, Circuito exterior, CU,
Coyoacán, C.P. 04510. Ciudad de México, México.

⁶Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma
de México, CU, Coyoacán, C.P. 04510 CDMX, México.

sgutierrezf@unam.mx

Resumen

La metátesis de olefinas es una herramienta muy poderosa y atractiva debido a su versatilidad y contribución a la química orgánica, química verde y química sostenible. En el presente artículo se describe el desarrollo de la metátesis a través de la trayectoria científica del doctor Mikhail A. Tlenkopatchev (1950-2018), quién trabajó en la obtención de catalizadores de metátesis, la síntesis y aplicación de nuevos materiales poliméricos para la elaboración de membranas para separación de gases, celdas de combustible y recuperación de metales; así como en la obtención de telequímicos a partir de hule natural, hule sintético e incluso llantas de desecho (reciclaje de hules) y su aplicación en la obtención de productos de alto valor comercial.

Metátesis de olefinas: descubrimientos y logros

La metátesis de olefinas es una reacción catalítica de gran importancia en las áreas de: química orgánica, organometálica y polímeros. La metátesis de olefinas involucra la ruptura y reformación de los dobles enlaces carbono-carbono para formar nuevas olefinas. Una de sus principales características es la conservación del número total de dobles enlaces en los productos. Las reacciones de metátesis se descubrieron y emplearon en compañías como *Standard Oil Co.*, *Phillips Petroleum*, *DuPont* y *Goodyear Tire & Rubber* desde los años 50.¹⁻² Tales reacciones proveen una ruta de síntesis para aquellas moléculas insaturadas que son difíciles o imposibles de preparar por otra vía.³⁻⁴ Existen diversos tipos de reacciones de metátesis, como se muestra en la Figura 1; ello demuestra su gran versatilidad.

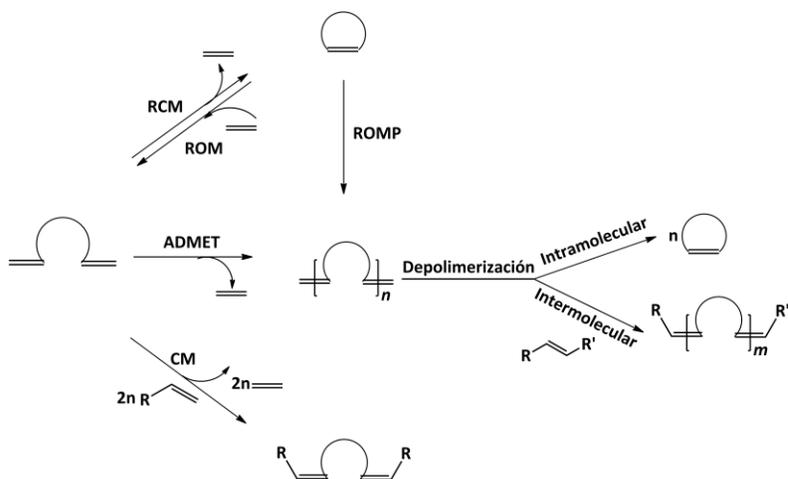


Figura 1: Tipos de reacciones de metátesis de olefinas:

RCM: Ring Closing Metathesis

ROM: Ring Opening Metathesis

ADMET: Acyclic Diene Metathesis Polymerization

ROMP: Ring Opening Metathesis Polymerization

(por sus siglas en inglés)

y las Depolimerizaciones

Intra e Intermoleculares.

Autores como Eleuterio, N. Calderon, G. Natta, Y. Chauvin, J-H. Hérrison, T. J. Katz, R. R. Schrock, R. H. Grubbs, B. A. Dolgoplosk, M. A. Tlenkopatchev y C. W. Bielawski, entre otros, contribuyeron al desarrollo de la metátesis de olefinas. En este ámbito, un avance crucial se dio en 1971, cuando Yves Chauvin y Jean-Louis Hérrison lograron describir el mecanismo de la metátesis,⁵ estableciendo que la reacción procedía vía formación de un intermediario metal-ciclobutano, mediante una cicloadición [2+2], entre el doble enlace carbono-carbono de una olefina o cicloolefina y el complejo metal-carbeno, seguido por una retrocicloadición. Este mecanismo se asemeja a un baile en el que una pareja “catalizador” y una pareja “olefina” danzan y cambian de pareja, una con otra, como se muestra en la figura 2.⁶ Inicialmente, en la pareja “catalizador”, el metal sostiene con ambas manos a su carbono compañero y baila hasta que se encuentra con la pareja “olefina”, entonces las dos parejas se unen para formar un anillo. Después de un tiempo se sueltan las manos, dejando a sus antiguos compañeros, para bailar con los nuevos. La nueva pareja “catalizador” ahora está lista para atrapar a otra pareja “olefina” para un nuevo baile, en otras palabras, para continuar actuando como catalizador de la reacción de metátesis.

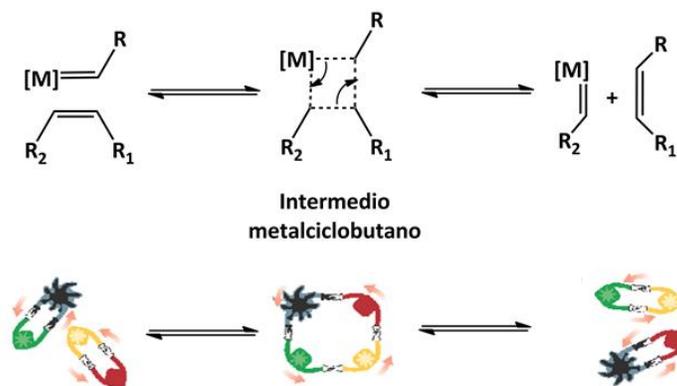


Figura 2: Mecanismo de la reacción de metátesis de olefinas

En 1972 el grupo de investigación del doctor B. A. Dolgoplosk (profesor del Dr. Tlenkopatchev) publicó en Moscú un artículo en donde se establecía claramente que el mecanismo involucrado en la reacción de metátesis era el mecanismo antes mencionado, el mecanismo metal-carbeno.⁷ Entre 1975 y 1976 los trabajos realizados por el profesor Thomas J. Katz probaron definitivamente que el mecanismo propuesto era correcto, e incluso logró predecir los productos de las reacciones de ROMP y ADMET, y llegó a proponer el mecanismo de la metátesis de acetilenos.⁸

Una vez establecido el mecanismo fue relativamente fácil encontrar aplicaciones para este proceso. El mecanismo tuvo una gran influencia en el desarrollo de sistemas catalíticos y, posteriormente, catalizadores de un solo componente; permitiendo entender la actividad catalítica. El doctor Tlenkopatchev y colaboradores contribuyeron al desarrollo de catalizadores y su aplicación en las reacciones de metátesis. En los años 80 reportaron la síntesis de oligómeros insaturados empleando las olefinas 1,5-ciclooctadieno (COD) y cicloocteno (COC) con diversas α -olefinas lineales en presencia del sistema catalítico $[W(OCH(CHCl_3)_3)_2Cl_4]-Al(C_2H_5)_2Cl_2$.⁹⁻¹² Asimismo, reportaron por primera vez (en 1989) las polimerizaciones de derivados del fenil acetileno empleando sistemas catalíticos basados en tungsteno (W) y molibdeno (Mo). Tales sistemas catalíticos son muy activos para la metátesis de olefinas, aunque tienen la desventaja de ser sensibles al oxígeno, la humedad y exhibir baja tolerancia a los grupos funcionales.¹³⁻¹⁶

En 1993 el doctor Tlenkopatchev, empleando como catalizadores sales simples de rutenio ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) y osmio ($\text{OsCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) (por su tolerancia a una amplia gama de grupos funcionales), polimeriza (vía metátesis por apertura de anillo, ROMP) derivados de norborneno con sustituyentes como: 3,5-*di-tert*-butil-4-hidroxibenzoilo,¹⁷⁻¹⁸ fluoresceína¹⁹ y cumarina, los cuales tienen propiedades de fluorescencia.²⁰⁻²¹

Otro avance singular se produjo a principios de la década de los 90 cuando los profesores R. R. Schrock y R. H. Grubbs lograron sintetizar catalizadores de un solo componente con complejos carbeno alquilideno basados en molibdeno (Mo)²² y rutenio (Ru),²³ respectivamente. Estos catalizadores mostraron una mejor iniciación y una mayor actividad en condiciones de reacción más suaves que las anteriormente probadas, permitiendo a los investigadores estudiar las relaciones estructura-actividad y el mecanismo a detalle. Por este motivo el Premio Nobel de Química fue otorgado a Yves Chauvin, Robert H. Grubbs y Richard R. Schrock, en 2005, por *"el desarrollo del método de metátesis para la síntesis orgánica"*.⁶

La síntesis de los catalizadores de un solo componente antes mencionados (los complejos carbeno alquilideno de Mo y Ru) estuvo basada en el uso de diazocompuestos como fuente de carbenos, haciendo la síntesis peligrosa y costosa, por lo complicado del manejo de tales precursores²⁴. Debido al interés por mejorar la ruta de síntesis y la eficiencia de los catalizadores carbeno alquilideno, principalmente a base de rutenio, se sintetizaron catalizadores de metátesis empleando derivados de fenil acetileno como fuente de carbenos. Así surgieron los primeros complejos carbeno vinilideno a base de rutenio (Ru-vinilideno), del tipo $[\text{X}_2\text{Ru}(\text{C}=\text{CHR})\text{L}_2]$, sintetizados a principios de 1990. Wakatzuki (1991-1994) estudió el comportamiento de la tautomerización del 1-alquino a vinilideno presente en la esfera de coordinación del rutenio, empleando los complejos $[\text{RuX}_2(\text{PPh}_3)_3]$, (X = Cl, Br) con 1-litio-*tert*-butilacetileno y *tert*-butilacetileno para formar el complejo carbeno vinilideno con fórmula $[\text{RuX}_2(\text{C}=\text{CHBut})(\text{PPh}_3)_2]$.²⁵⁻²⁶

En 1997, Tlenkopatchev y colaboradores, sintetizaron catalizadores Ru-vinilideno partiendo de derivados de fenilacetileno y el complejo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ²⁷ y por primera vez se demostró que tales vinilidenos de rutenio eran eficientes en la polimerización de derivados de norbornen dicarboximidias

y en la degradación de hules.²⁷⁻²⁹ Por otra parte, en 1998, el grupo de investigación de Katayama llegó a las mismas conclusiones al sintetizar los complejos de Ru-vinilideno $[\text{RuCl}_2(\text{C}=\text{CH}(t\text{-Bu}))\text{L}_2]$ (L = PPh_3 , PPr'_3 , PCy_3) con la metodología desarrollada por Wakatsuki²⁶ y emplearlos en las polimerizaciones vía ROMP de derivados de norborneno.³⁰

Cabe mencionar que Tlenkopatchev y colaboradores desarrollaron la ruta de síntesis de los complejos Ru-vinilideno de la familia $[\text{RuCl}_2(\text{C}=\text{CHR})\text{L}_2]$ (L = PPh_3 , PCy_3), (R = *-p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$, *-p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$, $-\text{C}_6\text{H}_9$), empleando acetilenos terminales como fuente de carbenos; de manera independiente al grupo de investigación de Japón (patente MX/A/2012/006858).³⁰⁻³¹ Además estos complejos mostraron una alta eficiencia en la degradación o depolimerización de hules, tanto naturales como sintéticos, y en la polimerización vía ROMP de derivados de norborneno.³²⁻³⁵

Es importante mencionar que el doctor Tlenkopatchev fue pionero de la metátesis de olefinas en México. Sus investigaciones basadas en estudios teóricos y experimentales en la síntesis de catalizadores para metátesis le permitieron desarrollar diversas áreas enfocadas a la química sostenible:

- (a) membranas poliméricas derivadas de polinorbornen dicarboximidias para la separación selectiva de mezclas de gases e hidrocarburos,³⁶⁻⁴¹
- (b) membranas poliméricas de intercambio iónico derivadas de polinorbornenos sulfonados,⁴²⁻⁴³
- (c) membranas poliméricas derivadas de polinorbornenos para la extracción y recuperación de metales;⁴⁴
- (d) telequélidos a partir de la degradación y el reciclaje de hules naturales, sintéticos e incluso llantas de desecho.^{32,35,45-51} Tales compuestos son materia prima para producir nuevos polímeros, copolímeros, adhesivos, pinturas, lubricantes, detergentes e incluso biocombustibles.

Membranas poliméricas derivadas de polinorbornilen dicarboximidias para la separación selectiva de gases

Los gases se encuentran entre los productos comerciales más importantes, por lo que su separación y purificación tiene un alto impacto económico y ambiental. La separación de gases a través de la permeación selectiva en membranas poliméricas es una de las ramas de más rápido crecimiento de la industria química en los últimos 30 años. Hoy en día existe un gran interés en desarrollar nuevos polímeros con alto desempeño para ser utilizados como membranas en la separación de mezclas de gases, vapores e hidrocarburos. Por ejemplo, incrementar la calidad del gas natural es un aspecto importante para evitar la corrosión en las líneas de distribución, aumentar el valor calorífico del gas y reducir los volúmenes de transportación, entre otros. La tecnología de membranas poliméricas puede ser utilizada para purificar el gas natural de forma más eficiente con menor costo de mantenimiento y sin impactar adversamente al medio ambiente. Adicionalmente, esta tecnología también puede ser utilizada en la producción y purificación de hidrógeno cuya demanda ha crecido considerablemente en los últimos años, debido a los nuevos desarrollos en celdas de combustible. Algunas aplicaciones industriales de la tecnología de membranas poliméricas incluyen: la recuperación de metano del biogás; la recuperación de helio del gas natural; la recuperación de hidrógeno en la síntesis del amoníaco; la separación de nitrógeno y oxígeno del aire; el enriquecimiento del oxígeno a partir del aire, para uso médico y metalúrgico; y la recuperación de óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre de atmósferas contaminantes, entre otras.

Es importante mencionar que en el caso de membranas altamente permeables para la producción industrial de gases de alta pureza el objetivo es mantener velocidades de permeación elevadas y al mismo tiempo incrementar la selectividad. Por otra parte, en membranas de baja permeabilidad utilizadas en la industria de los alimentos, las bebidas, los empaques y embalajes, el esfuerzo está concentrado en mejorar las propiedades de barrera de estos materiales. La eficiencia de esta tecnología de separación depende de la selección del material de la membrana, sus propiedades fisicoquímicas y el mecanismo por el cual se efectúa la permeación.

Actualmente se realizan investigaciones tanto en laboratorios académicos como industriales para desarrollar nuevos polímeros funcionalizados que, en comparación con los polímeros disponibles hoy en día, posean mayores permeabilidades y selectividades a gases específicos. En este sentido, en el grupo de investigación del doctor Tlenkopatchev, han sido efectuadas exitosamente nuevas síntesis y modificaciones estructurales sistemáticas de polinorbornen dicarboximidias obtenidas vía ROMP (Ring Opening Metathesis Polymerization) con el propósito de controlar la densidad de empaquetamiento y la movilidad segmental de las cadenas poliméricas, así como la interacción química de la matriz polimérica con los gases obteniendo membranas muy selectivas y permeables (figura 3).

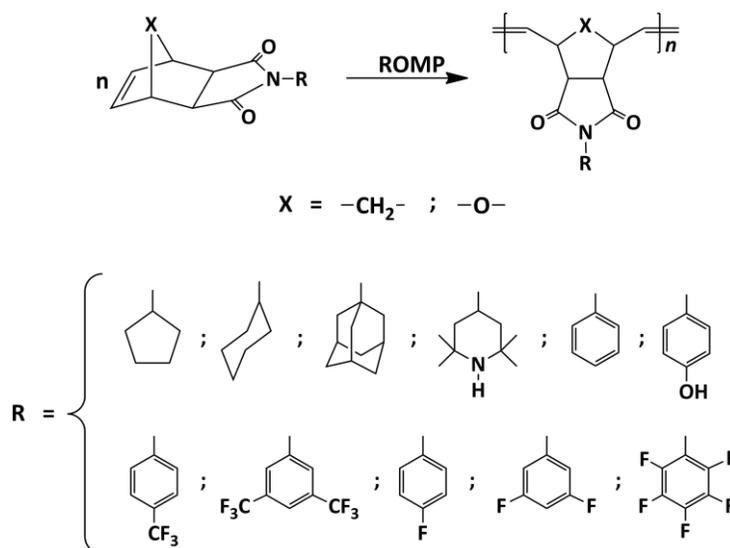


Figura 3: Algunas polinorbornen dicarboximidias estudiadas en el transporte de gases.

La isomería estructural en polímeros derivados de norbornen dicarboximidias resultó en uno de los mayores coeficientes de selectividad reportados hasta la fecha, para separar hidrógeno/propileno, en esta clase de polímeros.⁵² La hidrogenación de los dobles enlaces de la cadena principal de estos polímeros incrementó considerablemente la selectividad de los gases en las membranas poliméricas.⁵³ Asimismo, la selectividad de los gases es aún mayor en las membranas con grupos negativos fijos anclados a su estructura.⁵⁴

La presencia de átomos de flúor en grupos aromáticos laterales^{38,41,55-56} resultó más efectiva que la copolimerización⁵⁷⁻⁵⁸ y que la presencia de grupos voluminosos alifáticos⁵⁸⁻⁵⁹ para aumentar los coeficientes de transporte de gases y obtener los valores más altos reportados hasta la fecha en polinorbornen dicarboximidias vítreas. En su conjunto, todas estas investigaciones han permitido dilucidar cómo las pequeñas modificaciones en la estructura química de los polímeros pueden afectar las propiedades de transporte de gases de las membranas preparadas a partir de ellas y han sentado las bases para futuras investigaciones que permitirán no sólo ampliar el intervalo de aplicaciones de la tecnología de separación de gases con membranas poliméricas, sino también optimizar los procesos desarrollados actualmente.

