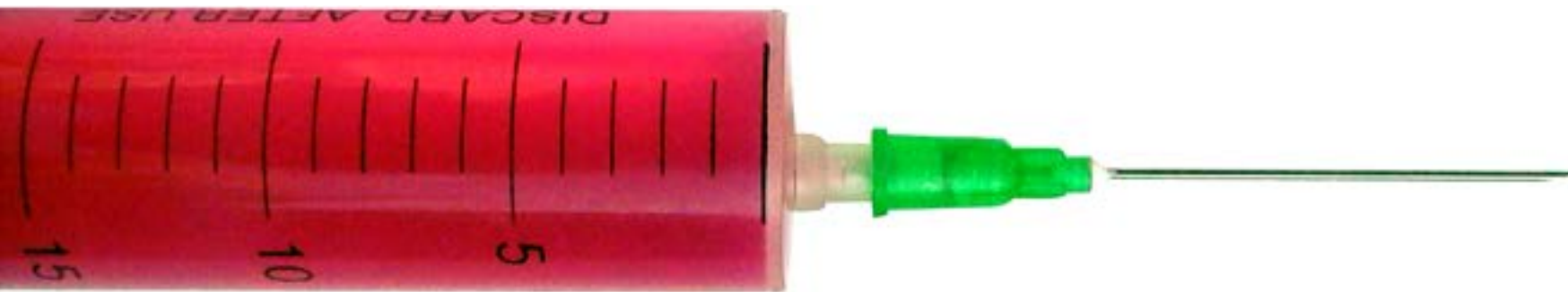


MA

Materiales Avanzados





¿Sabías que el colesterol modifica el comportamiento reológico y que la reología es la ciencia que estudia la relación entre el esfuerzo y la deformación de los materiales? El estudio reológico de la sangre se denomina hemorreología.

Nueva época, año 1, número 1, junio de 2015, revista fundada en 2003



MATERIALES AVANZADOS

En portada...



Las nanopartículas en zeolitas y otras matrices nanoporosas

Directorio



Universidad Nacional Autónoma de México

Dr. José Narro Robles

Rector

Dr. Eduardo Bárzana García

Secretario General

Dr. Carlos Arámburo de la Hoz

Coordinador de la Investigación Científica



Instituto de Investigaciones en Materiales

Ana María Martínez Vázquez

Directora del Instituto de Investigaciones en Materiales

Enrique Lima Muñoz

Editor Responsable

COMITÉ EDITORIAL

Patricia Guadarrama Acosta

Francisco Morales Leal

Estrella Ramos Peña

Ernesto Rivera García

Gabriel Torres Villaseñor

PRODUCCIÓN

Editorial Terracota, S.A. de C.V.

Edición: Pilar Tapia

Editor Científico: Antonio Reina Tapia

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



Presentación

6

Reconocimientos a Carmen Pijoan
y Joaquín Pérez Pariente

7

Nanopigmentos cerámicos preparados
por la ruta de sol-gel vía hidrólisis controlada

9

Técnicas de temperatura programada para
la caracterización de catalizadores sólidos

16

La reología aplicada en sistemas biológicos
con diferentes niveles de colesterol

26

Las nanopartículas en zeolitas y otras matrices nanoporosas

35

Actividad antirradical de pigmentos omocromos

46

Materiales multiferróicos: una nueva alternativa
para la conversión de energías

52

Grandes diferencias experimentales explicadas
por pequeñas diferencias computacionales

62

Linus Carl Pauling

69

Noticias

72





Materiales Avanzados, Publicaciones UNAM, es una publicación semestral del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Editor Responsable: Enrique Lima Muñoz. 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.

Presentación

Materiales Avanzados es una revista universitaria de carácter científico, con arbitraje, de periodicidad semestral, enfocada en la difusión de artículos que contribuyen a la comprensión de la ciencia y la ingeniería de materiales.

Esta publicación, en su número 24 (tercero en su época electrónica) ofrece textos sobre tópicos muy diferentes entre sí en el campo de los materiales, que estamos seguros serán de interés para un grupo amplio de lectores.

La habitual sección de biografías, que escribe Estrella Ramos, presenta a Linus Pauling. También se difunden las noticias que el Comité Editorial selecciona y esta vez, en lugar de la reseña de un libro, queremos compartir buenas noticias sobre Carmen Pijoan y Joaquín Pérez Pariente, colaboradores, lectores y amigos de esta revista.

Por lo que se refiere a los artículos, Guillermo Herrera, del Centro de Investigación en Materiales Avanzados (Cimav), escribe sobre pigmentos cerámicos; Nancy Martín y Margarita Viniegra (UAMI), acerca de las técnicas térmicas para la caracterización de catalizadores; se incluye un texto

sobre reología, escrito en colaboración por varios autores de la UNAM y el Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas (Ciatec), de León, Guanajuato, por último, el artículo sobre nanopartículas metálicas soportadas en materiales porosos es resultado de la colaboración de investigadores de la BUAP y del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM.

Además, en este número aparecen los artículos de los estudiantes que fueron premiados en el segundo simposio de estudiantes de nuestro Instituto, a quienes felicitamos. Así, presentamos un texto sobre actividad antirradical de pigmentos omocromos de Yanet Romero Nava, otro acerca de los materiales multiferróicos de Ulises Acevedo y uno más de Miguel Reina, que describe una aproximación teórica para explicar variaciones experimentales en la inhibición de radicales oxidantes.

Materiales Avanzados es el resultado de la participación de todos los miembros del Comité Editorial y, por supuesto, de los autores que contribuyen con sus trabajos. Los invitamos a ustedes, estimados lectores, a disfrutar de este número especial de nuestra revista.

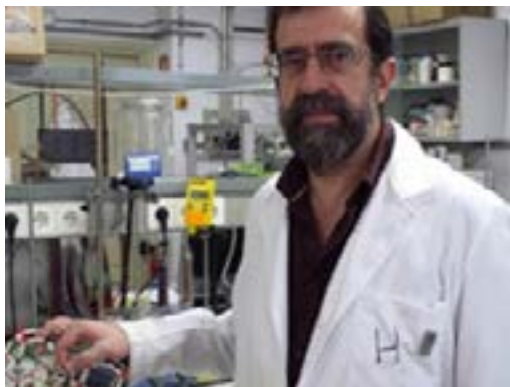


Reconocimientos a Carmen Pijoan y Joaquín Pérez Pariente

P. Bosch Giral

Siempre festejaremos con gusto que se reconozca la labor de los colaboradores y de los amigos de nuestra revista. En esta ocasión, son los éxitos de Carmen Pijoan y de Joaquín Pérez Pariente los que nos salpican. A Carmen Pijoan, el Instituto Nacional de Antropología e Historia (INAH) la ha nombrado investigadora emérita, y Joaquín Pérez Pariente es, desde noviembre de 2014, Doctor Honoris Causa de la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM). ¡Felicidades a ambos! Estaría fuera de lugar explicar aquí quiénes son Carmen y Joaquín y por qué se les honra, lo sabemos todos.