Membranas poliméricas de intercambio iónico derivadas de polinorbornenos sulfonados

Las Membranas de Intercambio Iónico (MIIs) son una clase importante de membranas poliméricas densas, compuestas básicamente de sustratos hidrofóbicos y grupos funcionalizados con iones inmobilizados y contra-iones móviles.⁶⁰ Dependiendo del tipo de grupos iónicos, las MIIs se clasifican como membranas de intercambio catiónico o membranas de intercambio aniónico. Cuando dichas membranas se ponen en contacto con suficientes moléculas de agua, los grupos que se encuentran unidos a la MII se disocian liberando cationes o aniones para la transferencia de los iones correspondientes.⁶⁰

Desde el siglo pasado las MIIs han recibido mucha atención debido a su aplicación en una gran variedad de campos. Por ejemplo, estas membranas se han establecido un como componente clave en procesos tales como la desalinización de agua de mar, el tratamiento de efluentes industriales y la concentración o separación de productos alimenticios y farmacéuticos.⁶¹⁻⁶² Hoy en día las MIIs también están siendo estudiadas para su aplicación en nuevos sistemas de conversión y almacenamiento de energía tales como baterías de flujo redox y celdas de combustible.⁶³

Para que las aplicaciones antes mencionadas sean posibles y eficientes las MIIs deben exhibir características como: alta conductancia, alta permeoselectividad, baja difusión libre de especies iónicas, bajo flujo osmótico, baja electro-ósmosis, baja permeabilidad del combustible, buenas propiedades mecánicas y alta estabilidad química.

Membranas de intercambio catiónico con base en polímeros perfluorados, poliiimidias, poliéter cetonas, polisulfonas, polifosfacenos, entre otras, se han sintetizado e investigado sus características electroquímicas, particularmente su conductividad.⁶⁴ En continuidad con tal línea de investigación, y de acuerdo con las facilidades que ofrecen los monómeros de norborneno a ser funcionalizados, se han preparado membranas de polinorbornenos con grupos laterales imida en los cuales el átomo de hidrógeno del grupo imida ha sido reemplazado por funcionalidades adamantil, fenil, ciclohexil, pentafluorofenil entre otros grupos.^{55-56,58} Considerando tales antecedentes y continuando con la búsqueda de nuevas membranas de intercambio iónico el grupo de investigación del doctor Tlenkopatchev ha llevado a cabo la síntesis y el estudio de propiedades de transporte iónico de diferentes polinorbornen dicarboximidias sulfonadas (ionómeros). A continuación, se citan algunos de los materiales preparados y los resultados obtenidos en los respectivos estudios (A-D, figura 4).

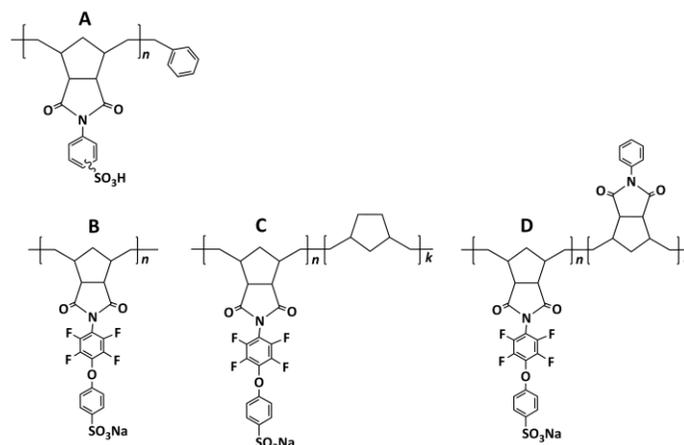


Figura 4: Estructuras de las polinorbornen dicarboximidias sulfonadas sintetizadas.

En un primer trabajo para desarrollar membranas de intercambio catiónico se llevó a cabo la modificación estructural de una polinorbornen dicarboximida sustituida con grupos fenilo a través de la hidrogenación catalítica de los dobles enlaces presentes en la cadena principal, seguida de la sulfonación con acetato de etilo del grupo fenilo (**A**, figura 4).

A partir del polímero sulfonado se prepararon membranas y se investigó su permeoselectividad iónica a través del estudio de fuerzas electromotrices en celdas de concentración, utilizando disoluciones de ácido clorhídrico y de cloruro de sodio como electrolitos. Asimismo, se reportó la conductividad protónica de tales membranas. Los resultados obtenidos mostraron que estas membranas exhiben una alta permeoselectividad catiónica a bajas concentraciones de los electrolitos, lo cual las hace útiles para aplicaciones en procesos de separación iónica como la electrodiálisis.⁵⁴

Un inconveniente en la síntesis de estas membranas es que el procedimiento no garantiza una sulfonación uniforme de los grupos fenilo e incluso puede producir degradación en las cadenas de polímero. Con el objetivo de superar estos inconvenientes se llevó a cabo con éxito la sulfonación de una polinorbornen dicarboximida que contiene grupos pentafluorofenilo, mediante la reacción de sustitución del átomo de flúor de la posición 4 por el ácido 4-oxibencensulfónico (**B**, Figura 4).⁶⁵ Aplicando esta misma metodología se ha efectuado la sulfonación de materiales preparados a partir de la copolimerización de esta norbornen dicarboximida fluorada con norborneno (**C**, figura 4) y la norbornen dicarboximida sustituida con grupos fenilo (**D**, figura 4).⁶⁶ A estos materiales también se le realizaron estudios de conductividad y permeoselectividad iónica. La conductividad iónica de las membranas de homopolímero (**B**) y del copolímero formado entre las norbornen dicarboximidias (**D**), medidas en agua a 30 °C, son de 2.24 y 0.0134 S/m, respectivamente. La membrana del homopolímero (**B**) exhibe una alta conductividad protónica de orden de magnitud comparable con los valores reportados para las membranas de intercambio iónico de alto desempeño como el Nafion®.

A pesar de lo voluminoso de las unidades estructurales de la norbornen dicarboximida funcionalizada existe una eficiente segregación de los dominios hidrofílicos e hidrofóbicos (presumiblemente favorecida por la baja polaridad de

los enlaces C-F adjuntos al grupo fenilo) que dan lugar a la formación de canales a través de los cuales los protones son conducidos a través de la membrana (camino de percolación) y que son responsables de su alta conductividad.⁶⁶⁻⁶⁸

Los ionómeros sintetizados mediante de la sulfonación de derivados de polinorborneno son atractivos como membranas de intercambio iónico de protones debido a que la naturaleza hidrocarbonada de la cadena principal de estos materiales, combinada con la presencia de grupos polares fuertemente ácidos, promueven una eficiente segregación de dominios hidrofóbicos e hidrofílicos, lo cual favorece la formación de caminos de percolación y la conductividad.

Membranas poliméricas derivadas de polinorborneno y su aplicación en la extracción de metales

El agua como fuente de vida, inspiración y poder ha padecido a lo largo de muchas décadas graves problemas de contaminación. Como resultado de varias actividades industriales el agua es contaminada con metales pesados que en ciertas concentraciones son tóxicos para los seres humanos y que son muy difíciles de eliminar. La contaminación del agua es un serio problema para la salud humana y el ambiente, por lo que existe un área de oportunidad para la aplicación de nuevas membranas poliméricas. La habilidad de los polímeros iónicos para formar complejos polímero-metal se puede utilizar para la extracción de diferentes metales en minerales de baja ley y en la recuperación de metales de aguas residuales.⁶⁹ Se han reportado muchos trabajos sobre la síntesis y caracterización de un gran número de resinas con propiedades de adsorción de iones de metales pesados.⁷⁰⁻⁷² Las membranas poliméricas son muy atractivas para la extracción de metales debido a su selectividad, su alta velocidad de intercambio del ion y su alta estabilidad química y mecánica. Gracias al descubrimiento de la metátesis de olefinas en los años 60, se han podido preparar una gran variedad de compuestos orgánicos con aplicaciones en diversos campos.⁷³

Mediante la ROMP de olefinas es posible obtener estructuras poliméricas que no se pueden obtener mediante otros métodos. Los monómeros de norborneno son de gran interés debido a la relativa facilidad con que se pueden introducir diferentes grupos funcionales y a su alta reactividad en la ROMP. Así, mediante una serie de reacciones sencillas se han sintetizado polinorbornenos iónicos (figura 5) y se han utilizado para la adsorción de metales como cromo Cr (VI), cromo Cr (III) y níquel Ni (II). Estos polímeros han demostrado buena capacidad de adsorción y selectividad al cromo.²⁹

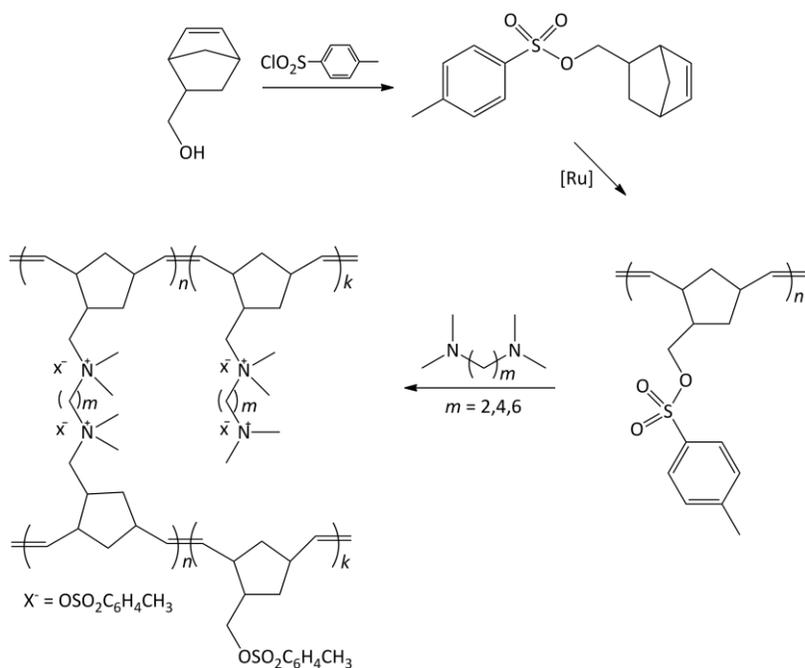


Figura 5: Síntesis de polinorbornenos iónicos.

Por otra parte, como se mencionó anteriormente, el norborneno puede sufrir reacciones de funcionalización, con lo cual se pueden obtener monómeros zwitteriónicos como se muestra en la Figura 6.⁷⁴⁻⁷⁵ Los polímeros obtenidos vía ROMP de dichos monómeros zwitteriónicos presentan buena capacidad de adsorción de plomo Pb (II) y níquel Ni (II).

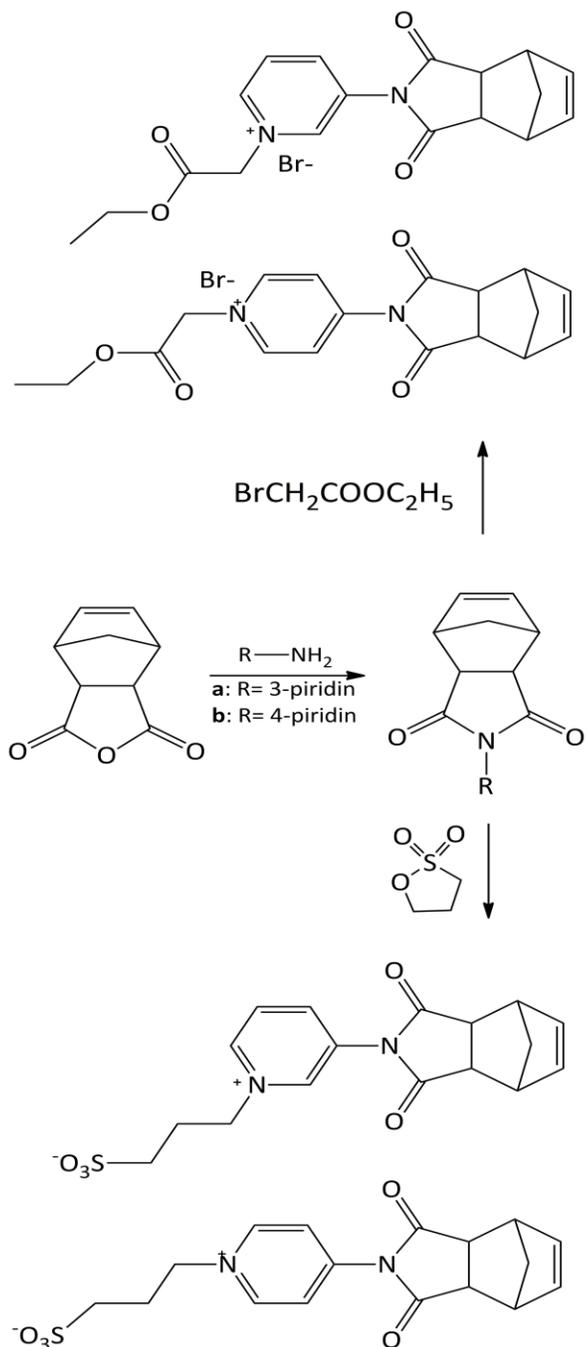


Figura 6: Síntesis de monómeros tipo sulfobetaina y precursores de carboxibetaínas.

Transformaciones vía metátesis del hule natural (recurso renovable) y de hules industriales (reciclaje de hules)

El hule natural es un biopolímero (poliisopreno) que se extrae del látex de más de 2 000 especies de plantas, en donde los componentes principales son hidrocarburos y resinas además de una serie de ingredientes secundarios en suspensión o dispersión. El látex recibe su nombre del latín “lac” (leche) por su aspecto parecido a la leche de los mamíferos.⁷⁶

Las especies de importancia económica e histórica para la obtención de hule son, principalmente, el árbol de *Hevea brasiliensis* nativo de la cuenca del Amazonas brasileño, y en menor medida, el árbol de *Castilla elastica* endémico de México y Centroamérica y el arbusto del guayule (*Parthenium argentatum*) el cual prospera en las zonas desérticas del norte de México y suroccidente de Estados Unidos.⁷⁷⁻⁷⁸ Asimismo, el chicozapote (*Manilkara zapota*) originario de la zona del sur de México centro y norte de Sudamérica es una fuente de chicle natural (figuras 7-8).⁷⁹

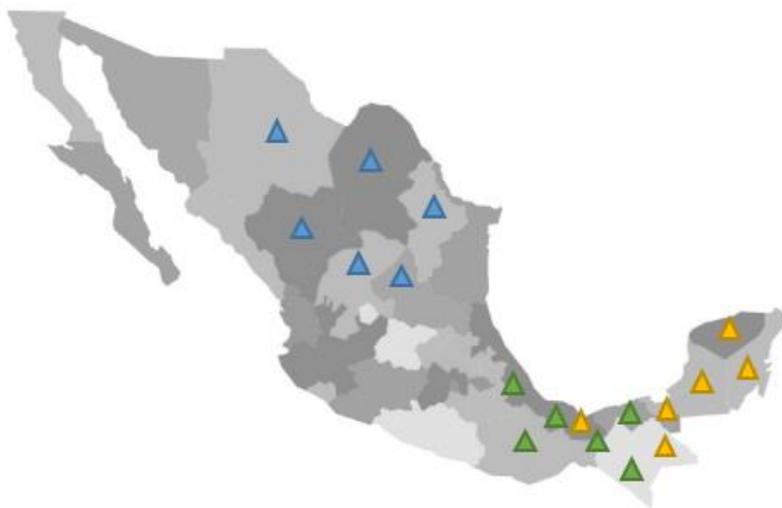


Figura 7: Distribución de hule natural en México: *Hevea brasiliensis* ▲, *Castilla elastica* y *Manilkara zapota* ▲, *Parthenium argentatum* ▲.

El látex se produce en células laticíferas de los árboles, para extraerlo se realizan incisiones en la corteza y el exudado se colecta en recipientes que se colocan en la parte baja del tronco.⁷⁶

En contraste, en el guayule, el hule se produce en las paredes delgadas del parénquima celular (que se encuentra en las ramas, tallos y raíces de la planta) por lo que para obtenerlo se debe cortar o desenterrar el arbusto, molerlo y extraer el látex mediante tecnologías limpias (figura 8).⁸⁰⁻⁸¹ En México existe un alto potencial productivo para el cultivo del hule natural.