Lo que sí vale la pena resaltar es la casualidad de que tanto Carmen Pijoan como Joaquín Pérez Pariente, entre otros temas, se han interesado por unir la historia con la ciencia y viceversa. Carmen Pijoan, especializada en los sacrificios humanos, ha sabido construir puentes que relacionan la antropología física con la ciencia de materiales; en efecto, ha conseguido explicar en términos microscópicos los cambios de los huesos con la temperatura de tratamiento, trátense de hervidos, asados o calcinados. Así, ha logrado entender los fenómenos tafonómicos y la gran diversidad de colores observados en los huesos arqueológicos. Son materiales que, de un modo u otro, revelan las costumbres funerarias de los mundos prehispánicos. Como ejemplo de su dedicación citaremos su más reciente trabajo, aún en prensa, en la revista *Archaeometry*, cuyos resultados se obtuvieron en gran parte en el IIM-UNAM: "SAVORY RECIPES AND THE COLOR OF THE TLATELCOMILA HUMAN BONES". Con técnicas físicas y químicas, utilizadas para medir el color y para establecer la estructura de los minerales de los huesos, los autores proponen un mecanismo de alteración superficial debido a la temperatura, así como a la difusión de los compuestos disueltos en el caldo de cocción.



Por su lado, Joaquín Pérez Pariente, experto en los fenómenos de adsorción, recorre el camino inverso y a partir de los conceptos contemporáneos de la química explica recetas y observaciones alquímicas registradas en los libros antiguos, discute en términos actuales lo que en su momento fue asombroso, por decir

lo menos, si no es que milagroso. ¿No es la desmitificación una de las principales misiones de la ciencia? En uno de sus últimos trabajos, "Generation of Gold Nanoparticles According to Procedures Described in the Eighteenth Century", reprodujo métodos de preparación hoy olvidados para sintetizar partículas de oro de tamaño nanométrico.

Tanto Carmen Pijoan como Joaquín Pérez Pariente nos dan una lección del saber hacer del científico ilustrado, del que no desconoce o menosprecia otras disciplinas, otros conocimientos y otras metodologías, del que se abre a cualquier experiencia humana. La historia y la química, tal como las entienden ambos especialistas, no consisten en descripciones acartonadas, son disciplinas vivas y cambiantes. La química se mira en la historia que, a su vez, con su aliento la revive, son dos espejos enfrentados. Sin duda es ese dinamismo la característica que se debe fomentar en nuestros jóvenes investigadores.





Nanopigmentos cerámicos preparados por la ruta de sol-gel vía hidrólisis controlada

Guillermo Manuel Herrera Pérez, Cátedra Conacyt asignado al Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados

INTRODUCCIÓN

El grupo de investigación de la unidad en materiales cerámicos y vítreos de la Universitat de València está trabajando en el desarrollo de nanopigmentos cerámicos con estructura de tipo circón generados por la ruta de sol-gel.¹ Motivados por estar en una de las comunidades estratégicas para la industria cerámica en España, como es la valenciana (figura 1a), se pretende que en este proyecto se optimicen el tamaño y la forma de las partículas, que no se agreguen y que estén en la escala nanométrica. Estas características son importantes en los procesos industriales, como aplicaciones en la impresión por inyección de tinta, en la que se requieren partículas pigmentantes nanométricas no agregadas. Para preparar estos nanopigmentos se propone el uso de la ruta de hidrólisis controlada.²⁻⁵ En la estructura de tipo circón ($ZrSiO_4$) se propone el uso del hierro (Fe) como dopante, que tiene la función, por un lado, de generar el color rosa coral, que es uno de los más usados en la industria desde su descubrimiento en los años sesenta;⁶ por otro, se ha reportado que el Fe tiene un efecto catalizador en este tipo de estructura.⁷

LOS PIGMENTOS CERÁMICOS

En términos generales un pigmento cerámico es un material monofásico, que contiene especies químicas cromóforas y que cumple dos requerimientos básicos: es estable a altas temperaturas y es estable en medios agresivos (vidrios fundidos). El producto final, después del proceso adecuado, contiene una dispersión de

partículas coloreadas tan pequeñas (10 nm) y próximas que generan la sensación, en el ojo humano, de continuidad del color. Entre las teorías que permiten explicar el color sólo mencionaremos que la teoría del campo cristalino explica el color en compuestos iónicos, que contienen cationes de metales de transición o tierras raras con electrones desapareados. Un catión con una configuración electrónica determinada genera una serie de niveles de energía (cuantización de la energía); al incidir radiación electromagnética se produce la absorción de energía, el color lo produce la radiación no absorbida. El cálculo de los niveles de energía para un catión es complejo y depende de: 1) la valencia (estado de oxidación), 2) la simetría del entorno del ion (poliedro de coordinación) y 3) la fuerza del campo cristalino (naturaleza y fuerza del enlace).⁸

Clasificación estructural de los pigmentos cerámicos

En general los pigmentos cerámicos actuales, de fabricación industrial, se encuentran incluidos en una de las 14 clases o estructuras. Los pigmentos de cada clase se nombran indicando el color y la composición básica. La estructura espínela es la que más pigmentos incluye y cubre buena parte de la paleta de color azul, verde, marrón y negro. De igual forma, los pigmentos basados en la estructura de circón se utilizan mucho.⁹ El circón ($ZrSiO_4$) es un ortosilicato y su estructura está conformada por cadenas de tetraedros SiO_4 y dodecaedros triangulares ZrO_8 que se extienden paralelos al eje c .¹² El circón es tetragonal ($a=6.607(1)$, $c=5.952(1)$ Å) y cristaliza en el grupo espacial $I4_1/amd$, $Z=4$. Los cationes Zr^{4+} and Si^{4+} ocupan posiciones especiales con simetría $42m$. El átomo de O ocupa un sitio con simetría m : las coordenadas de los átomos de O y y z son los únicos parámetros refinables ($y = 0.066$, $z = 0.195$) véase figura 1b.¹³

El hierro-circón es uno de los tres pigmentos cerámicos basado en la estructura circón (estructura conocida como red huésped).¹⁴ Como se

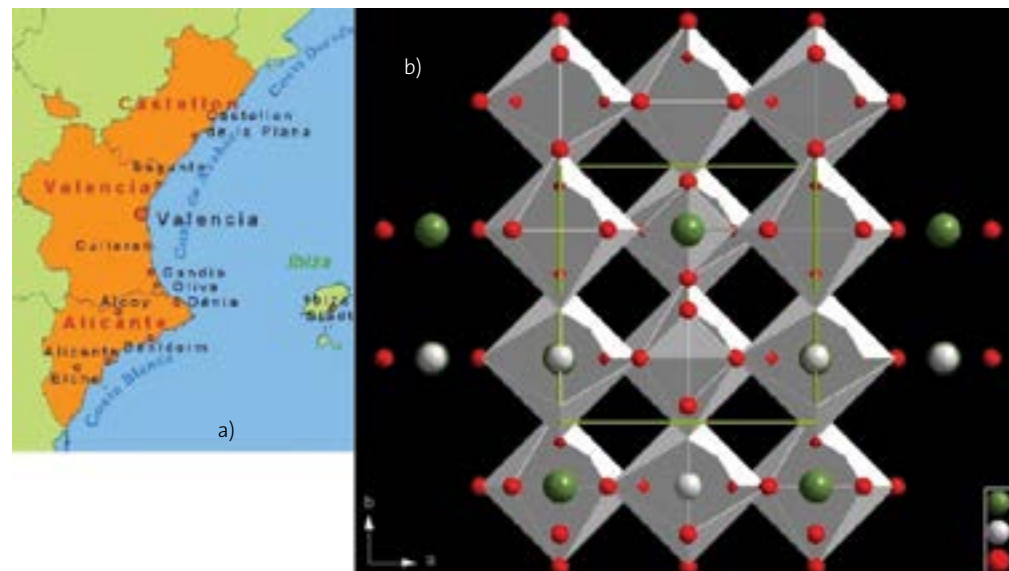


Figura 1. a) En la comunidad valenciana, en la comarca del norte, representada por Castellón, se encuentra un importante complejo industrial de cerámicos.¹⁰ b) Estructura de tipo circón obtenida con nuestros resultados de los refinamientos de los patrones de difracción y con ayuda de la paquetería Diamond Versión 3. 2i¹¹ en la dirección [001] vista a lo largo del eje c .

mencionó en la introducción, desde su descubrimiento en los años sesenta, ha sido uno de los colores rojizos más ampliamente utilizados en la industria cerámica. Sin embargo, la naturaleza de esta cerámica de pigmentación sigue siendo controvertida; por un lado, algunos autores reportan que está conformada por partículas de hematita encapsuladas en una matriz de circón;^{14,15} otros investigadores afirman que es una solución sólida formada por la entrada de cationes Fe en la estructura de circón.^{16,17} Por lo tanto, hay interés en aclarar diferentes aspectos fundamentales de estos pigmentos cerámicos, por ejemplo el límite de solubilidad del dopante, en este caso el Fe, y la distribución de los cationes Fe en la estructura de circón.

Aunque la microestructura desarrollada influye en las propiedades ópticas de estos materiales cerámicos, este no ha sido un tema de estudio

prolongado. Los parámetros, como el tamaño y la forma de las partículas que no están agregadas, son muy importantes para las aplicaciones.

Se han utilizado diferentes técnicas químicas de preparación durante la última década, sobre todo con el propósito de controlar tanto la forma como el tamaño no agregado de las partículas. Casi siempre al material precursor (amorfo) se le da un tratamiento térmico hasta obtener la fase cristalina deseada; sin embargo, algunos informes reportan la formación de la estructura circón con partículas agregadas.^{18,19}

Hace algunos años se evaluó el uso de la ruta de sol-gel para controlar la distribución del tamaño y la forma de las partículas en soluciones de circón dopado con vanadio.²⁰ Curiosamente, incluso a altas temperaturas, es decir entre 1100 °C y 1200 °C, era posible obtener casi partículas no agregadas. Estos hallazgos abren nuevas posibilidades de controlar la forma y la distribución del tamaño de las partículas finales en otros sistemas de pigmentación de cerámica a base de circón dopado con Fe y Pr.²¹

MÉTODO DE PREPARACIÓN POR LA RUTA DE SOL-GEL VÍA HIDRÓLISIS CONTROLADA

Los geles precursores con composiciones $\text{Fe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{SiO}_4$, donde $0 \leq x \leq 0.10$, se prepararon por la ruta de sol-gel vía hidrólisis controlada, a partir de alcóxidos de circonio, silicio y acetilacetonato de hierro. En la preparación de 2 g de circón dopado, inicialmente se disolvió el n-propóxido de Zr (ZnP , $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) al 70 por ciento en peso, en una mezcla de 1-propanol (n-PrOH) con acetilacetona (AcAc, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$). La función del -dicetona es disminuir las velocidades de la hidrólisis y condensación del ZnP , respectivamente. Este proceso se realiza en agitación magnética y atmósfera de N_2 .

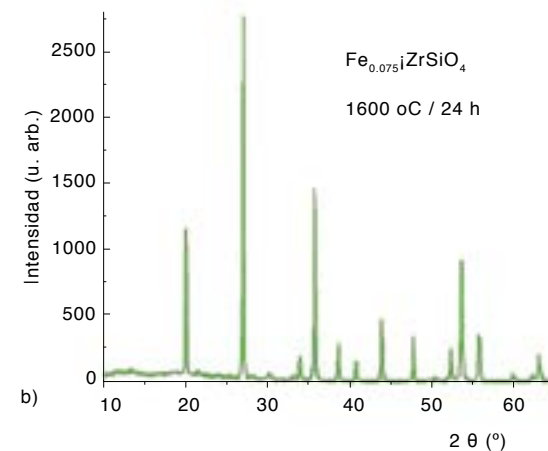
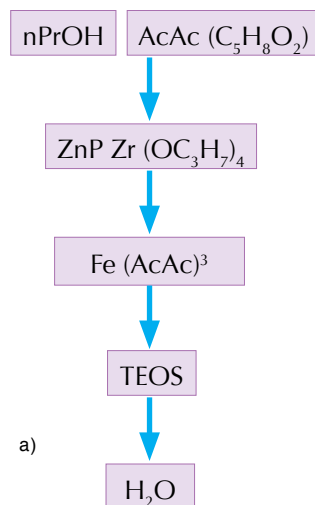


Figura 2. a) Representación esquemática de la ruta de sol-gel vía hidrólisis controlada para preparar los polvos precursores de la estructura circón dopada con Fe. b) Patrón de difracción de los rayos-X para polvos con la composición de $x = 0.075$ tratados térmicamente a 1600 °C durante 24 horas.