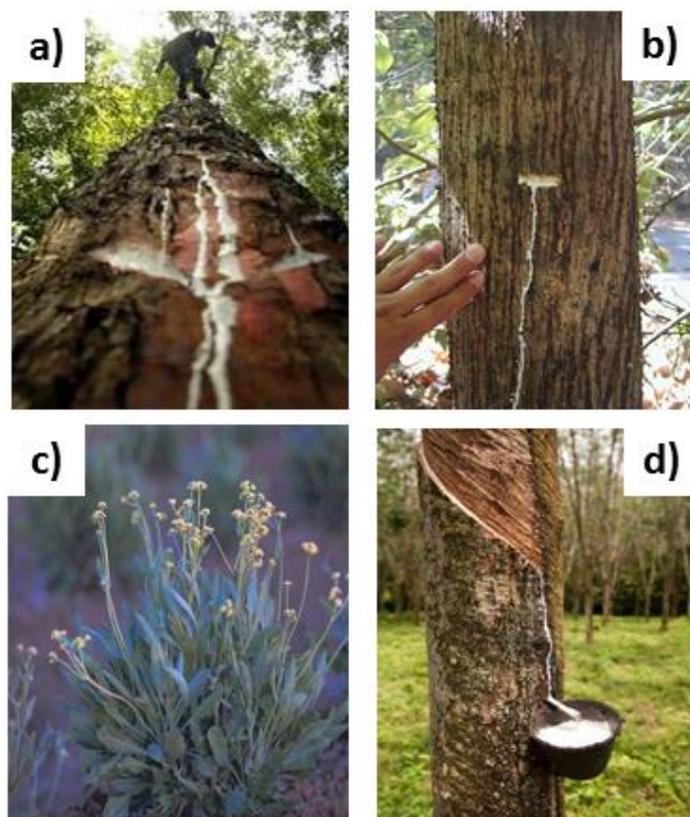
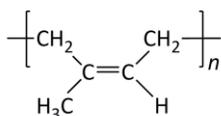


Figura 8: a) *Manilkara zapota*
b) *Castilla elastica*
c) *Parthenium argentatum*
d) *Hevea brasiliensis*.

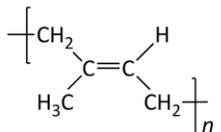
Etimológicamente la palabra hule (en náhuatl “ulli”) proviene de “ollin”, que significa movimiento, y está asociada a la propiedad que tienen las pelotas de hule de “rebotar o saltar”.⁸² El procesamiento del hule fue iniciado en Mesoamérica unos 3500 años antes de que Charles Goodyear descubriera el proceso de vulcanización. Los antiguos mesoamericanos procesaban el hule mezclando el látex del árbol *Castilla elastica* con el jugo obtenido de la *Ipomea alba* (que contiene azufre) para producir un hule más

elástico y resistente al calor y a la tensión, debido al entrecruzamiento de las cadenas de poliisopreno.⁸³ Perfeccionando esta tecnología los antiguos mesoamericanos pudieron fabricar diferentes artefactos de hule: pelotas, mangos de utensilios de madera recubiertos de hule, sandalias con suelas de hule, entre otros; con propiedades mecánicas específicas según el uso que se les daba.⁸⁴ Los olmecas transmitieron estos conocimientos a sus sucesores: mayas, zapotecas, totonacas, nahuas, entre otras culturas.

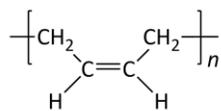
Las especies de hule natural de valor económico son originarias de las regiones tropicales,⁷⁶ limitando con ello la disponibilidad de tal recurso. Esta situación impulsó el desarrollo de investigaciones para crear hule sintético. En 1910, el científico ruso Serguéi Lébedev creó el primer hule sintético a partir de butadieno, el polibutadieno (PB).⁸⁵ Tal hule fue el primero en ser producido comercialmente a gran escala durante la Primera Guerra Mundial, como resultado de la escasez de hule natural. En 1931, con base en los trabajos de Lébedev, el estadounidense Wallace Carothers y el científico alemán Hermann Staudinger desarrollaron, independientemente, otro hule sintético, el neopreno.⁸⁶ En 1935, químicos alemanes sintetizaron una serie de hules sintéticos conocidos como BUNA rubber (copolímeros de estireno-butadieno, SBS)⁸⁷ (figura 9).



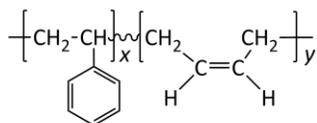
Hule natural (*cis*-1,4-poliisopreno).



Hule natural (*trans*-1,4-poliisopreno).



Hule industrial (*cis*-1,4-polibutadieno).



Hule industrial (copolímero SBS).

Figura 9: Estructura química de los hules naturales e industriales.

La demanda de hule natural ha aumentado en el último siglo, a pesar de su competencia con el hule sintético. En 2016 la producción mundial de hule natural fue de 12.4 millones de toneladas (46%), en tanto que la producción de hule sintético ascendió a 14.8 millones de toneladas (54%).⁸⁸ Ambos hules se emplean en la elaboración de neumáticos, guantes quirúrgicos, tapicerías, balones, parachoques, globos, bandas transportadoras y de transmisión, piezas automotrices, pinturas ahuladas, suelas de zapatos, pegamentos, condones y un centenar de productos médicos, industriales y domésticos.⁸⁹ La elaboración de tales productos se efectúa mediante la vulcanización del hule con aditivos y estabilizantes.

A pesar de ser un recurso proveniente de la naturaleza, el hule natural no sufre ataques significativos por parte de los microorganismos, por lo que su biodegradación es muy lenta. Esta situación se complica más si el hule (ya sea natural o sintético) se encuentra vulcanizado. Como consecuencia grandes cantidades de productos hechos de hule se desechan y se acumulan alrededor del mundo, ocasionando serios problemas ambientales y de salud.

Actualmente, el problema de acumulación y reciclaje de hules es muy serio y para enmendar esta situación se han tratado de implementar diversos métodos, por ejemplo, los métodos físicos como son la trituration mecánica, crio-mecánica, termo-mecánica o empleando microondas, ultrasonido, entre otros (estos solo marcan el inicio en el proceso de reciclaje de hules).⁹⁰ También existen métodos químicos y bioquímicos como los que emplean fluidos súper críticos, oxidación y biodegradación, pero éstos presentan una serie de inconvenientes. Respecto al primero, Chen y colaboradores reportaron el uso de agua y CO₂ súper críticos para la degradación de hule natural y llantas. La principal desventaja de este proceso radica en las altas condiciones de presión y temperatura necesarias para alcanzar el punto crítico de los fluidos, lo que implica un gasto enorme de energía. Por ejemplo, para el caso del agua (374 °C a 220.5 bar) y para el CO₂ (31.1 °C a 73.8 bar).⁹¹ En cuanto al segundo método, Gillier-Ritoit y colaboradores emplearon ácidos para romper los dobles enlaces de las cadenas de hule y obtener oligómeros, los cuales no mostraron una funcionalidad de dos, es decir, en ambos extremos de la cadena el mismo grupo funcional; además en el proceso no se tuvo control sobre la estructura ni el peso molecular de los productos.⁹²

Por último, Roy y colaboradores reportaron la biodegradación de hule natural. En dicho estudio dejaron crecer especies de bacterias y hongos en la superficie del hule por un periodo de tiempo de uno hasta siete meses y observaron una disminución en el contenido de carbono orgánico junto con el peso molecular promedio, sin lograr controlar este último.⁹³

Otro método químico para degradar hule natural y sintético es la reacción de metátesis (figura 10). En un inicio los resultados no eran muy prometedores debido a que la degradación del *cis*-PI sintético tomaba más de 200 horas, empleando sistemas catalíticos basados en tungsteno.⁹⁴ Bajo estas condiciones era impensable realizar la degradación del hule natural (debido a la presencia de proteínas e impurezas que causaban la desactivación del catalizador) o del hule sintético (vulcanizado). Actualmente esta situación ha cambiado gracias al desarrollo de los complejos carbenos rutenio-alkilideno y rutenio-vinilideno, debido a que tales catalizadores son activos y tolerantes a los grupos funcionales.^{31,34,95}

Tlenkopatchev y colaboradores lograron degradar eficientemente tanto el hule natural como el sintético vía reacción de metátesis, en condiciones suaves (temperatura de 40-80 °C, a presión atmosférica), para obtener productos bien definidos, logrando un control en la estructura y el peso molecular. Los autores mostraron que la degradación del hule natural y del PB (con etileno, vía metátesis) se desplaza completamente a la formación del dieno monomérico (2-metil-1,5-hexadieno en el caso del hule natural y el 1,5-hexadieno en el caso del PB), y un pequeño porcentaje de compuestos cíclicos, siendo el trímero cíclico en configuración *trans* el más favorecido.⁹⁶⁻⁹⁸

Este grupo de investigación logró un avance importante al emplear olefinas funcionalizadas en la degradación del hule natural (*H. brasiliensis* y *C. elastica*), del hule sintético (PB) e incluso del hule vulcanizado de las llantas de desecho (patente MX/A/2012/006858)³¹; obteniendo oligómeros telequéricos con grupos funcionales terminales *bis*-acetoxi y *bis*-cloro alil, con rendimientos superiores al 90%, controlando el peso molecular en un intervalo de $M_n = 10^2$ a 10^4 g/mol y la estructura de los productos.^{51,99} Posteriormente, con base en estos resultados, un grupo de investigación en Francia desarrolló una patente.¹⁰⁰⁻¹⁰¹ La importancia de los productos obtenidos radica en que los grupos terminales *bis*-acetoxi y *bis*-cloro alil pueden

cambiarse fácilmente a grupos terminales *bis*-hidroxi.¹⁰²⁻¹⁰³ Los compuestos *bis*-hidroxitelequéricos son de gran interés en la industria debido a la versatilidad de sus aplicaciones, porque pueden ser empleados en la elaboración de adhesivos, aislantes y explosivos; además son un componente clave en la fabricación de poliuretanos y pueden ser precursores en síntesis de copolímeros en bloque, polímeros reticulados y como agentes entrecruzantes.¹⁰⁴⁻¹⁰⁵

Otra aportación importante del grupo del doctor Tlenkopatchev fue la síntesis de dioles y polioles por degradación de hules vía metátesis, evitando así el paso de reacción de cambio de grupos funcionales (*bis*-acetoxi o *bis*-cloro, por *bis*-hidroxi).¹⁰⁶ Los dioles y polioles obtenidos se emplearon con éxito en la síntesis de poliuretanos insaturados, presumiblemente biodegradables.^{46,48,107}

Los autores también sintetizaron telequéricos con grupos terminales ésteres metílicos y di-ésteres (*bis*-carbometoxi, *bis*-carboetoxi) a partir del hule natural (*M. zapota*, *P. Argentatum*, *H. brasiliensis* y *C. elastica*). Estos productos pueden ser un suministro sustentable para surfactantes (también llamados detergentes), así como un suministro de macromonómeros para la síntesis de polímeros por policondensación.^{45,47-48,51,99,108-109}

Son de particular interés los resultados obtenidos al degradar (vía metátesis) el hule natural con olefinas provenientes de fuentes renovables como los terpenos β -pineno (aceite de trementina)¹¹⁰, *d*-limoneno (aceites esenciales de cítricos)¹¹¹ y los triterpenos pentacíclicos presentes en la resina del chicle.^{45,112} En tales degradaciones se obtuvieron oligómeros de bajo peso molecular ($M_n = 10^2$ a 10^3 g/mol) con un grupo terminal monoterpeno o triterpeno y un grupo terminal metileno, y rendimientos entre el 60 y el 90%. Se demostró también que las degradaciones vía metátesis ocurren con la misma eficiencia empleando disolventes orgánicos clásicos (como el 1,2-dicloroetano y el clorobenceno) o empleando aceites de limón, naranja o mandarina como disolventes verdes.^{32,35,113} Los productos obtenidos son de especial interés para la química fina.

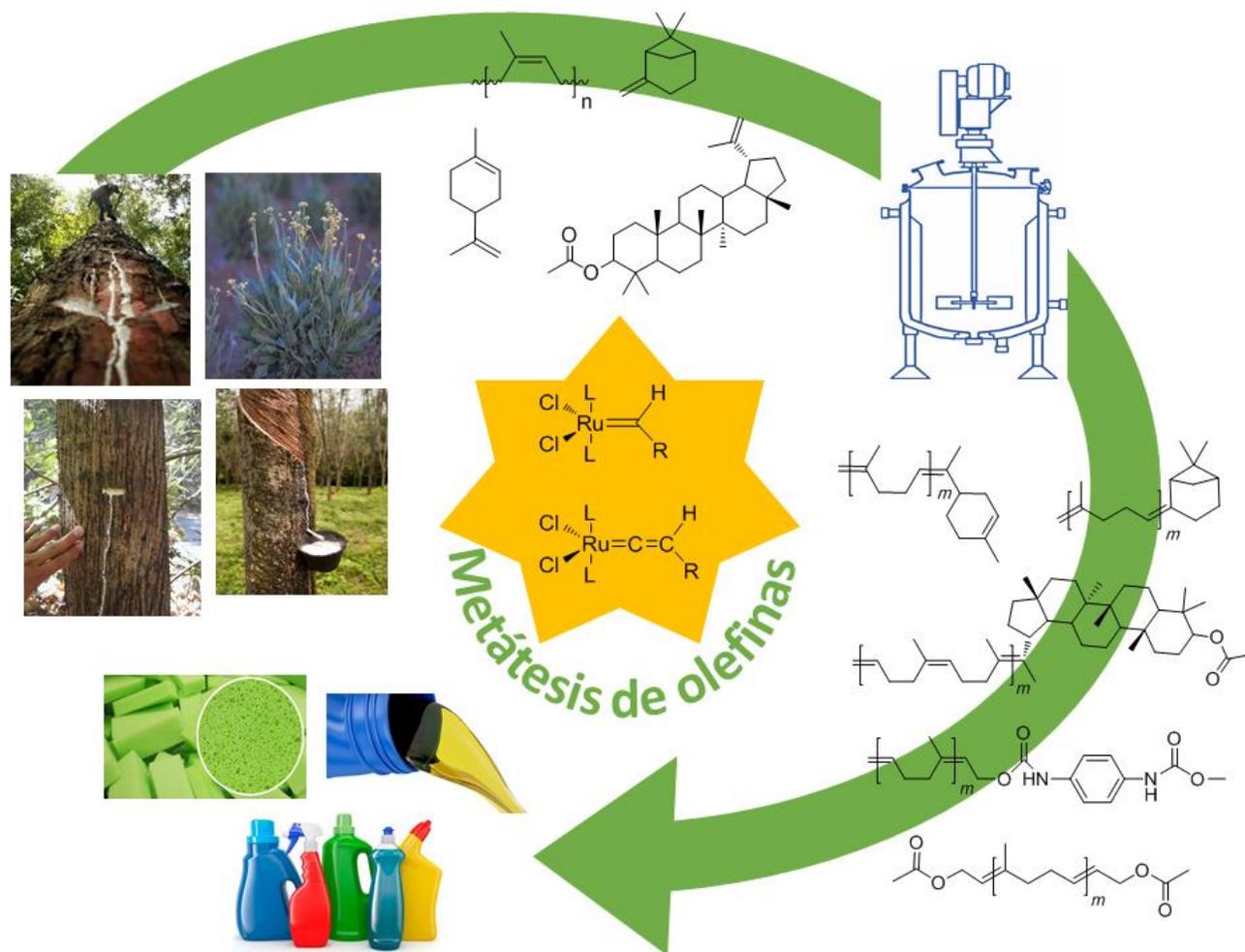


Figura 10: Transformaciones de hules naturales mediante metátesis de olefinas.

En el ámbito de la oleoquímica el grupo del doctor Tlenkopatchev innovó al llevar a cabo la degradación vía metátesis de hule natural (*H. brasiliensis* y *C. elastica*), hule sintético y de llantas de desecho, utilizando aceites vegetales (p. ej. aceite del hueso de aguacate); empleando éstos últimos como reactivos y como disolventes verdes. En este caso se obtuvo una mezcla de productos con rendimientos superiores al 95% (formada en un 85% de ésteres metílicos y un 15% de hidrocarburos de bajo peso molecular) la cual mostró potencial para ser empleada como biocombustible (patente MX/a/2015/014745¹¹⁴ y patente MX/a/2012/014558¹¹⁵).

Esta aplicación es por demás interesante, considerando que disponer de una fuente de energía limpia que sea sostenible y disponible para todos es uno de los mayores retos científicos y tecnológicos a los que se enfrenta la humanidad. El 85% de la energía que se utiliza actualmente procede de los combustibles fósiles,¹¹⁶ y para el año 2050, se requerirá el doble de la energía utilizada.¹¹⁷

El doctor Tlenkopatchev encontró en México una situación propicia para desarrollar su investigación debido, entre otras cosas, a la relevancia histórica y económica que el hule natural ha representado para nuestro país. Su investigación estuvo enfocada en potencializar el uso de las diversas especies de hule natural (*H. brasiliensis*, *C. elastica*, *P. argentatum* y *M. zapota*) mediante transformaciones vía metátesis,

para generar productos de valor comercial. Simultáneamente, desarrolló un método para efectuar la degradación y el reciclaje de hules naturales, sintéticos e incluso de las llantas de desecho, mismo que es de gran importancia por razones ambientales, económicas, sociales y de sostenibilidad.



El doctor Mikhail Tlenkopatchev era un visionario que creía en la necesidad de hacer la transición hacia fuentes renovables “debido a lo apremiante de reemplazar las materias primas provenientes del petróleo, por componentes más versátiles, renovables, menos costosos y más amigables con el medio ambiente; para poder suplir la creciente demanda de productos. Entre estos recursos se encuentran los hules naturales, los aceites esenciales y los aceites vegetales sin valor alimenticio que pueden ser transformados mediante reacciones de metátesis (vía química verde) y emplearse en la síntesis de poliuretanos biodegradables, precursores para la química fina, compuestos telequélidos para adhesivos, polímeros, copolímeros, pinturas, surfactantes, e incluso biocombustibles”.

Conclusiones

Las investigaciones basadas en la metátesis de olefinas desarrolladas en México, en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM por el doctor Mikhail A. Tlenkopatchev, permitieron la obtención de nuevos materiales poliméricos, compuestos telequélidos y precursores para la química fina; mediante catalizadores de Ru-alquilideno y Ru-vinilideno, activos y estables a una gran diversidad de grupos funcionales.