Para conformar el gel, a esta mezcla se le añade el acetilacetonato de hierro, $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$, $\text{FeC}^{15}\text{H}^{24}\text{O}^6$. El siguiente paso es añadir la cantidad estequiométrica del tetraetilortosilicato, TEOS, $\text{Si}(\text{OC}^2\text{H}^5)^4$ y una cantidad de H_2O destilada (figura 2). Las proporciones molares del ZnP : n-PrOH: AcAc: TEOS: H_2O destilada fueron 1:8:1:1:5.5. Los geles resultantes se guardaron en un bote de polietileno a 60 °C durante 24 horas. Luego se mantuvieron a 110 °C durante 24 h. Posteriormente los geles secos se molieron, se compactaron en forma de pastilla y se trataron térmicamente en un intervalo de temperaturas que va desde 400 °C hasta 1600 °C en un horno tubular programable.

RESULTADOS

Las muestras se caracterizaron por el análisis termogravimétrico (ATG) y el análisis térmico diferencial (ATD). Por la difracción de los rayos-X (DRX) para

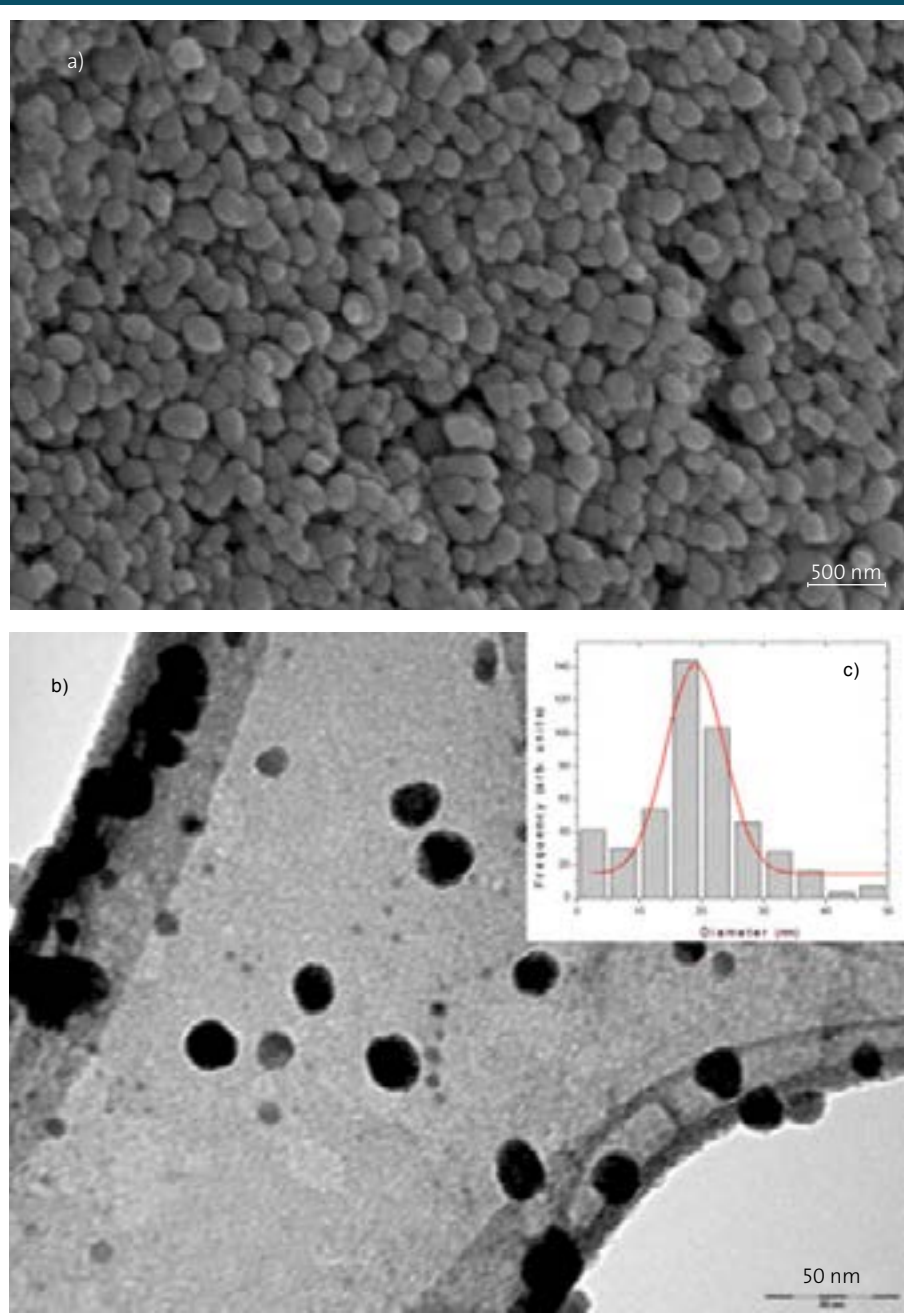


Figura 3. *a)* Micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido en la superficie de una pastilla. *b)* Micrografía obtenida por microscopía electrónica de transmisión en polvos. *c)* Histograma obtenido con el análisis de la micrografía MET.

confirmar la estructura cristalina de tipo circón (figura 3a y b). Se elucidaron los parámetros cristalo-físicos a través del refinamiento de los difractogramas con el uso del método de Rietveld, con la paquetería de Fullprof.²² En el intervalo de 400 °C a 800 °C se monitoreó la formación de la estructura tetragonal de la circona ($t\text{-Fe}_x\text{-ZrO}_2$). El resultado está de acuerdo con la ficha JCPD 17-0293. A partir de los 1000 °C se observó la formación de la estructura de tipo circón ($\text{Fe}_x\text{-ZrSiO}_4$) de acuerdo con la ficha JCPD 06-0266. La combinación de resultados y por la dispersión de energía de los rayos-X (DER) se encontró que los cationes de Fe^{3+} están distribuidos principalmente en los sitios tetraédricos reemplazando al Si^{4+} . El límite de solubilidad del Fe^{3+} en el ZrSiO_4 a 1100 °C fue en el intervalo de $x = 0.07\text{-}0.1$. En esta etapa también se monitoreó la microestructura por microscopía electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET), respectivamente. Asimismo, se obtuvieron resultados por las espectroscopias de la transformada de Fourier en el infrarrojo (FTIR) y Raman.

En la figura 3a se muestra la micrografía obtenida por MEB para la muestra de $\text{Fe}_{0.075}\text{-ZrSiO}_4$ tratada térmicamente a 1100 °C. Esta muestra fue atacada en una solución de ácido fluorhídrico (HF) para remover la fase de sílice amorfa, la cual muestra un aglomerado homogéneo con distribución de tamaño y de forma de las nanopartículas. Estos aglomerados se dispersaron por ultrasonido a 40 por ciento de potencia mantenida durante 35 minutos. En la micrografía de la figura 3b obtenida por MET se observan las nanopartículas con un tamaño aproximado de 20 nm. El análisis y el histograma para los resultados MEB y MET se realizaron con la paquetería de image J.²³ En la figura 3c se observa el histograma para una micrografía MET con una distribución centrada de los tamaños de partículas en la escala manométrica.

La estabilización de la estructura y la evolución química de los geles se determinan por la homogeneidad química alcanzada durante la

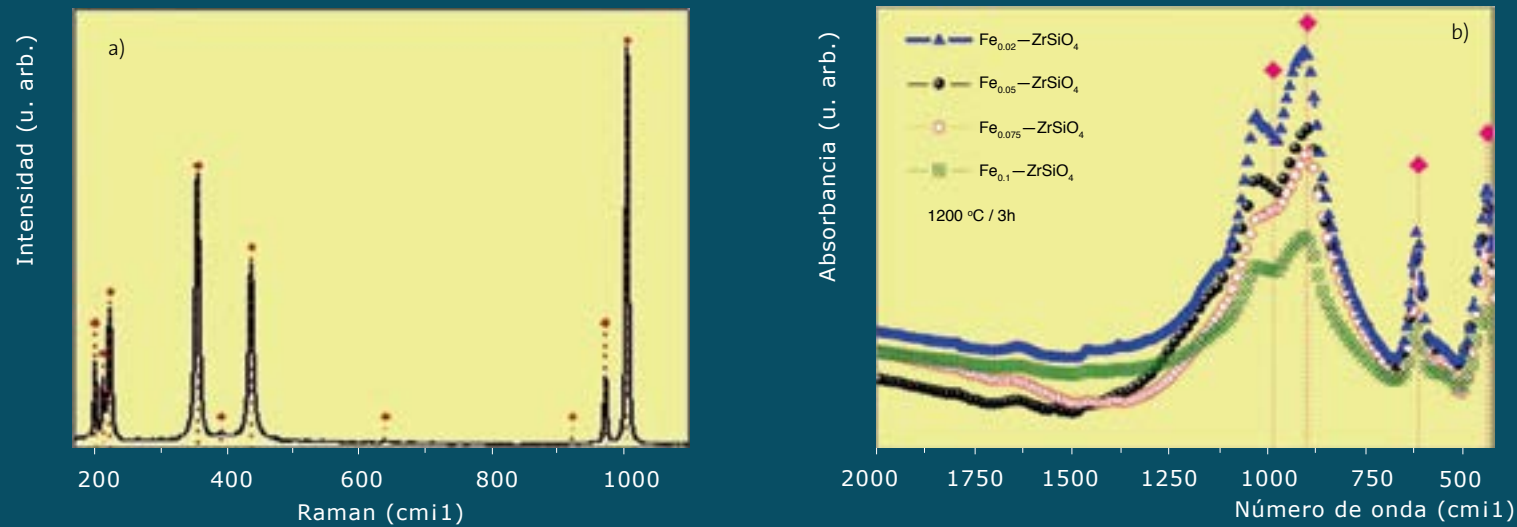


Figura 4. *a)* Espectro Raman para polvos con la composición $x = 0.075$ tratados térmicamente a $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas. *b)* Espectro FTIR para polvos con diferentes contenidos de Fe en ZrSiO_4 . Los polvos se trataron térmicamente a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante tres horas.

preparación. En la figura 4a se puede observar un espectro Raman para la muestra de $\text{Fe}_{0.075}\text{-ZrSiO}_z$ tratada térmicamente a $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas. Este resultado sustenta la interpretación de los resultados por DRX mostrados antes. El grupo espacial del ZrSiO_4 es $I4_1/amd\ Z = 4\ D_{4h}^{19}$. No, 141^{24} y partir de las consideraciones de la teoría de grupos hay 12 modos activos Raman y son $(2A_{1g} + 4B_{1g} + B_{2g} + 5E_g)^{25-28}$. De acuerdo con J.H. Nicola y H.N. Rutt²⁵ y P. Dawson y sus colaboradores,²⁹ las bandas Raman más intensas del circón están en el intervalo de los números de onda de $350\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ a 1000 cm^{-1} y se interpretan como vibraciones internas de los tetraedros SiO_4 . Las vibraciones (rotacionales y traslacionales) ocurren en el intervalo de $200\text{-}230\text{ cm}^{-1}$. Por otro lado, la evolución de los espectros FTIR para los geles con diferentes concentraciones de Fe y que han sido tratados térmicamente a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ se muestra en la figura 4b. Los espectros FTIR de los geles tratados térmicamente a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ son muy similares y despliegan las bandas en $1027, 890, 614$ y 433 cm^{-1} que están en acuerdo con lo reportado en la bibliografía.³⁰

CONCLUSIONES

Se preparó el pigmento cerámico de $\text{Fe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{SiO}_4$ variando x entre $0 \leq x \leq 0.10$. Estas muestras se trataron térmicamente desde $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$. El mecanismo de formación y las características estructurales, evolución química y cristalización se monitorearon por ATG/ATD, DRX, y las espectroscopias FTIR y Raman. Los cambios microestructurales por MEB/DEX y MET. Los resultados indicaron la formación de una solución sólida de circona tetragonal t- Fe-ZrO_2 en la primera fase de los tratamientos térmicos.