Los materiales poliméricos derivados de polinorborno se aplicaron con éxito en la preparación membranas para la separación selectiva de mezclas de gases, para membranas de intercambio iónico para celdas de combustible y para membranas para la extracción y recuperación de metales de aguas residuales. Dichas investigaciones permitieron la obtención de compuestos telequélidos a partir de hule natural de diversas especies (un recurso renovable) y de hules industriales (del reciclaje de hules) para su aplicación en la obtención de surfactantes, poliuretanos biodegradables e incluso biocombustibles. Finalmente, los precursores para la química fina han mostrado potencial aplicación en la elaboración de detergentes biodegradables, adhesivos y otros compuestos ampliamente usados en la industria química.

Agradecimientos

Agradecemos a CONACyT (proyecto 214176/14) y PAPIIT-UNAM (proyecto IA207418) por el apoyo económico. Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM-UNAM) y a la Facultad de Química de la UNAM. A los técnicos Alejandrina Acosta, Adriana Tejeda, Lucero Ríos, Gerardo Cedillo, Miguel Ángel Canseco, Karla Eriseth Reyes, Salvador López y Eliezer Hernández por su apoyo para la caracterización.

Referencias

1. Rouhi, A. M. *Chemical & Engineering News* (2002).
2. Peters, E. F., Evering, B. L. Patente U.S. 2,963,447, (1960).
3. Trnka, T. M., Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* 34, 18–29 (2001).
4. Jorgensen, M., Hadwiger, P., Madsen, R., Stütz, A. E., Wrodnigg, T. M. *Curr. Org. Chem.* 4, 565–588 (2000).
5. Hérisson, J.-L., Chauvin, Y. *Makromol. Chem.* 141, 161–176 (1970).
6. The Nobel Prize in Chemistry 2005. *The Royal Swedish Academy of Science* 1–7 (2005). Revisado desde https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005/popular-chemistryprize2005.pdf
7. Dolgoplosk, B. A., Makovetskii, K. L., Tinyakova, E. I. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 202, 871 (1972).
8. Katz, T. J., McGinnis, J. *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1592–1594 (1975).
9. Avdeikina, Y. G., Tlenkopachev, M. A., Korshak, Y. V. *Polym. Sci. U.S.S.R.* 28, 615–621 (1986).
10. Korshak, Y. V. *et al. Polym. Sci. U.S.S.R.* 22, 863–872 (1980).
11. Korshak, Y. V., Dolgoplosk, B. A., Tlenkopachev, M. A. *Rec. Trav. Chim.* 96, 279 (1977).
12. Tlenkopachev, M. A. *et al. An. SSSR* 227, 889 (1976).
13. Tlenkopachev, M. A. *et al. Polym. Sci. U.S.S.R.* 31, 1995–2003 (1989).
14. Tlenkopatchev, M. A. *et al. Vysok. Soyed* 55, B28 (1987).
15. Tlenkopatchev, M. A., Korshak, Y. V., Segizova, N. T., Bondarenko, G. N., Przhivalgovskaya, N. M. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 291, 1428 (1986).
16. Segizova, N. T., Tlenkopatchev, M. A., Korshak, Y. V. *Summaries of Plenary and Rostrum Reports to Third All-Union Conference on the Chemistry of Oligomers* 24 (1986).
17. Tlenkopatchev, M. A., Miranda, E., Canseco, M. A., Gaviño, R., Ogawa, T. *Polym. Bull.* 34, 385–391 (1995).
18. Tlenkopatchiev, M. A., Miranda, E., Gaviño, R., Ogawa, T. *Polym. Bull.* 35, 547–552 (1995).
19. Tlenkopatchev, M., Fomine, S., Miranda, E., Fomina, L., Ogawa, T. *Polym. J.* 27, 1173–1179 (1995).
20. Tlenkopatchev, M. A., Fomine, S., Fomina, L., Gaviño, R., Ogawa, T. *Polym. J.* 29, 622–625 (1997).
21. Fomine, S., Pérez, H., Fomina, L., Tlenkopatchev, M., Ogawa, T. *Macromol. Chem. Phys.* 198, 1679–1689 (1997).
22. Schrock, R. R. *et al. J. Am. Chem. Soc.* 112, 3875–3886 (1990).
23. Nguyen, S. T., Johnson, L. K., Grubbs, R. H., Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* 114, 3974–3975 (1992).
24. Katayama, H., Urushima, H., Ozawa, F. *J. Organomet. Chem.* 606, 16–25 (2000).
25. Wakatsuki, Y., Koga, N., Yamazaki, H., Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* 116, 8105–8111 (1994).
26. Wakatsuki, Y., Yamazaki, H., Kumegawa, N., Satoh, T., Satoh, J. Y. *J. Am. Chem. Soc.* 113, 9604–9610 (1991).
27. Tlenkopatchev, M., Barcenas, A., Joachin, H. *3th Pacific Polymer Conference* 451 (1997).

28. Pineda Contreras, A., Masiel Cerda, A., Tlenkopatchev, M. A. *Macromol. Chem. Phys* 203, 1811–1818 (2002).
29. Gonzalez Maya, V., Pineda Contreras, A., Canseco, M.-A., Tlenkopatchev, M. A. *React. Funct. Polym.* 49, 145–150 (2001).
30. Katayama, H., Ozawa, F. *Chem. Lett.* 27, 67–68 (1998).
31. Martínez, A., Gutiérrez, S., Tlenkopatchev, M. A. Patente MX 2012006858 A, 1–41 (2013).
32. Martínez, A., Gutiérrez, S., Tlenkopatchev, M. A., en *Natural Rubber Properties, behavior and applications* (Ed. Hamilton, J. L.) 165–191 (Nova SciencePublishers, Inc., 2016).
33. Martínez, A., Zúñiga-Villarreal, N., Gutiérrez, S., Tlenkopatchev, M. A. *Curr. Org. Synth.* 13, 876–882 (2016).
34. Martínez, A., Clark-Tapia, R., Gutiérrez, S., Tlenkopatchev, M. A. *Lett. Org. Chem.* 11, 748–754 (2014).
35. Tlenkopatchev, M. A., Gutiérrez, S. *Química Sostenible. Metátesis de Hules y Aceites Naturales. Metátesis sostenible.* (EAE Editorial Academia Española, 2013).
36. Cruz Morales, J. A. Tesis de doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Materiales (2017).
37. Zárate Saldaña, D. Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Materiales (2014).
38. Vargas, J. *et al. J. Fluor. Chem.* 130, 162–168 (2009).
39. Vargas Ortega, J. Tesis de doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Materiales (2008).
40. Vargas, J., Martínez, A., Santiago, A. A., Tlenkopatchev, M. A. *Polym. Bull.* 61, 689–697 (2008).
41. Vargas, J., Martínez, A., Santiago, A. A., Tlenkopatchev, M. A., Aguilar-Vega, M. *Polymer* 48, 6546–6553 (2007).
42. Ramos Peña, A. E. *et al. Bioenergía, química y energía sostenible.* (Editorial Terracota, 2012).
43. Santiago de la Cruz, A. A. Tesis de doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química (2011).
44. Pineda Contreras, A. Tesis de doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química (2002).
45. Reyes Gómez, S. E. Tesis de doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Materiales (2018).
46. Bañales Leal, Y. Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química (2017).
47. Ortíz Rodríguez, A. H. Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Materiales (2017).
48. Burelo Torres, J. M. Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Materiales (2014).
49. Reyes Gómez, S. E. Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Materiales (2013).
50. Martínez Ponce, A. Tesis de doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Materiales (2012).

51. Gutiérrez, S. Tesis de doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química (2011).
52. Cruz-Morales, J. A. *et al. High Perform. Polym.* 28, 1246–1262 (2016).
53. Vargas, J. *et al. Macromol. Chem. Phys.* 214, 2607–2615 (2013).
54. Vargas, J. *et al. Macromolecules* 40, 563–570 (2007).
55. Vargas, J., Santiago, A. A., Tlenkopatchev, M. A., López-González, M., Riande, E. *J. Memb. Sci.* 361, 78–88 (2010).
56. Tlenkopatchev, M. A., Vargas, J., Almaraz-Girón, M. A., López-González, M. M., Riande, E. *Macromolecules* 38, 2696–2703 (2005).
57. Tlenkopatchev, M. A., Vargas, J., López-González, M. M., Riande, E. *Macromolecules* 36, 8483–8488 (2003).
58. Pineda Contreras, A., Tlenkopatchev, M. A., López-González, M. del M., Riande, E. *Macromolecules* 35, 4677–4684 (2002).
59. Kenya, D., Vargas, J., del Castillo, L. F., Tlenkopatchev, M. A., Aguilar-Vega, M. *Macromol. Chem. Phys.* 206, 2316–2322 (2005).
60. Ran, J. *et al. J. Memb. Sci.* 522, 267–291 (2017).
61. Xu, T. *J. Memb. Sci.* 263, 1–29 (2005).
62. Sata, T. *Ion-Exchange Membranes*. (RSC, 2004).
63. Luoa, T., Abdua, S., Wessling, M. *J. Memb. Sci.* 555, 429–454 (2018).
64. Hickner, M. A., Ghassemi, H., Kim, Y. S., Einsla, B. R., Mc Grath, J. E. *Chem. Rev.* 104, 4587–4612 (2004).
65. Santiago, A. A., Vargas, J., Fomine, S., Gaviño, R., Tlenkopatchev, M. A. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 48, 2925–2933 (2010).
66. Santiago, A. A. *et al. Polymer* 52, 4208–4220 (2011).
67. Santiago, A. A., Vargas, J., Tlenkopatchev, M. A., López-González, M., Riande, E. *Int. J. Chem. Eng.* 2012, 1–11 (2012).
68. Santiago, A. A., Vargas, J., Tlenkopatchev, M. A., López-González, M., Riande, E. *J. Memb. Sci.* 403–404, 121–128 (2012).
69. Warshawsky, A., en *Ion Exchange and Sorption Processes in Hydrometallurgy* (Eds. Streat, M., Naden, D.) (Wiley, 1987).
70. Gao, J., Qiu, Y., Hou, B., Zhang, Q., Zhang, X. *Chem. Eng. J.* 234, 1878–1885 (2018).
71. Sánchez, J., Rivas, B. *Desalination* 278, 338–343 (2011).
72. Fu, F., Wang, Q. *J. Environ. Manage.* 92, 407–418 (2011).
73. Ivin, K. J., Mol, J. C. *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*. (Academic Press, Inc., 1997).
74. Pineda-Contreras, A., Hernández-Madrigal, J. V., Vázquez-Vuelvas, O. F., Fomine, S. *e-Polymers* 16, 181–188 (2016).
75. Hernández-Madrigal, J. V. *et al. Lett. Org. Chem.* 8, 249–257 (2011).
76. Williams, L. *Econ. Bot.* 16, 17–24 (1962).
77. Kuruvadi, S., Lopez Benitez, A., Jasso de Rodríguez, D. *Ind. Crops Prod.* 6, 139–145 (1997).
78. Cornish, K., Chapman, M. H., Nakayama, F. S., Vinyard, S. H., Whitehand, L. C. *Ind. Crops Prod.* 10, 121–136 (1999).

79. Barrance, A. *et al.* En *Árboles de Centroamérica: Un manual para extensionistas* (Eds. Cordero, J., Boshier, D. H.) 711–714 (Oxford Forestry Institute - CATIE, 2003)
80. McMahan, C. M. *et al.* *Agricultural Research* 57, 18–19 (2009).
81. Eagle, F. A. *Rubber Chem. Technol.* 54, 662–684 (1981).
82. Molina Martínez, R. F., Leshner Gordillo, J. M. *Kuxulkab* 15, 35–40 (2008).
83. Hosler, D., Burkett, S. L., Tarkanian, M. J. *Science* 284, 1988–1991 (1999).
84. Tarkanian, M. J., Hosler, D. *Lat. Am. Antiq.* 22, 469–486 (2011).
85. Vernadsky, G. *Russ. Rev.* 28, 37–52 (1969).
86. Smith, J. K. *Technol. Cult.* 26, 34–55 (1985).
87. Brandt, H.-D. *et al.* *Rubber*, 5. Solution Rubbers. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 649–680 (2012).
88. *Statistical Summary of World Rubber Situation. Rubber Statistical Bulletin* (2018). Revisado desde http://www.rubberstudy.com/documents/WebSiteData_Feb2018.pdf
89. Cornish, K. *Phytochemistry* 57, 1123–1134 (2001).
90. Adhikari, B., De, D., Maiti, S. *Prog. Polym. Sci.* 25, 909–948 (2000).
91. Chen, D. T., Perman, C. A., Riechert, M. E., Hoven, J. J. *Hazard. Mater.* 44, 53–60 (1995).
92. Gillier-Ritoit, S., Reyx, D., Campistron, I., Laguerre, A., Singh, R. P. *J. Appl. Polym. Sci.* 87, 42–46 (2003).
93. Roy, R. V., Das, M., Banerjee, R., Bhowmick, A. K. *Process Biochem.* 41, 181–186 (2006).
94. Korshak, Y. V., Tlenkopatchev, M. A., Dolgoplosk, B. A., Avdeikina, E. G., Kutepov, D. F. *J. Mol. Catal.* 15, 207–218 (1982).
95. Craig, S. W., Manzer, J. A., Coughlin, E. B. *Macromolecules* 34, 7929–7931 (2001).
96. Gutierrez, S., Fulgencio, A., Tlenkopatchev, M. A. *J. Chem. Thermodyn.* 38, 383–387 (2006).
97. Gutierrez, S., Martinez Vargas, S., Tlenkopatchev, M. A. *Polym. Degrad. Stab.* 83, 149–156 (2004).
98. Gutierrez, S., Martinez Vargas, S., Tlenkopatchev, M. A. *J. Chem. Thermodyn.* 36, 29–36 (2004).
99. Gutiérrez, S., Tlenkopatchev, M. A. *Supl. Rev. Latinoam. Metal. y Mater.* 1, 1463–1467 (2009).
100. Mouawia, A., Nourry, A., Gaumont, A.-C., Pilard, J.-F., Dez, I. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5, 696–700 (2017).
101. Pilard, J.-F., Campistron, I., Sadaka, F., Laguerre, A. Patente US 2012/0323037 A1 (2012).
102. Ji, S., Hoye, T. R., Macosko, C. W. *Macromolecules* 37, 5485–5489 (2004).
103. Morita, T., Maughon, B. R., Bielawski, C. W., Grubbs, R. H. *Macromolecules* 33, 6621–6623 (2000).
104. Thomas, R. M., Grubbs, R. H. *Macromolecules* 43, 3705–3709 (2010).
105. Bielawski, C. W., Scherman, O. A., Grubbs, R. H. *Polymer* 42, 4939–4945 (2001).
106. Hillmyer, M. A., Nguyen, S. T., Grubbs, R. H. *Macromolecules* 30, 718–721 (1997).

107. Burelo, J. M., Bañales Leal, Y., Gutiérrez, S., Tlenkopatchev, M. A. *Materiales Avanzados* 30–34 (2018).
108. Reyes-Gómez, S., Tlenkopatchev, M. A. En *XXVII Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México* (Ed. Licea-Claverie, Á.) 491–495 (Sociedad Polimérica de México, 2014).
109. Gutiérrez, S. Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química (2006).
110. Gutiérrez, S., Tlenkopatchev, M. A. *Polym. Bull.* 66, 1029–1038 (2010).
111. Martínez, A., Gutiérrez, S., Tlenkopatchev, M. A. *Molecules* 17, 6001–6010 (2012).
112. Reyes-Gómez, S., Montiel, R., Tlenkopatchev, M. *A. J. Mex. Chem. Soc.* 62, 1–15 (2018).
113. Martínez, A., Gutiérrez, S., Tlenkopatchev, M. A. *Nat. Sci.* 5, 857–864 (2013).
114. Gutiérrez, S., Arredondo, B. O., Tlenkopatchev, M. A. MX/a/2015/014745 (2015).
115. Gutiérrez, S., Tlenkopatchev, M. A. Patente MX/a/2012/014558 (2012).
116. International Energy Agency Statistics 2015. *CO₂ emissions from fuel combustion*. (2015).
117. Edenhofer, O. et al. *Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. (Cambridge University Press, 2012).

Óxidos metálicos con aplicaciones en catálisis

Nancy Martín* y Margarita Viniegra

UAM-Iztapalapa. Departamento de Química. Av. San Rafael Atlixco, N° 186. Col. Vicentina. 09340 CDMX, México

*mgnc@xanum.uam.mx; mvr@xanum.uam.mx

Introducción

Los óxidos metálicos binarios son combinaciones de un metal con el oxígeno, según la química inorgánica, dependiendo del tipo de enlace. En la tabla 1 se muestra una clasificación de los mismos.

Tipo de enlace	Ejemplos
Red iónica	MgO, CeO ₂ , TiO ₂
Red covalente	SiO ₂ , WO ₃
Red molecular:	
Laminar	MoO ₃
Polimérica lineal	CrO ₃
Molecular simple (óxidos no metálicos)	P ₄ O ₁₀

Tabla 1: Clasificación de los óxidos metálicos binarios sólidos según el modelo de enlace [1].

Los óxidos metálicos mixtos están conformados por más de un metal. Una clasificación más compleja, relacionada con la estructura para los óxidos mixtos, es la que se presenta en la tabla 2. Cabe mencionar que la distinción entre las estructuras

de los óxidos metálicos con enlaces iónicos y covalentes no es muy precisa y la coordinación de los centros metálicos puede ser muy variable.