Las soluciones sólidas de $\text{Fe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{SiO}_4$ con $0.02 \leq x \leq 0.08$ se obtuvieron luego del tratamiento térmico a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. La microestructura asociada reveló nanocompositos de núcleo-capa de Fe-ZrO_2 . A $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observó una transformación de fase simultánea de tetragonal y monoclinica a las soluciones sólidas de $\text{Fe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{SiO}_4$. Con tratamientos térmicos de $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ se obtuvieron nanopartículas no agregadas de circón con tamaños de aproximadamente 50 nm .

Este estudio abre nuevas perspectivas para el método de preparación con un enfoque más ecológico. Un método en el que las soluciones sólidas de circón usan un procedimiento sintético libre de mineralizadores.

AGRADECIMIENTOS

G. Herrera agradece al Prof. Dr. J. Alarcón, Prof. Dr. A. Doménech-Carbó, Dra. N. Montoya (Universitat de València), M. en C. M. Alcalde (U. Jaume I-Castellón) y al personal del Servei Central de Suport a la Investigació Experimental (Universitat de València). A los apoyos de Conacyt núms. 170588, 129569 y 172529 por la estancia posdoctoral en el Departamento de Química Inorgánica de la Universitat de València. El autor también agradece a Al Moreno (PUEC-UNAM) y a la Escuela Nacional Preparatoria P7 “Ezequiel A. Chávez” UNAM por todas las facilidades. Una mención especial al grupo 408.

BIBLIOGRAFÍA

¹ J. Alarcón, “Synthesis and Characterization of Vanadium-Containing ZrO₂ Solid Solutions Pigmenting System from Gels”, *J. Mater. Sci.*, **36** (2001), 1189-1195.

² G. Herrera, N. Montoya, A. Doménech-Carbó, J. Alarcón, “Synthesis, Characterization and Electrochemical Properties of Iron Zirconia Solid Solution Nanoparticles Prepared by Sol-Gel”, *Phys. Chem. Chemical Phys.*, **15** (2013), 19312-1921.

³ G. Herrera, N. Montoya, J. Alarcón, “Microstructure of Fe-ZrSiO₄ Solid Solutions Prepared from Gels”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32** (2012), 227-234.

⁴ G. Herrera, N. Montoya, J. Alarcón, “Synthesis and Characterization of Iron Doped ZrSiO₄ Solid Solutions from Gels”, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **94** (2011), 4247-4255.

⁵ A. Doménech-Carbó, G. Herrera, N. Montoya, P. Pardo, J. Alarcón, M.T. Doménech-Carbó, M. Silva, “Solid State Electrochemistry of Iron-doped Zircon and Zirconia Materials”, *J. Electrochem. Soc.*, **161** (2014), H539-H546.

⁶ R.A. Eppler, “Kinetics of Formation of an Iron–zircon Pink Color”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62** (1977), 47-49.

⁷ P. Tartaj, T. González-Carreño, C.J. Serna, M. Ocaña, “Iron Zircon Pigments Prepared by Pyrolysis of Aerosols”, *J. Solid State Chem.*, **128** (1997), 102-108.

⁸ F.M.F. de Groot, A. Kotani, *Core Level Spectroscopy of Solids*, Boca Raton, CRC Press, 2008.

⁹ R.A. Eppler, “Zirconia-based Colors for Ceramic Glazes”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56** (1977), 213-215.

¹⁰ Immobilien y Beratung Karin Fernández, disponible en: http://www.valencia4you.co.uk/en/0__14_1_41/valencia-info-location-and-facts.html [consulta: 23 de abril de 2014].

¹¹ K. Brandenburg. Diamond Version 3.2i Crystal Impact Gbr, Bonn, Germany. Copyright © 1997-2012.

¹² K. Robinson, G.V. Gibbs, P.H. Ribbe, “The Structure of Zircon: A Comparison with Garnet”, *Amer. Miner.*, **56** (1971), 782-790.

¹³ R. J. Finch, J.M. Hanchar, “Structure and Chemistry of Zircon and Zircon-Group Minerals”, en J.W. Hanchar y P.W.O. Hoskin (eds.), 14

Reviews in Mineralogy and Geochemistry, **53** (2003), 1-26.

¹⁴ F.J. Berry, D. Eadon, J. Holloay, L.E. Smart, "Iron-Doped Zirconium Silicate. Part 1. The Location of Iron", *J. Mater. Chem.*, **6** (1996), 221-225.

¹⁵ G. Cappelletti, S. Ardizzone, P. Fermo, S. Gilardoni, "The Influence of Iron Content on the Promotion of the Zircon Structure and the Optical Properties of the Pink Coral Pigments", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25** (2005), 911-917.

¹⁶ E. Carreto, J.A. Montoya de la Fuente, J. Morgado, C. Piña, E. Cordoncillo, J.B. Carda, "Solid-Solution Formation in the Synthesis of Fe-Zircon", *J. Am. Ceram. Soc.*, **87** (2004), 612-616.

¹⁷ M. Llusar, J. Calbo, J.A. Badenes, M.A. Tena, G. Monrós, "Synthesis of Iron Zircon Coral by Coprecipitation Routes", *J. Mater. Sci.*, **36** (2001), 153-163.

¹⁸ S. Ardizzone, L. Binaghi, G. Cappelletti, P. Fermo, S. Gilardoni, "Iron Doped Zirconium Silicate by a Sol-Gel Procedure. The Effect of the Reaction Conditions on the Structure, Morphology and Optical Properties of the Powders", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4** (2002), 5683-5689.

¹⁹ A. Mosset, P. Baules, P. Lecante, J.C. Trombe, H. Ahamdane, F. Bensamka, "A New Solution Route to Silicates. Part 4. Submicronic Zircon Powders", *J. Mater. Chem.*, **6** (1996), 1527-1532.

²⁰ C. Valentín, M.C. Muñoz, J. Alarcón, "Synthesis and Characterization of Vanadium-containing $ZrSiO_4$ Solid Solutions from Gels", *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **15** (1999), 221-230.

²¹ N. Montoya, G. Herrera, J. Alarcón, "Synthesis and Characterization of Praseodymium-containing $ZrSiO_4$ Solid Solutions from Gels", *Ceramics International*, **37** (2011), 3609-3616.

²² J. Rodriguez-Carvajal, "Abstracts of the Meeting Powder Diffraction", Toulouse, France, 127, *International Union of Crystallography*, Chester (1990).

²³ W. Rasband, Image J. Bethesda, Maryland, USA: U.S. National Institutes of Health; 1997-2012, disponible en: <http://imagej.nih.gov/ij/> [consulta: 2 de abril de 2014].

²⁴ S.A. Miller, H.H. Casper, H.E. Rast, "Lattice Vibrations of Yttrium Vanadate", *Phys. Rev.*, **168** (1968), 964.

²⁵ J.H. Nicola, H.N. Rutt, "A Comparative Study of Zircon ($ZrSiO_4$) and Hafnion ($HfSiO_4$) Raman Spectra", *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **7** (1974), 1381-1386.

²⁶ R.W. G. Syme, D.J. Lockwood, H.J. Kerr, "Raman Spectrum of Synthetic Zircon ($ZrSiO_4$) and Thorite ($ThSiO_4$)", *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **10** (1977), 1335-1348.

²⁷ E. Knittle, Q. Williams, "High Pressure Raman Spectroscopy of $ZrSiO_4$: Observation of Zircon to Scheelite Transformation at 300 K", *Amer. Mineral.*, **78** (1993), 245-252.

²⁸ L.D. Kock, M.D.S. Lekgoathi, E. Snyders, J.B. Wagener, J.T. Nel, J.L. Havenga, "The Determination of Percentage Dissociation of Zircon ($ZrSiO_4$) to Plasma-Dissociated Zircon ($ZrO_2 \cdot SiO_2$) by Raman Spectroscopy", *J. Raman Spectrosc.*, **43** (2012), 769-773.

²⁹ P. Dawson, M.M. Hargreave, G.R. Wilkinson, "The Vibrational Spectrum of Zircon ($ZrSiO_4$)", *J. Phys. C Solid State Phys.*, **4** (1971), 240-256.

³⁰ C. Pecharromán, M. Ocaña, P. Tartaj, J. Sanz, C. J. Serna, "Infrared Optical Properties of Zircón" *Mater. Res. Bull.*, **29** (1994), 417-426.

Técnicas de temperatura programada para la caracterización de catalizadores sólidos

N. Martín y M. Viniegra, Departamento de Química, UAM-Iztapalapa

INTRODUCCIÓN

En un sólido, la región superficial tiene una estructura interna y propiedades diferentes de las que se manifiestan en el volumen, por lo tanto el estudio de su superficie tiene un interés primordial. En este sentido, las técnicas de caracterización de sólidos representan una herramienta muy importante para los investigadores del campo de la catálisis. Durante la elaboración de los catalizadores es de vital importancia llevar a cabo una buena caracterización para el control de las etapas de preparación, así como para el desarrollo de catalizadores más resistentes a la desactivación y para estudiar su activación, reactivación y regeneración.

En procesos como la catálisis, la adhesión, la sinterización, el desgaste y la corrosión, la superficie de un material desempeña un papel fundamental. La obtención de información, por ejemplo, de la composición y los perfiles de concentración requiere el uso de técnicas sensibles durante los tratamientos superficiales y de recubrimientos, que además permitan realizar estudios sobre la relación entre la composición y las propiedades superficiales.

TEMPERATURA PROGRAMADA

Las técnicas a temperatura programada son estudios cualitativos o cuantitativos, en los que el perfil de reacción en función de la temperatura sirve para identificar un sistema dado, y con frecuencia también para comparar perfiles entre sistemas conocidos y desconocidos. Estas técnicas consisten en llevar a cabo la desorción de una molécula

sonda (previamente adsorbida) o de la reacción (de oxidación, reducción o sulfuración), con un programa de control de temperatura. Así, nos permite seguir directa o indirectamente (dependiendo del detector utilizado) la evolución de reactivos y productos a medida que la temperatura del sistema se incrementa. Los métodos térmicos resultan necesarios por la información que proporcionan del material a estudiar, en los intervalos de temperatura en los que ocurren las reacciones de transformación estructural, modificación o utilización.

Uno de los requerimientos básicos para estudiar una superficie es que no se contamine durante el proceso de medida, de modo que la información obtenida debe provenir de la capa superficial que se pretende estudiar y no de las posibles capas de contaminación que se desarrollen sobre ella. Por lo

tanto, en general, es necesario que la muestra se encuentre limpia antes del análisis, sea por un pretratamiento en atmósfera de gas y temperatura, o en condiciones de alto vacío.

En la figura 1 se resumen los métodos térmicos de estudio usados para la caracterización de catalizadores heterogéneos y de cualquier material en general.¹ En la tabla 1 se muestran las abreviaturas usadas para los métodos térmicos de caracterización de catalizadores. Entre estos métodos cabe mencionar el análisis térmico diferencial y el análisis térmico gravimétrico, así como los métodos de desorción a temperatura programada y reducción a temperatura programada, que son las técnicas más usadas en catálisis y se describen más adelante.