Los óxidos metálicos tienen múltiples aplicaciones en catálisis. En particular, los óxidos metálicos mixtos son ampliamente usados en: las reacciones de oxidación selectiva en la industria química, en la transformación de contaminantes a productos menos dañinos al medio ambiente, reacciones ácido-base, la industria farmacéutica, en la conversión de biomasa y en la industria del petróleo [2-4].

Los catalizadores soportados, en los cuales un óxido metálico se dispersa sobre otro distinto, son ampliamente utilizados en la industria en general. En la Tabla 3 se resume una gran variedad de catalizadores a base de óxidos metálicos en diversos procesos comerciales actuales [4-6].

Tipo de enlace	Ejemplos
Red iónica:	
Solución sólida	(Fe, Cr) ₂ O ₃ (estructura tipo corundo)
Compuesto	ZnFe ₂ O ₄ (estructura espinela)
Red covalente:	
Solución sólida	WO ₃ -MoO ₃
Compuesto	GeP ₂ O ₇
Sales:	
Anión laminar	Filosilicatos
Anión en cadena lineal	Metavanadatos, metafosfatos
Anión molecular	Orto-, piro-vanadatos, molibdatos, tungstatos, cromatos, fosfatos, etc.

Tabla 2: Clasificación de los óxidos mixtos sólidos según el modelo de enlace [1].

Familia de catalizadores	Ejemplos	Ejemplo de procesos
Óxidos binarios	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Proceso de Claus
Óxidos binarios dopados o modificados	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -clorada	Isomerización de n-butano
Soluciones sólidas de óxidos metálicos binarios	$(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$	Desplazamiento de agua a alta temperatura
Óxidos mixtos ternarios	MgAl_2O_4	Reformado de metano en vapor
Sales	$(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$	Oxidación de butano a anhídrido maléico
Zeolitas protónicas	H-ZSM5	Isomerización de xilenos
Zeolitas catiónicas	Cs-ZSM5	Síntesis de metil-tiazol
Óxidos soportados sobre óxidos	$\text{V}_2\text{O}_5 / \text{TiO}_2$	Oxidación de o-xileno a anhídrido ftálico.
Ácidos inorgánicos soportados en óxidos	$\text{H}_3\text{PO}_4 /$ kieselguhr	Oligomerización de olefinas
Óxidos multicomponentes	Mezcla de molibdatos	Amoxidación de propeno

Tabla 3: Familia de catalizadores a base de óxidos metálicos sólidos, y procesos comerciales donde son usados [4, 5].

Los catalizadores soportados, en los que se encuentra una fase activa (óxido metálico) sobre la superficie de un sólido (el soporte), tienen la característica de poseer una fase dispersa sobre un soporte de alta área superficial que le brinda al catalizador mayor actividad y estabilidad.

Los metales, los óxidos metálicos, los sulfuros metálicos, los complejos organometálicos y las enzimas pueden soportarse sobre sólidos inorgánicos como óxidos metálicos, zeolitas y arcillas.

Las propiedades catalíticas de los óxidos metálicos están relacionadas con cuatro factores importantes: i) el grado de coordinación de los átomos superficiales; ii) las propiedades rédox del óxido; iii) el estado de oxidación de los átomos metálicos y iv) las propiedades ácido-base. El grado de coordinación de los átomos superficiales puede ser controlado por una buena selección del plano cristalino expuesto y el método de preparación. En tanto que las propiedades rédox del óxido y el estado de oxidación de la superficie son factores más difíciles de controlar ya que la mayoría de estos óxidos son de metales de transición, los cuales poseen estados de oxidación variables que determinan a su vez las propiedades ácido-base. A continuación se presenta un resumen de cada uno de los factores a considerar en los óxidos metálicos.

Métodos de preparación de óxidos metálicos mixtos y soportados

La fase activa de un catalizador sólido puede ser un óxido metálico simple, una mezcla de óxidos metálicos, o un óxido metálico complejo. Algunos catalizadores metálicos soportados pueden considerarse como catalizadores de óxidos metálicos soportados (ya que el metal puede estar parcialmente oxidado) por ejemplo, los catalizadores de $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, usados en las reacciones de epoxidación de olefinas [7], y los de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, usados en las reacciones de combustión [8]; en ambos catalizadores existe una combinación de fases dada por la presencia de metal parcialmente oxidado.

Existen múltiples métodos de preparación de óxidos metálicos soportados como: la impregnación clásica, la impregnación por mojado incipiente, el intercambio iónico, el grafting,

la deposición-precipitación, la coprecipitación y el método sol-gel, entre otros. Los más usados son el método de deposición-precipitación y el de coprecipitación.

En general, después de la etapa de preparación (por ejemplo, en la deposición o coprecipitación), el material resultante se calcina para descomponer el metal precursor a la forma de una capa de óxido metálico soportado. Las estructuras que se obtienen dependen del método usado, de la concentración de metal, área superficial específica y tipo de soporte y de las interacciones químicas entre sustrato-soporte. En la figura 1 se presentan algunos tipos de estructuras formadas. A bajas concentraciones el precursor del metal puede quedar disperso en especies monoméricas. Aumentando la concentración se pueden lograr especies oligoméricas o poliméricas vía los enlaces metal-oxígeno-metal y, eventualmente, dominios de óxido metálico nanocrystalino enlazados a la superficie. Además de estas estructuras, el precursor metálico puede formar soluciones sólidas con el soporte (como en el caso de $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ resultante de la preparación de $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ [9] y MgWO_4 de la preparación de WO_x/MgO [10]) o especies superficiales de un óxido metálico mixto de composición variable, esto es, como los aglomerados o cúmulos de aluminotungstato soportados sobre $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ [11].

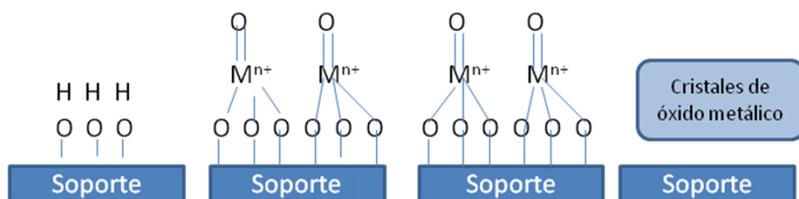


Figura 1: Posibles representaciones de estructuras moleculares de óxidos mixtos soportados.

Especies superficiales en los óxidos mixtos

Los óxidos metálicos fácilmente se hidratan cuando se exponen a ambientes de humedad y bajas temperaturas (< 230 °C). Por tanto, aun cuando se hayan calcinado, los óxidos se encuentran con cierto grado de hidratación cuando

están a temperatura ambiente y expuestos al aire [12]. Así, la capa superficial hidratada corresponde a una delgada película acuosa con múltiples capas de humedad.

Las especies hidratadas de óxido metálico se equilibran con el pH de las capas acuosas. El pH de la película acuosa está determinado por el pH en el punto de carga cero (PZC, por sus siglas en inglés) de la superficie hidratada [13, 14]. A valores de pH por encima del PZC la superficie hidratada estará cargada negativamente, en tanto que, si el pH está por debajo del PZC, la superficie estará cargada positivamente. En consecuencia, con el fin de mantener el balance de carga, la superficie hidratada estará equilibrada al pH del punto PZC.

Tanto el óxido que actúa como soporte como el óxido disperso ejercen influencia sobre el pH total, y en consecuencia sobre el valor del PZC, ya que una película acuosa muy delgada está en contacto con ambos componentes (en especial cuando están presentes aglomerados superficiales de óxido metálico). En la tabla 4 se muestran los valores individuales de pH al punto PZC para algunos óxidos metálicos usados como soportes y como fases activas [12, 13].

Se sabe que las estructuras moleculares de las especies solvatadas de los óxidos metálicos en solución acuosa dependen del pH de la solución y de la concentración del óxido metálico en la solución. A valores altos de pH los óxidos metálicos hidratados se presentan como unidades MO_4 aisladas, en tanto que a valores bajos de pH tienden a formar cadenas lineales poliméricas.

Las técnicas espectroscópicas (UV-Vis, Raman, RMN, etc.) han permitido analizar estas estructuras hidratadas de los óxidos metálicos soportados. Estos estudios [12, 14, 15] han demostrado que las especies presentes en la superficie de los óxidos metálicos son las mismas especies moleculares presentes en solución acuosa a un valor de pH neto igual al PZC.

Para un óxido metálico deshidratado la estructura molecular no se relaciona con aquella presente en solución acuosa, en consecuencia, el modelo del pH al PZC no puede emplearse para predecir a las estructuras de óxidos metálicos deshidratados. La estructura molecular del óxido nanométrico deshidratado se asemeja más a la del óxido metálico en bulto, ya que en ambos sistemas la existencia de ligandos de agua no existe [16].

Soporte	pH al PZC	Superficie de óxido activo	pH al PZC
MgO	12.4	V ₂ O ₅	1.4
γ-Al ₂ O ₃	8.8	Nb ₂ O ₅	4.3
CeO ₂	6.8	CrO ₃ (Cr ₂ O ₃)	sa (7.0)
ZrO ₂	6.7	Ta ₂ O ₅	≈4
TiO ₂	6.3	MoO ₃	1.2
Nb ₂ O ₅	4.3	WO ₃	0.7
SiO ₂	1.8	Re ₂ O ₇	sa

sa = Óxido soluble en agua

Tabla 4: Valores del pH al PZC de soportes a base de óxidos y superficie de óxidos metálicos

La superficie de los óxidos metálicos está afectada por el entorno. La superficie de un óxido termina generalmente con iones oxígeno debido al gran tamaño de los O²⁻ comparado con el de los cationes Mⁿ⁺. Así, en el cristal de un óxido MO_x, la simetría y la coordinación de los iones metálicos se pierden en la superficie, la cual siempre tiende a saturarse con el reactivo. Uno de los procesos que tiene lugar es la hidroxilación que es el resultado de una reacción química entre el enlace superficial M-O y las moléculas de agua. La cinética de este proceso depende de la temperatura y la densidad de los grupos hidroxilos. Otro proceso que puede ocurrir de forma paralela es la carbonatación, en particular, en el caso de los óxidos metálicos con carácter básico. En óxidos, como el óxido de silicio, la reacción de hidroxilación está fuertemente limitada por una barrera de activación, ya que la superficie deshidroxilada es altamente hidrofóbica, por tanto, para alcanzar a hidroxilar la superficie son necesarios tratamientos térmicos o químicos agresivos [6, 17].

Es entonces importante considerar que la superficie de los óxidos sólidos pueden estar constituida de diversas especies como lo son: i) los centros catiónicos coordinativamente

insaturados expuestos en la superficie que potencialmente pueden actuar como sitios ácidos de Lewis; ii) las especies de óxidos expuestos que pueden actuar como sitios básicos iii) los grupos hidroxilos expuestos, provenientes de la adsorción disociativa de agua que pueden actuar como sitios ácidos de Brønsted, o como sitios básicos; iv) otras especies superficiales que pueden aumentar la reactividad de la superficie con el entorno, como los carbonatos que quedan remanentes después del tratamiento térmico.

Propiedades físicas de los óxidos metálicos

En los óxidos metálicos usados como catalizadores la superficie del sólido es un parámetro adicional a considerar, esto es, el transporte de los reactivos o productos a través de la superficie sólida. En el caso de los óxidos metálicos soportados los defectos presentes en la superficie sólida son importantes ya que la naturaleza de los defectos en la superficie está relacionada con la química de defectos en la estructura de los sólidos.

Los defectos estructurales determinan muchas de las propiedades físicas de los óxidos metálicos sólidos tales como el transporte eléctrico, la difusión y los fenómenos controlados por la difusión (como la sinterización y la separación de fases), el punto de fusión, la actividad catalítica y varias propiedades ópticas. Los tipos de defectos en las estructuras cristalinas son diversos: electrones o huecos positivos, excitones (electrones excitados que son acompañados por huecos), átomos intersticiales, impurezas en posiciones intersticiales o sustitucionales, dislocaciones o defectos tipo escalera.

En el caso de los óxidos metálicos mixtos que consisten de múltiples componentes óxidos, la caracterización de la superficie de los sitios presentes es un gran reto dado los múltiples elementos que pueden estar presentes tanto en la superficie como en el bulto de estos materiales. Existen los métodos tradicionales de caracterización como Raman, IR, UV-Vis, RMN y XANES/EXAFS, sin embargo, todos estos métodos de estudio son de estructuras, pero no superficiales. Técnicas como la Espectroscopía de Baja Energía

Dispersa (LEISS), la Espectroscopía de Fotoelectrones (XPS) o el uso de Moléculas Prueba permiten analizar la composición superficial de óxidos metálicos.

No obstante, sobre óxidos metálicos deshidratados, el uso de las técnicas mencionadas anteriormente *in situ* permiten obtener información acerca del número de átomos de oxígeno coordinados al catión (p. ej. MO_4 , MO_5 o MO_6) o la presencia de vecinos adyacentes (M-O-M). El enlace puenteado M-O-M es fácilmente detectado con espectroscopia Raman y ocasionalmente en la región del infrarrojo lejano. Si se acoplan Raman, IR y Análisis con Intercambio de Oxígeno Isotópico se puede determinar el número de enlaces terminales M=O (p. ej. mono oxígeno M=O, dióxígeno O=M=O ó trióxígeno M(=O)₃) [18]; las vibraciones específicas en Raman e IR permiten diferenciar a cada uno de ellos. Por su parte, los estudios de intercambio isotópico $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ permiten desdoblarse a las vibraciones degeneradas que pueden calcularse con osciladores diatómicos y posteriormente compararse con los desplazamientos isotópicos observados [19].

Mención aparte merecen los óxidos en forma de películas delgadas. Recientemente se ha mostrado un gran interés en películas delgadas y ordenadas de óxidos metálicos debido a que presentan una oportunidad para estudiar, a escala atómica, catalizadores metálicos dispersos [20-21]. Su estudio ha contribuido enormemente a la comprensión de esos sistemas pues permiten reducir la complejidad de los sistemas reales y aun así capturar una parte importante de ellos como: el tamaño finito, la flexibilidad del sistema y la interfase metal/óxido. Estos aspectos son decisivos para el entendimiento detallado de sistemas nanométricos como los catalizadores soportados. Estos materiales permiten conocer a detalle aspectos termodinámicos [22], así como cinéticos y estructurales [23-24] de la adsorción y de la reacción química.

Otro ejemplo acerca de la importancia de los óxidos es el fenómeno SMSI (Interacción Fuerte Metal-Soporte) [25]. Por medio de sistemas modelo (Pt depositado sobre cristal único de TiO_2 (110)) se demostró que a elevadas temperaturas las partículas de metal están cubiertas por una bien ordenada capa ultradelgada de óxido de estructura compleja que ha sido interpretada como una capa de óxido de Ti o una especie de aleación intermetálica [26-27].

En un sistema similar, $\text{Pt}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, el grupo de Freund mostró que después del tratamiento a alta temperatura las partículas de Pt están cubiertas por una delgada capa de óxido de hierro (II) con una estructura atómica prácticamente igual a una monocapa de FeO (111) crecida sobre Pt (111) [4, 28-29].

Más aún, se ha visto que este sistema es muy activo para la oxidación de CO [30] a bajas presiones y temperaturas, bajo las que Pt es esencialmente inactivo debido al efecto de bloqueo del CO sobre la disociación de O_2 . Este tipo de estudios ha mostrado que la capacidad catalítica de estos óxidos depende fuertemente del grosor de la capa de óxido, pues cuando la estructura de película delgada se transforma en una película gruesa, la actividad disminuye notablemente [31]. En algunos casos se ha argumentado que los *óxidos metálicos mixtos* pueden considerarse como óxidos metálicos soportados en óxidos metálicos, como lo propusieron Wachs y col. [18] quienes usaron molibdatos mixtos soportados y óxidos de molibdeno soportados en un estudio de quimisorción de metanol y obtuvieron estructuras superficiales similares.

Papel catalítico de los óxidos metálicos

Es importante conocer la estructura molecular de los sitios activos presentes en los catalizadores a base de óxidos metálicos soportados con el fin de entender sus características fundamentales. Como se mencionó anteriormente, los óxidos metálicos soportados consisten de una fase activa de óxido metálico dispersada sobre un óxido metálico diferente con alta área superficial. El óxido metálico que forma la fase activa, en general, está presente como una capa en dos dimensiones soportada en la superficie del otro óxido. Se ha reportado que la estructura molecular de la superficie de las especies de óxido metálico es diferente a la estructura del óxido metálico puro no soportado [32]. Por ejemplo, las especies VO_x soportadas poseen una coordinación VO_4 , en tanto que las especies V_2O_5 en la red o bulto tienen una coordinación distorsionada VO_5 [33]. Más recientemente se demostró de forma clara la presencia de especies monoméricas $\text{O}=\text{V}^{5+}\text{O}_3$ en la superficie de CeO_2 (111) a bajos contenidos

de vanadio [34]. Los autores establecen que la superficie de cerio estabiliza a las pequeñas especies monoméricas o triméricas de óxido de vanadio que juegan un papel importante en el incremento de actividad que presentan los sistemas de VO_x/CeO_2 en las reacciones de deshidrogenación oxidativa.

La aplicación catalítica particular de los óxidos metálicos depende de las propiedades ácido-base o rédox. Si observamos a los metales en la tabla periódica, los óxidos con los metales de la derecha de la tabla periódica presentan comportamiento ácido (o básico) y se emplean en las reacciones de craqueo, isomerización, alquilación, etc., de hidrocarburos. También se usan como soportes de otros óxidos. Los catalizadores con propiedades rédox son principalmente aquellos formados con los metales de transición y se usan particularmente en las reacciones de oxidación parcial o total de hidrocarburos o de otras moléculas (p. ej. alcoholes).

Propiedades rédox de óxidos metálicos

El proceso de catálisis rédox sobre óxidos metálicos se puede esquematizar de manera general con el siguiente mecanismo:

- i) $\text{Cat-O} + \text{Red} \rightarrow \text{Cat} + \text{Red-O}$
- ii) $\text{Cat} + \text{Ox-O} \rightarrow \text{Cat-O} + \text{Ox}$

En este mecanismo la superficie del óxido metálico (Cat-O) se reduce por un agente reductor y es reoxidado por un agente oxidante (Ox-O) a su estado original. El resultado neto de esta reacción en dos etapas es la transferencia de oxígeno de una especie a otra. Las reacciones rédox son parte de la oxidación parcial de hidrocarburos (tanto selectivas como no selectivas), por ejemplo, las reacciones catalíticas de amoxidación y de deshidrogenación selectiva. En estas reacciones se emplean catalizadores metálicos, de óxidos metálicos y de sulfuros metálicos.

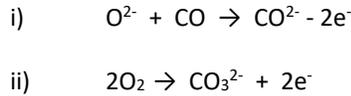
El proceso catalítico rédox es un proceso microreversible, por tanto, un *catalizador óxido* durante la activación y la reacción se comporta como un sistema dinámico (sensible a la humedad) en el cual varios centros pueden formarse o

desaparecer involucrando fenómenos de difusión en la superficie y en la red del catalizador. En la mayoría de las reacciones rédox que ocurren sobre la superficie de un óxido metálico la fuente de oxígeno está dada por la red cristalina del óxido metálico, aunque en algunas ocasiones puede actuar el oxígeno en fase gas. El papel principal del oxígeno superficial en estas reacciones es el de un agente nucleófilo que ataca los centros deficientes en electrones del adsorbato.

El mecanismo generalmente aceptado para las reacciones de oxidación por un óxido metálico es el desarrollado desde hace años por Mars y van Krevelen [35]. En este mecanismo el sustrato es oxidado por el catalizador y no por el oxígeno molecular en fase gas. El papel del oxígeno molecular es mantener el estado oxidado del catalizador. Una reacción de oxidación selectiva de hidrocarburos comienza con la remoción de un protón acompañada de la transferencia de dos electrones que reducen al catión del metal de transición del catalizador [36]. Luego sigue la adición nucleofílica de un ión óxido de la superficie del catalizador a la molécula de hidrocarburo con la formación de una vacancia de oxígeno en la red del catalizador. La vacancia desaparece con el oxígeno de la fase gas provocando la reoxidación del catión. En resumen, el proceso se compone de dos etapas rédox: la oxidación del hidrocarburo por el catión del metal de transición del catalizador y la reoxidación del catalizador por el oxígeno en fase gas.

Para lograr que un catalizador sea eficiente para la oxidación catalítica se requiere de una alta movilidad del oxígeno en la red y de una buena conductividad electrónica. En general, para una reacción selectiva, el requerimiento de oxígeno es menos demandante que para las reacciones no selectivas. En las últimas décadas diversos estudios de caracterización de superficies "in situ" bajo diferentes ambientes de reacción en catalizadores a base de óxidos metálicos han permitido analizar qué tipo de sitios activos actúan en múltiples procesos [37]. Por ejemplo, las especies de óxidos metálicos que no participan en procesos rédox (WO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5) presentan estructuras moleculares similares a sus estructuras deshidratadas. En tanto que para los óxidos metálicos que sí participan en procesos rédox (V_2O_5 , CrO_3 , MoO_3 y Re_2O_7), ambas estructuras (oxidadas o parcialmente reducidas) pueden estar presentes. La presencia de una u otra estructura depende del potencial de reducción del óxido metálico en la superficie y del ambiente de reacción presente.

La molécula de CO tiene un papel importante en los procesos redox, esta puede desplazar al oxígeno superficial reactivo (que puede estar localizado en los sitios de esquina de la red) según la reacción siguiente:



Esta reacción conduce a la formación en la superficie de carboxilatos o especies tipo carbonato y a la reducción de los dos electrones del ión del metal de transición localizado en los sitios cercanos.

Sobre la superficie de los óxidos metálicos pueden existir diversas especies de oxígeno, como son: O_2 (molécula adsorbida), O (átomo neutro adsorbido), O_2^- (superóxido), O_2^{2-} (peróxido), O_3^- (ozónido), O^- (ión radical), etc.

Bielanski y Haber [38] representaron a las especies de oxígeno con mayor importancia en catálisis en un esquema como el que se presenta en la Figura 2. Dependiendo de la naturaleza, el estado de oxidación del ión metálico y de su ambiente (coordinación), el enlace metal-oxígeno puede estar más o menos polarizado y puede exhibir propiedades electrofílicas o nucleofílicas.

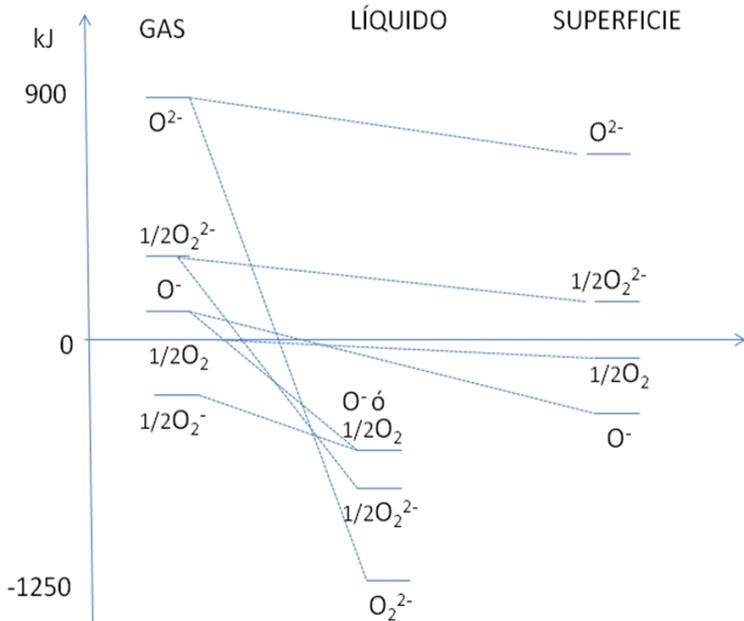


Figura 2: Especies de oxígeno presentes en la superficie de los óxidos metálicos [39].

Propiedades ácido-base de los óxidos metálicos

Los conceptos de acidez (o basicidad) de Brønsted-Lowry y de Lewis son aplicables, de forma semejante, tanto en una solución acuosa como en una superficie sólida. En los términos de Lewis, un ácido es aquél que dona un electrón y una base es aquélla que lo atrapa.

La superficie ideal de una partícula de un óxido metálico está constituida por planos expuestos con esquinas y escalones en conjunto. Cuando cortamos alguno de los planos del cristal se rompen enlaces metal-oxígeno (covalentes o iónicos) y quedan expuestos centros metálicos o no metálicos coordinativamente insaturados. Estos sitios tienen una alta energía libre, en consecuencia, son muy inestables. Para estabilizar la superficie ocurren fenómenos de reconstrucción como, por ejemplo, la reacción con moléculas del entorno (H_2O o CO_2).

Esto puede limitar a los centros coordinativamente insaturados y causar la formación de nuevas especies tales como grupos hidroxilos o carbonatos superficiales, sin embargo, los centros coordinativamente insaturados en la superficie pueden permanecer o ser generados por desorción del agua adsorbida (o CO_2) con los procesos de desgasificación o calentamiento. Como consecuencia de estos fenómenos la superficie de los óxidos metálicos sólidos puede estar constituida por:

- i) Centros catiónicos coordinativamente insaturados, actuando como sitios ácidos de Lewis.
- ii) Óxidos, que actúan como bases de Lewis.
- iii) Grupos hidroxilos, aumentando la adsorción disociativa de agua, que actúan como sitios ácidos o bases de Brønsted.
- iv) Otras especies superficiales que pueden aumentar la reactividad de la superficie con el ambiente como las especies carbonato, que pueden permanecer sin ser descompuestas con los pretratamientos apropiados.

Elemento	Estado de oxidación	Radio atómico (A)	Naturaleza del enlace M-O	Tipo de acidez	Fuerza ácida	Basicidad-Nucleofilicidad	Ejemplos
Semimetal	$\geq +5$	Muy pequeño ≤ 0.2	Covalente	Brønsted	Fuerte media	Ninguna	SO ₃ , P ₂ O ₅
	+3, +4	Pequeño ≤ 0.4	Covalente	Brønsted	Débil media	Ninguna	B ₂ O ₃ , SiO ₂ , GeO ₂
Metal	Alto	Pequeño o medio	Grande	Brønsted y Lewis	Media o fuerte	Ninguna	WO ₃ , MoO ₃ , CrO ₃
	+5, +7	0.3 - 0.7	Covalente	Lewis			Ta ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ , V ₂ O ₅
	Medio	Pequeño 0.35 - 0.5		Lewis	Fuerte	Débil	γ -Al ₂ O ₃ , β -Ga ₂ O ₃
	+3, +4	Medio 0.5-0.6	Iónico	Lewis	Media	Media débil	TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃
		Grande 0.7 - 1.2		Lewis	Media débil	Media fuerte	La ₂ O ₃ , SnO ₂ , ZrO ₂ , CeO ₂ , ThO ₂ , BiO ₂ , Sb ₂ O ₃
	Bajo +1, +2	Grande o Muy grande 0.7 - 1.5		Lewis	Media a muy débil	Fuerte a muy fuerte	MgO, CaO, SrO, BaO, CoO, NiO, ZnO, Cu ₂ O

Tabla 3: Resumen de algunas propiedades ácido-base de óxidos metálicos binarios [40].

Conclusiones

Como se observa, la superficie catalítica puede ser bastante compleja dependiendo de diversos factores. Aunque es claro que en catálisis heterogénea la densidad de sitios activos (cantidad de sitios por unidad de masa de sólido o por unidad de área superficial) es un parámetro importante que tiene que ser determinado. Además, están dos parámetros independientes, la cantidad y la fuerza de sitios ácidos o básicos que se deben tener si se quiere una caracterización más completa.

Existen diferentes técnicas de caracterización para analizar la acidez o basicidad superficial de los sólidos catalíticos [41]. Algunas de ellas son indirectas, pues emplean la adsorción-desorción de bases o ácidos sobre los sitios ácidos o básicos. Estas son las llamadas *moléculas prueba*, las cuales pueden estar combinadas con múltiples técnicas para el análisis y estudio de la acidez o basicidad de los sólidos como la espectroscopía infrarroja (IR), Raman, Resonancia Magnética Nuclear (RMN) o los métodos de Desorción a Temperatura Programada (TPD).

La acidez o basicidad de los óxidos metálicos está vinculada, principalmente, a la naturaleza del elemento metálico cuya carga y tamaño atómico son los factores más importantes para la formación de su estructura de red y su química superficial. En la tabla 3 se resumen algunas propiedades ácido-base de varios óxidos metálicos binarios [40].

Los sitios ácidos de Lewis pueden adsorber agua u otra molécula del entorno, lo que ocasiona cierto grado de basicidad. Este fenómeno ocurre en los óxidos iónicos, así la adsorción molecular del agua puede ser precursora de su disociación y, por lo tanto, el proceso es reversible. En consecuencia, el número de sitios ácidos de Lewis disponibles dependerá de la temperatura, la composición del entorno y del carácter iónico del óxido.

Por su lado los óxidos covalentes de no metales (silica, óxido de germanio, óxido de boro) muestran un carácter débil como ácidos de Brønsted.

Los óxidos metálicos representan una amplia variedad de compuestos con múltiples aplicaciones en áreas como la ciencia de materiales y catálisis, sensores químicos, microelectrónica, nanotecnología, descontaminación atmosférica, química del estado sólido y celdas de combustible.

Sus propiedades ácido-básicas hacen que sean sistemas apropiados en catálisis como soportes o como precursores de fases metálicas, sulfuros, cloruros, etc. Podemos tener desde óxidos metálicos simples u óxidos metálicos iónicos con elementos electropositivos, hasta compuestos covalentes con no metales.

La química de los óxidos metálicos es muy diferente a la de los metales. La reactividad de los compuestos tipo óxido es muy variable y depende de múltiples factores tales como su estructura cristalina, composición química y las propiedades electrónicas de la superficie. Dado que el fenómeno catalítico está relacionado con la superficie de los sólidos donde las moléculas o átomos interactúan, el estudio profundo de esta interacción en los óxidos metálicos requiere de una contribución multidisciplinar: química inorgánica, fisicoquímica de superficies, química del estado sólido, química cuántica, cinética, entre otras.

Bibliografía

1. J. L. Fierro "Metal Oxides: Chemistry and applications", p. 251-52, CRC Press Taylor & Francis Ed. Boca Raton FL, EUA (2006).
2. Tanabe K. y Holderich W. F. Industrial applications of solid-base catalysts. *Applied Catalysis A: Gen.*, 181 (1999) 399-434.
3. Corma A., Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions. *Chem. Rev.*, (1995) 559-614.
4. Wachs I. E., Preface. *Catal. Today*, 51 (1999) 201.
5. Fraissard J. y Petrakis L., Eds. "Acidity and Basicity of Solids: Theory, Assessment and Utility, NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1994).
6. Vedrine J. C. Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides. *Catalysts*, 7 (2017) 341-366.
7. Ertl G., Knozinger H. y Weitkamp J., Eds. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Wiley-VCH, Weinheim (1999).
8. Zhou R., Zhao B. y Yie B. Effects of CeO₂-ZrO₂ present in Pd/Al₂O₃ catalysts on the redox behavior of PdO_x and their combustion activity. *Appl. Surf. Sci.*, 254 (15) (2008) 4701.
9. Chan S.S., Wachs I. E., Murell L.L., y Dispenziere N.C. Laser Raman characterization of tungsten oxide supported on alumina: Influence of calcinations temperatures. *J. Catal.*, 92 (1985) 1-10.
10. Kin D.S., Ostromecki, M. y Wachs I. E. Surface structures of supported tungsten oxide catalysts under dehydrated conditions. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 106 (1996) 93-102.
11. Carrier X., de la Caillerie J.B.D., Lambert J.F. y Che M. The support as chemical reagent in the preparation of the WO_x/Al₂O₃ catalysts. Formation and deposition of aluminotungstic heteropolyanions. *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 3377-3381.
12. Eckert H., Wachs I. E. Solid-state NMR structural studies on supported vanadium (V) oxide catalysts: vanadium oxide support layers and titania supports. *J. Phys. Chem.*, 93, (1989) 6796.
13. Gil-Llambias F. J., Escudé A.M., Fierro J.L.G., Agudo A.L. Determination of the active surface area of vanadia by electrophoretic migration and XPS measurements. *J. Catal.*, 95, (1985) 520-526.
14. Park G. The isoelectronic points of solid oxides, solid hydroxides and aqueous hydroxocomplex systems. *Chem. Rev.*, 65 (1965) 177.
15. Ramis G., Cristiani C., Forzatti, P., Busca G. On the consistency of data obtained from

- different techniques concerning the surface structure of vanadia-titania catalysts: reply to the content of I. Wachs. *J. Catal.*, 124 (1990) 574.
16. Nakamoto K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. (5th ed. Wiley New York (1997).
 17. Jehng J.M., Deo G., Weck B.M., Weckhuysen B.M., Wachs I.E. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 97 (1993) 8240.
 18. Kurtz R.L., Stockbaner R., Madey T.E., Roman E., Segovia, J.L. Synchrotron radiation studies of H₂O adsorption on TiO₂ (110). *Surf. Sci.*, 218 (1989) 178-200.
 19. Hu H., Wachs I. E. Surface structures of supported molybdenum oxide catalysts: characterization by Raman and Mo L₃-edge Xanes. *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 10897-10910.
 20. Weckhuysen B.M., Jehng J.M., Wachs I. E., In situ Raman spectroscopy of supported transition metal oxides catalysts ¹⁸O₂-¹⁶O₂ isotopic labeling studies. *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 7382-7387.
 21. Freund H. J., Pacchioni G., Oxide ultra-thin films on metals: new materials for the design on supported metal catalysts. *Chem.Soc.Rev.* 37 (2008) 2224.
 22. Freund H.J. Clusters and islands on oxides from catalysis via electronics and magnetism to optics. *Surf. Sci.* 500 (2002) 271-299.
 23. Campbell C.T., Transition Metal Oxides: Extrathermodynamic stability on thin films, *Phys. Rev. Lett.*, 96 (2006) 66106.
 24. Libuda J., Freund H. J. Molecular beam experiments on model catalysts, *Surf. Sci. Rep.*, 57 (2005) 157.
 25. Tauster S.J. Strong metal-support interactions, *Acc. Chem Res.*, 20 (1987) 389.
 26. Bowker M., Stone P., Morrall P., Smith R., Bennett R., et al. Model catalyst study of the strong metal-support interaction: surface structure identified by STM on Pd nanoparticle on TiO₂ (110). *J. Catal.*, 234 (2005), 172.
 27. Bowker M., Catalysis resolved using scanning tunneling, *Chem. Soc. Rev.*, 36 (2007) 1656.
 28. Barcaro G., Agnoli S., Sedona F., Rizzi G.A., Fortunelli A., Moruzzi G. Structure of reduced ultrathin TiO_x polar films on Pt (111). *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 5721-29.
 29. Qin Z-H, Lewandowski M., Sun Y-N, Shaikhutdinov S., Freund H-J. Encapsulation of Pt nanoparticles as a result of strong metal-support interaction with Fe₃O₄ (111). *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 10209-10213.

30. Qin Z-H., Lewandowski M., Sun Y-N., Shaikhutdinov S., Freund H-J., Morphology and CO adsorption on platinum supported on thin $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ films, *J. Phys. Condens. Matter*, 21 (2009) 134019.
31. Weiss W, Ranke W., Surface chemistry and catalysis on well defined epitaxial non-oxides layers, *Prog. Surf. Sci.*, 70 (2002) 1.
32. Sun Y-N, Qin Z-H, Lewandowski M, Carrasco E, Sterrer M, et al. Monolayer iron oxide film on platinum promotes low temperature CO oxidation. *J. Catal.*, 266 (2009) 359-368.
33. Song X. y Sayari A. Sulfated zirconia based strong solid-acid catalysts: recent progress. *Catal. Rev. Eng. Sci.*, 38 (1996) 329.
34. Baron M., Abbott H., Bondarchuk O., Stacchiola D., Uhl A., Shaikhutdinov S., Han Freund H.-J., Popa C., Ganduglia-Pirovano M.V., Sauer J., Resolving the atomic structure of vanadia monolayer catalysts: monomers, trimers and oligomers on ceria. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48 (2009) 8006 –8009.
35. Doornkamp C. y Ponec V. The universal character of the Mars and Van Krevelen mechanism. *J. Mol. Catalysis A: Chemical*, 162 (2000) 19-32.
36. Drasselli R.K. Genesis of site isolation and phase cooperation in propane ammoxidation on rutile-type vanadia catalysts. *Top Catalysis*, 15 (2001) 93-101.
37. Grzybowska-Swierosz B. Vanadia-Titania catalysts for oxidation of o-xylene and other hydrocarbons. *Appl. Catal. A: Gen.*, 57 (1997) 263.
38. Bielawski A. y Haber J., Oxygen in Catalysis on Transition Metal Oxides. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 19 (1979) 1.
39. Martín N. y Viniegra M., Determinación de la acidez en catalizadores sólidos. *ContactoS*, 83 (2011) 57.
40. Shannon R.D. y Prewitt C.T. Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Crystallogr.*, B25 (1969) 925.

¿Cómo afecta el carbonato de calcio a la producción de petróleo?

Gandhi Reyes Osorio Celestino^{*,} Laura Fernanda Fabela Soto^{*,} Erick Jair Gordillo Guillén^{*,} Diego Solís Ibarra^{§,} A. Paulina Gómora Figueroa^{**}

^{*}Departamento de Ingeniería Petrolera, Facultad de Ingeniería, UNAM

[§]Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

g.reyes007@hotmail.com, ferz190792@gmail.com,
erick.ja.go.117@gmail.com, diego.solis@unam.mx,
p.gomora@unam.mx

Resumen

En este trabajo se presenta el análisis teórico-experimental de la formación y estabilidad de incrustaciones de carbonato de calcio empleando muestras de agua bajo diferentes condiciones. Las pruebas experimentales incluyen el estado estático, así como el estado dinámico, donde se evaluó la formación, inhibición y remoción de incrustaciones de carbonato de calcio. Los resultados obtenidos pueden ser aplicados para el entendimiento, manejo y prevención de las incrustaciones durante la producción de hidrocarburos.

Introducción

En la industria petrolera existen diferentes problemáticas asociadas a la producción de hidrocarburos. La toma y análisis de muestras de

los fluidos producidos, principalmente toma de muestras de agua, puede aportar información valiosa para entender y tratar estos problemas.

Una gran cantidad de yacimientos en México se caracterizan por estar constituidos de carbonatos de calcio (calizas), así como carbonatos de calcio y magnesio (dolomitas), lo que implica que el agua asociada a estos campos produzca la formación potencial de incrustaciones de carbonatos (CaCO_3). Las incrustaciones son sólidos cristalinos que se adhieren a las paredes de las tuberías, las cuales están constituidas por sales presentes en el agua producida. Estas incrustaciones pueden disminuir o interrumpir la producción de hidrocarburos. Por lo tanto, es esencial realizar estudios que permitan comprender la formación y estabilidad de las incrustaciones con la finalidad de controlar y prevenir su formación en los campos petroleros.^{i,ii,iii}

El CaCO_3 puede presentarse en tres diferentes fases, éstas son: la Calcita ($\beta\text{-CaCO}_3$), la Vaterita ($\mu\text{-CaCO}_3$) y la Aragonita ($\lambda\text{-CaCO}_3$). Siendo la Calcita termodinámicamente más estable que las otras fases.^{iv,v} De hecho, en la industria petrolera se ha reportado a la Calcita como la incrustación predominante en instalaciones y tuberías.^{vi}

El agua asociada a yacimientos contiene sólidos y sales disueltas que se encuentran en equilibrio a condiciones de yacimiento, es decir, no presentan cambios. Sin embargo, durante la producción de hidrocarburos se dan alteraciones significativas en la presión, la temperatura y la composición de los fluidos producidos. Lo anterior puede resultar en la modificación del producto de solubilidad^{vii} de las diferentes sales presentes en el agua, formando precipitados que posteriormente se incrusten en tuberías. El producto de la solubilidad de una sal puede ser alterado por varias razones: 1) por evaporación de agua, 2) cambios en pH (dominados por el cambio en la presión parcial del CO_2 y H_2S), presión y temperatura, o bien, 3) por la introducción de iones adicionales en la solución.^{i,v,viii}

Sección experimental

La solubilidad del carbonato de calcio depende fuertemente de la cantidad de CO_2 disuelto en el agua, esto es, incrementa con el aumento de la presión parcial de CO_2 disuelto en el agua (pH bajo) y disminuye al incrementar la temperatura, por lo que en cualquier punto del sistema donde se presente una caída de presión, el pH se verá afectado, generando un incremento en la tendencia para formar incrustaciones.^{ix} A su vez, la solubilidad de las incrustaciones de calcio se ve afectada por la concentración de otras sales presentes; esto es, a mayor salinidad, aumenta la solubilidad de las incrustaciones de CaCO_3 .^x



Esquema 1: Precipitación del carbonato de calcio. Cuando un equilibrio es alterado este se desplazará en la dirección de reactivos o de productos hasta alcanzar nuevamente el equilibrio (principio de Le Châtelier).

Este trabajo estudia la tendencia incrustante de CaCO_3 en agua con características semejantes a las presentes en campos petroleros y realiza un análisis de la formación, inhibición y remoción de dichas incrustaciones en acero. Finalmente, se realizó el análisis sobre la formación de las diversas fases de carbonato de calcio así como la interacción del carbonato de calcio con CO_2 en medio acuoso utilizando el software PHREEQC.^{xi}

Las materias primas utilizadas se adquirieron de Tecsiquim, Conquimex y Reaquimex. Se empleó gas CO_2 grado industrial de la marca INFRA. Los circuitos empleados tienen dimensiones de: tres tramos de 25 cm, uno de 15 cm y uno de 8 cm de longitud; la tubería es de acrílico con diámetro interno y externo de 0.3 y 0.635 cm, respectivamente. La bomba utilizada tiene una capacidad de 3.83 L/min. Los testigos utilizados para el circuito son de acero inoxidable marca Hillman con código 829218. El pH se determinó con los equipos HANNA Piccolo HI1290 (experimentos estáticos) y HANNA HI991301 (experimentos dinámicos).

A. Formación de carbonato de calcio (CaCO_3)

1. Experimentos en estado estático. Se prepararon 200 mL de cada solución (ver la tabla) las cuales fueron mezcladas entre sí. La disolución resultante se puso en agitación y calentamiento por 2 horas. A continuación, se muestran las condiciones empleadas para los dos experimentos realizados.

	Experimento	Masa (g)	Salinidad de la solución (ppm _{NaCl})	Temperatura (°C)
CaCl₂	I	0.68	0	25 – 90
	II	0.68	136 000	25 – 90
NaHCO₃	I	0.65	0	25 – 90
	II	0.65	136 000	25 – 90

2. Experimentos en estado dinámico. Se realizaron dos experimentos empleando un circuito de pruebas como el mostrado en la Figura 1. En ambos casos se utilizaron testigos en los codos de la tubería (color café). En la *Prueba 1* se circuló agua a lo largo del circuito con ayuda de la bomba, se esperó a que el sistema alcanzará una

temperatura de 65 °C y posteriormente se agregó CaCO₃. El sistema se dejó en circulación continua por 20 horas a esta temperatura. Pasado este tiempo se suspendió el calentamiento y el sistema se circuló 50 horas más a temperatura ambiente. La *Prueba 2* se realizó de manera similar a la Prueba 1, con la única diferencia de que se circuló una salmuera (136 000 ppm_{NaCl}) en lugar de agua. La prueba también duró 70 horas en total. Cabe mencionar que se empleó una temperatura menor en las pruebas del circuito debido a que, por arriba de esta temperatura, el agua empezaba a evaporarse y el vapor generado afectaba el funcionamiento de la bomba.

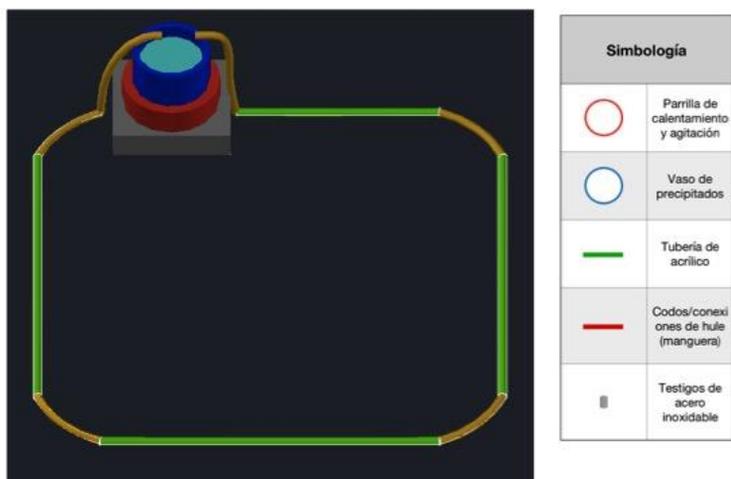


Figura 1: Modelo de circuito de pruebas para la evaluación de la formación de incrustaciones de carbonato de calcio bajo condiciones dinámicas.

B. Inhibición de la formación de carbonato de calcio

1. Experimentos en estado estático.

Se prepararon 200 mL de las soluciones de la tabla siguiente. Después se agregó HCl concentrado (0.1 g) a la disolución de CaCl₂. Se tomó la lectura del pH y se calentó a 90 °C. Posteriormente se mezclaron las disoluciones de CaCl₂ y NaHCO₃; la mezcla resultante se agitó y se continuó con el calentamiento hasta 90 °C por 3 horas. Finalmente, la mezcla se filtró y se cuantificó la cantidad de CaCO₃. La tabla siguiente muestra las condiciones empleadas para los experimentos en estado estático (con y sin salmuera) en presencia de ácido clorhídrico. Este procedimiento se repitió para el ácido ascórbico y el ácido acético.

	Disolución	pH	Masa (g)	Salinidad de la solución (ppm _{NaCl})	Temperatura (°C)
CaCl₂ + HCl	I'	3.4	0.68	0	25 – 90
	II'	2.8	0.68	136 000	25 – 90
NaHCO₃	I'		0.65	0	25 – 90
	II'		0.65	136 000	25 – 90

2. Experimentos en estado dinámico. Una vez que se evaluó el circuito de pruebas para la formación de incrustaciones por carbonato de calcio se procedió con la remoción de éstas empleando ácido clorhídrico, acético y ascórbico. Se realizó una prueba por cada ácido a una temperatura de 65 °C. La duración de cada prueba fue de 24 h.

Resultados y discusión

A. Formación de carbonato de calcio

Los experimentos estáticos mostraron que la salinidad del medio impacta fuertemente en la formación de CaCO₃. En el caso del experimento I,

donde no hay cloruro de sodio (NaCl) en el medio de reacción, el rendimiento de precipitación es de 58.7%; mientras que en el caso de II, el cual se realizó con NaCl (136 000 ppm), el rendimiento es de 29.4%. La Figura 2 muestra la formación del carbonato de calcio con respecto a la temperatura en ausencia de NaCl.

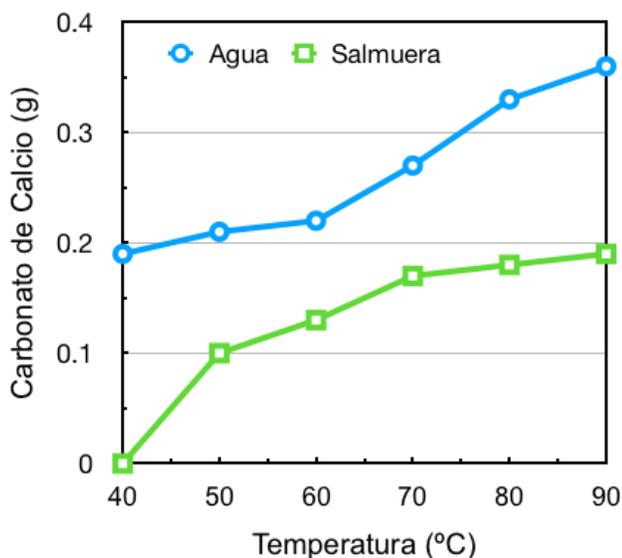


Figura 2: Precipitación de carbonato de calcio (CaCO_3) en ausencia y presencia de NaCl.

Los sólidos resultantes de ambos experimentos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X de polvos, confirmándose la formación de CaCO_3 . Adicionalmente se observó la formación de dos fases cristalinas del CaCO_3 , la Calcita y la Aragonita, ésta última fase en mucha menor concentración. La figura 3 muestra los resultados obtenidos para los experimentos I (salinidad = 0 ppm) y II (salinidad = 136 000 ppm), y su comparación con las fases puras. Lo anterior confirma lo reportado en la literatura, esto es, la Calcita es la fase más estable termodinámicamente de las fases del CaCO_3 .

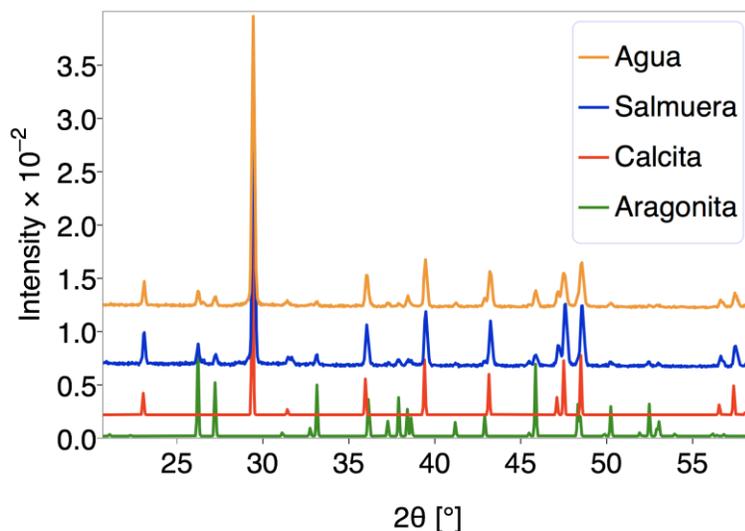


Figura 3: Difracción de rayos X de polvos para experimentos 1 (amarillo) y 2 (azul) en estado estático y su comparación con las fases Calcita (rojo) y Aragonita (verde).

Por otra parte, durante los experimentos en estado dinámico, se agregó directamente carbonato de calcio al agua y se dejó circulando a las condiciones mencionadas en la sección experimental. Cabe mencionar que los sitios críticos donde se acumula mayor cantidad de incrustaciones son en los codos, cambios de pendiente de tubería y en la entrada y salida de la bomba. Una vez pasadas las 70 h de circulación los testigos colocados en los codos del circuito fueron removidos y se observaron bajo microscopio óptico. En la figura 4 se muestran algunas imágenes con formación de incrustaciones de carbonatos sobre los testigos utilizados en el circuito.

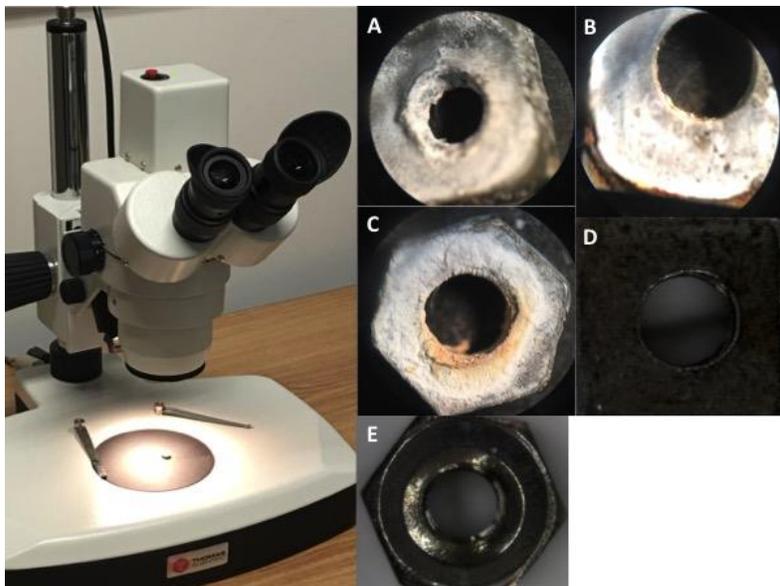


Figura 4: Fotografías de testigos con microscopio óptico tras 72 horas de circulación en circuito de pruebas. A, B y C son testigos con crecimiento de carbonato de calcio. B y C mostraron signos de corrosión. D y E son los testigos limpios, previo a su uso en circuitos.

B. Inhibición y remoción de carbonato de calcio

Debido a que la formación de incrustaciones es un problema común en la industria petrolera y puede provocar pérdidas significativas en la producción de hidrocarburos, es una práctica común el uso de métodos para controlar (e incluso prevenir) este problema, para lo cual es esencial tomar muestras de fluidos de pozos y caracterizarlos para determinar qué método es más conveniente aplicar. Los métodos empleados para controlar e inhibir problemas que afecten la producción de petróleo pueden ser de tipo térmico, químico o mecánico. Específicamente el método químico es el que tiene mayor aplicación, debido a que es de fácil aplicación, no se requiere detener la producción

y es más económico. De manera general, estos métodos implican una reacción ácido-base, de complejación o ambas.

Por lo tanto, se llevó a cabo la comparación entre varios ácidos para evaluar la inhibición de la incrustación de carbonato de calcio. Uno de los ácidos más utilizados en actividades petroleras es el ácido clorhídrico, sin embargo, este representa un riesgo considerable para las instalaciones debido a la corrosión generada por el mismo. Es por esto que seleccionamos dos ácidos orgánicos, con menor constante de acidez, y los comparamos en su efectividad con la del HCl para inhibir la formación de CaCO_3 (ver figura 5).

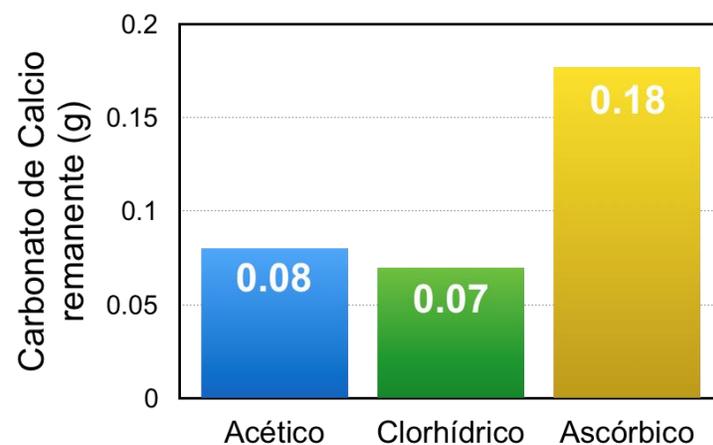


Figura 5: Comparación entre ácidos para conocer la capacidad de inhibición de la formación de carbonato de calcio.

También (a condiciones dinámicas) se evaluó la capacidad de los diferentes ácidos para remover incrustaciones de carbonatos de calcio del circuito de pruebas con base en los resultados de inhibición de formación de CaCO_3 . De las pruebas realizadas con ácido clorhídrico (HCl), acético (CH_3COOH) y ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), el HCl fue el ácido con mejor desempeño para la remoción de carbonatos.

Mientras que el ácido acético es el que mostró peores resultados (promoviendo la formación de cristales de carbonato de calcio en el interior de la bomba). En la figura 6 se presentan algunas imágenes de los experimentos para los ácidos empleados.

Circuito	Ácido	Cantidad (mol)	pH _{antes}	pH _{e/ácido}	pH _{final}
Temperatura = 65 °C; tiempo = 20 h; Salinidad = 100 000 ppm					
1	HCl	0.512	7.75	4.93	6.34
2	CH ₃ COOH	0.377	7.79	5.48	5.25
3	C ₆ H ₈ O ₆	0.009	7.77	5.05	7.01
Temperatura = 22 °C; tiempo = 20 h; Salinidad = 100 000 ppm					
1	HCl	0.512	7.26	5.55	6.86
2	CH ₃ COOH	0.377	7.27	5.61	5.00
3	C ₆ H ₈ O ₆	0.009	7.21	5.19	4.37

Tabla 2: Ejemplo de condiciones empleadas para remoción de CaCO₃. A mayor temperatura, mayor facilidad para limpiar el circuito; a mayor salinidad, mayor cantidad de ácido requerido para limpiar el mismo. Los valores de pH finales son muy similares.

C. Equilibrio de fases e índice de saturación de CaCO₃, PHREEQC

PHREEQC es un programa escrito en lenguaje de programación C++ diseñado para simular procesos geoquímicos en medio acuoso, tales como: cálculos de especiación, índice de saturación, equilibrios de intercambio iónico, mezcla de soluciones a diferentes condiciones de presión y temperatura, entre otros.

En esta sección se emplearon los datos de las salmueras utilizadas en los experimentos de la sección A para calcular el equilibrio de fases Calcita y Aragonita. El primer experimento se realizó tomando datos de condiciones dinámicas y en ausencia de CO₂, a un pH de 8.09, con un intervalo de temperatura de 25 hasta 100 °C y salinidad 136 000 ppm.

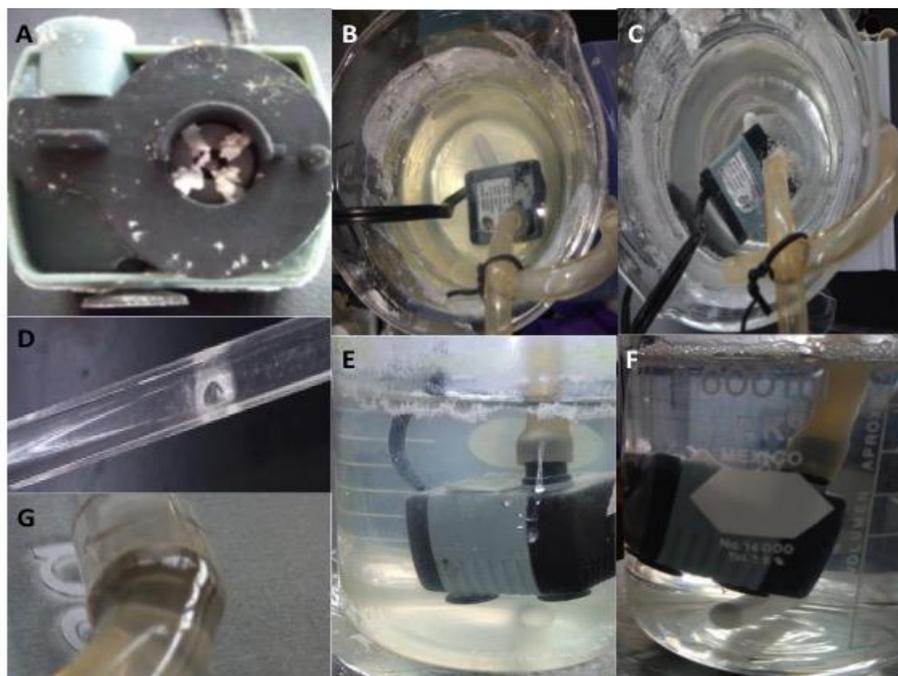


Figura 6: Comparación entre ácidos. (A) Cristales de carbonato de calcio al interior de la bomba en la prueba con ácido acético. (B y E) Prueba con ácido ascórbico. (C y F) Prueba con ácido clorhídrico. (D y G) Tubería y testigo en presencia de ácido acético.

Los índices de saturación de los minerales o sales se obtienen a través de la relación del producto de actividad (Q) y la constante de equilibrio (K). Un mineral bajosaturado, o índice de saturación negativo, no forma precipitados. Mientras que un mineral sobresaturado o con índice positivo, se forma y precipita del medio. Finalmente, un mineral en el equilibrio tiene un índice de saturación de cero y está en equilibrio con el medio.^{xii}

$$SI_i = \log Q_i - \log K_i = \log(Q_i/K_i)$$

Los resultados de esta prueba arrojaron que la fase en equilibrio es la Calcita ($\beta\text{-CaCO}_3$) y que no hay formación de Aragonita ($\lambda\text{-CaCO}_3$). Ver figura 7.

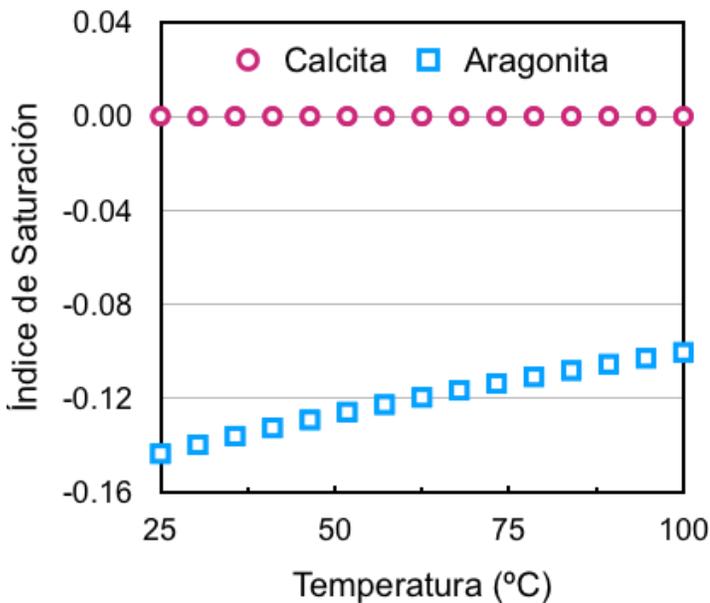


Figura 7: Índice de saturación para las fases Calcita y Aragonita con respecto a la temperatura.

Adicionalmente se tomaron datos de las condiciones dinámicas y en presencia de CO_2 (3.52 mol) a un pH de 3, densidad de 1.11 g/cm^3 , un intervalo de temperatura de 25 hasta $100 \text{ }^\circ\text{C}$, alcalinidad de 2 697 ppm y salinidad 136 000 ppm. Este experimento mostró que con la presencia de

CO_2 disuelto en el agua el pH es de 3, lo cual promueve la presencia de iones calcio “libres” en la disolución (0.04 mol/L) y no hay precipitación de CaCO_3 en el medio. Por otra parte, y para las condiciones del experimento, el programa indica que entre 50 y $80 \text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente el CO_2 se libera y el pH de la solución se eleva hasta 8, precipitando CaCO_3 (0 mol/L). En la figura 8 se muestra el comportamiento del calcio a diferente pH (disolución de CO_2).

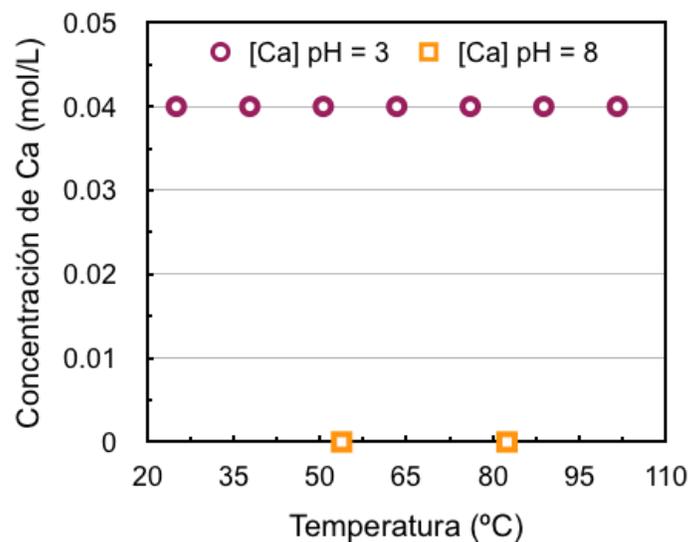


Figura 8: Comportamiento del calcio (Ca), en función de la temperatura y el pH (concentración de CO_2 en el agua).

Conclusiones

Este trabajo muestra que la formación de incrustaciones de carbonato de calcio depende fuertemente del pH, es decir, de la concentración de CO_2 disuelto en el medio, así como de otros sólidos disueltos presentes en el agua (p. ej. NaCl). El uso de muestras de agua de campos petroleros provenientes de yacimientos carbonatados, así como el uso de diferentes condiciones de presión, mejorarían considerablemente el estudio

de esta problemática. Debido a que en este trabajo los resultados obtenidos con PHREEQC coinciden con los resultados experimentales obtenidos, se estudia la manera de emplear este software para estimar el comportamiento de las salmueras a presiones elevadas y continuar con el estudio de la formación de incrustaciones.

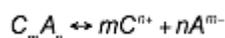
La opción más sencilla y económica para tratar la formación de incrustaciones es el empleo de ácidos, sin embargo, es necesario tener precaución con este método ya que un exceso o mal manejo del mismo puede ocasionar otros problemas en las instalaciones, tales como la corrosión. Por lo tanto, el uso de un ácido orgánico puede representar una opción viable y menos agresiva a las instalaciones. Es importante señalar que las condiciones que presentan las salmueras empleadas en este trabajo presentan propiedades altamente corrosivas, por lo que actualmente se realiza la evaluación de otros ácidos orgánicos en circuitos de prueba, así como el estudio de la velocidad de corrosión en diferentes tipos de tubería para complementar este estudio.

Agradecimientos

Se agradece al proyecto PAPIIT TA100917 por el financiamiento otorgado. También se agradece a Adriana Tejeda por el apoyo otorgado.

Referencias

- i. Binmerdhah, A. B. *The study of scale formation in oil reservoir during water injection at high-barium and high-salinity water. Journal of Dispersion Science and Technology* **35**, 1502–1510 (2007).
- ii. Merdhah, A. B. B. & Yassin, A. Z. M. Scale Formation Due to Water Injection in Malaysian Sandstone Cores. *American Journal of Applied Sciences* **6**, 1531–1538 (2009).
- iii. Merdhah, A. & Yassin, A. *Study of scale formation in oil reservoir during water injection—a review. Marine Science & Technology Seminar* (2007).
- iv. Morales, M. B. *Efecto del campo magnético sobre la formación de incrustación en sistemas de conducción de agua.* (2015).
- v. Dobersek, D. & Goricanec, D. An experimentally evaluated magnetic device's efficiency for water-scale reduction on electric heaters. *Energy* **77**, 271–278 (2014).
- vi. (a) Liu, X., Li, J, Zhu, Q., Feng, J., Li, Y. Sun, J. The analysis and prediction of scale accumulation for water-injection pipelines in the Daqing Oilfield, *J. of Pet. Sci. and Eng.* **66**, 161–164 (2009). (b) Pei, G., Wang, C., Liu, L. Experimental Study on the Cause of Inorganic Scale Formation in the Water Injection Pipeline of Tarim Oilfield. *J. of Chemistry*, **619834**, (2014)
- vii. El producto de solubilidad es, para un compuesto iónico, el producto de las concentraciones al equilibrio de los iones constituyentes elevados a la potencia del coeficiente estequiométrico en la ecuación de equilibrio:



Esto es, si existe una concentración apreciable de algún ion en una disolución saturada, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, dando lugar a la precipitación

del sólido iónico. Por el contrario, si la concentración de los iones es pequeña, el equilibrio se desplaza hacia la derecha y el sólido se disuelve o no precipita.

- viii. Rodríguez, L. S., Fagundo, J. R., González, P. & Suárez, M. Análisis químico y calidad de las aguas minerales. in 1–8 (2013).
- ix. (a) Zhang, Y., Shaw, H., Farquhar, R. & Dawe, R. The kinetics of carbonate scaling—application for the prediction of downhole carbonate scaling. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **29**, 85–95 (2001). (b) Vetter, O. J., Farone, W. A., Veith, E. & Lankford, S. Calcium carbonate scale considerations: A practical approach. *Proceedings of SPE Production Technology Symposium* (1987).
- x. (a) Alimi, F., Tlili, M. M., Amor, M. B., Maurin, G. & Gabrielli, C. Effect of magnetic water treatment on calcium carbonate precipitation: Influence of the pipe material. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **48**, 1327–1332 (2009). (b) Zarga, Y., Ben Boubaker, H., Ghaffour, N. & Elfil, H. Study of calcium carbonate and sulfate co-precipitation. *Chemical Engineering Science* **96**, 33–41 (2013).
- xi. Charlton, S. R. & Parkhurst, D. L. Modules based on the geochemical model PHREEQC for use in scripting and programming languages. *Computers & Geosciences* **37**, 1653–1663 (2011).
- xii. Barragán, R. M. Equilibrio químico y grado de saturación de minerales en aguas de pozos petroleros del Activo Luna, Tabasco, México. *Ingeniería Hidráulica en México*, Vol. XVI, **3**, 113–125 (2001).



Fotografía artística

cafg@iim.unam.mx

César Augusto Fernández Gijón estudió la carrera de Ingeniería Química en la Facultad de Química de la UNAM, obteniendo el grado con una tesis que aborda el reciclaje de PET. Posteriormente realizó la maestría y el doctorado en Ciencias Químicas en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, trabajando en la síntesis y caracterización de polímeros. Actualmente realiza estudios postdoctorales en el departamento de Química Inorgánica y Nuclear de la Facultad de Química, desarrollando materiales multifuncionales de base molecular. Se desempeña como profesor de la asignatura de Química Orgánica en esta misma facultad.

Su primera cámara fotográfica profesional la adquirió gracias al apoyo económico de la beca que le fue otorgada en el posgrado, recién ingresando a la maestría, y desde entonces se ha dedicado a la fotografía deportiva. Dos de sus fotografías han aparecido en la portada de la gaceta de la UNAM y su trabajo ha sido reconocido en los créditos de la obra teatral “CaZamiento a la fuerza” de la compañía Pique, Repique y Capote. Su trabajo artístico como fotógrafo puede apreciarse en el nuevo álbum “Quasimodo” de la agrupación musical Desconecte y en una exposición fotográfica deportiva de la Facultad de Ciencias.



Alquimistas