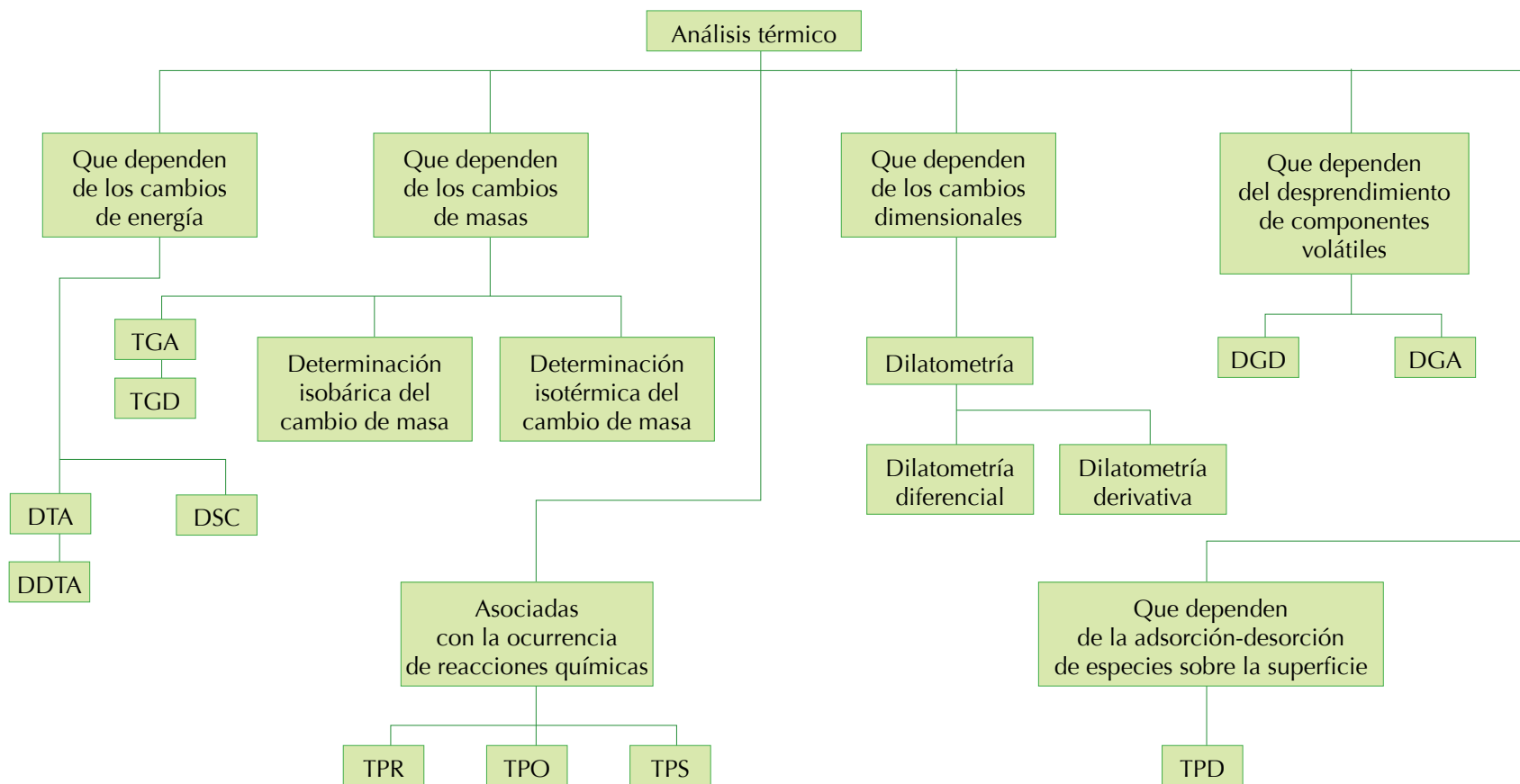


Figura 1. Métodos térmicos de caracterización de catalizadores.¹

TABLA 1. Abreviaturas (por sus siglas en inglés) de las técnicas analíticas térmicas empleadas en la caracterización de catalizadores

ABREVIATURA	NOMBRE	ABREVIATURA	NOMBRE
TGA	análisis termo-gravimétrico	TPRS	espectroscopia de reacción a temperatura programada
TGD	termo-gravimetría derivativa	DGD	detección de gases desprendidos
TDA	análisis térmico diferencial	DGA	análisis de gases desprendidos
TDDA	análisis térmico diferencial derivativo	TPR	reducción a temperatura programada
DSC	calorimetría diferencial por barrido	TPO	oxidación a temperatura programada
SDF	espectroscopia por desorción rápida	TPS	sulfuración a temperatura programada

ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (DTA) Y TÉRMICO GRAVIMÉTRICO (TGA)

Las técnicas que miden la diferencia de temperatura entre una referencia y una muestra bajo estudio como una función de la temperatura de calentamiento se usan desde hace mucho tiempo para la identificación de compuestos y para el estudio de transiciones de fases de todo tipo de materiales.

La temperatura característica a la cual ocurre un cambio térmico, para una muestra dada, depende tanto de la naturaleza del sistema bajo estudio (composición de la muestra y la atmósfera del entorno) como de cualquier otro factor que pueda afectar la cinética de la transformación. Tales factores están relacionados con las condiciones de operación que se emplean en el análisis térmico (flujo de gas circundante, programa de calentamiento, efectividad de los fenómenos de transferencia de masa y calor) y con las características de la muestra sólida (tamaño de partícula, estructura porosa,

presencia de impurezas, dispersión de las fases soportadas, cristalinidad). El análisis térmico, de manera general, puede usarse como una herramienta de análisis cuantitativo y cualitativo o como medio para evaluar la influencia de diversos factores sobre la reactividad de una sustancia conocida. En mineralogía, el análisis térmico se usa para la identificación de los componentes de una muestra, mediante la comparación de los termogramas con los de materiales de referencia.

La mayoría de las pruebas se hacen con nitrógeno como gas de arrastre o gas inerte. Los cambios térmicos que sufre una muestra al calentarse pueden seguirse por la diferencia de temperatura con respecto a un material inerte de referencia siguiendo un mismo programa de incremento de temperatura y se denomina DTA. Esta técnica se basa en el balance nulo de temperatura y el análisis es de tipo cualitativo, ya que en general no se conoce la variación de la conductividad térmica de la muestra. El termograma (o curva DTA) producido es una gráfica que se obtiene del

registro de la diferencia de temperaturas entre la muestra de referencia y la muestra problema; esta diferencia de temperatura proviene del cambio que sufre la muestra problema durante el calentamiento; cualquier cambio que requiera energía para llevarse a cabo (como la evaporación de agua o disolventes) o que desprenda energía (como un cambio de fase). Cuando se mide el flujo de calor entre la muestra y el material inerte de referencia, de forma independiente, el análisis se le llama DSC. En este análisis el área debajo de la curva del termograma puede relacionarse con la entalpía del proceso de transición. Estas dos técnicas están descritas con más detalle en la bibliografía.²

La técnica que sigue la variación de la masa con la temperatura se denomina TGA. Las técnicas TGA o DTA se pueden realizar cambiando el medio gaseoso que rodea a la muestra. Por ejemplo, en una zeolita, ambas técnicas pueden usarse para estudiar los cambios que se producen durante los tratamientos térmicos en el proceso de síntesis de la muestra. En particular, en la etapa de calcinación de una zeolita, dependiendo de la atmósfera de gas y la temperatura empleada, pueden ocurrir diferentes transformaciones, como deshidratación, deshidroxilación, desamoniación, desaminación (en la eliminación de agentes orientadores), cambios de fase y el colapso de la estructura.

En la figura 2 se presenta un ejemplo de un termograma TG-DTA obtenido para ver el comportamiento de una zeolita tipo L. En el eje del lado izquierdo observamos la pérdida de masa correspondiente al TG, donde se observan dos procesos de pérdida de masa, el primero, a temperaturas menores a 500 K corresponde a la pérdida de agua y el segundo, en el intervalo de temperatura de 500-700 K, se asigna a la pérdida de productos orgánicos, proceso que sólo se observa para la zeolita K-TMA-L. En el eje de la derecha se grafica el DTA (en mW) y se observan las transformaciones de una zeolita L, indicadas con el primer pico endotérmico a baja temperatura (desorción de agua) y un segundo pico exotérmico a mayor

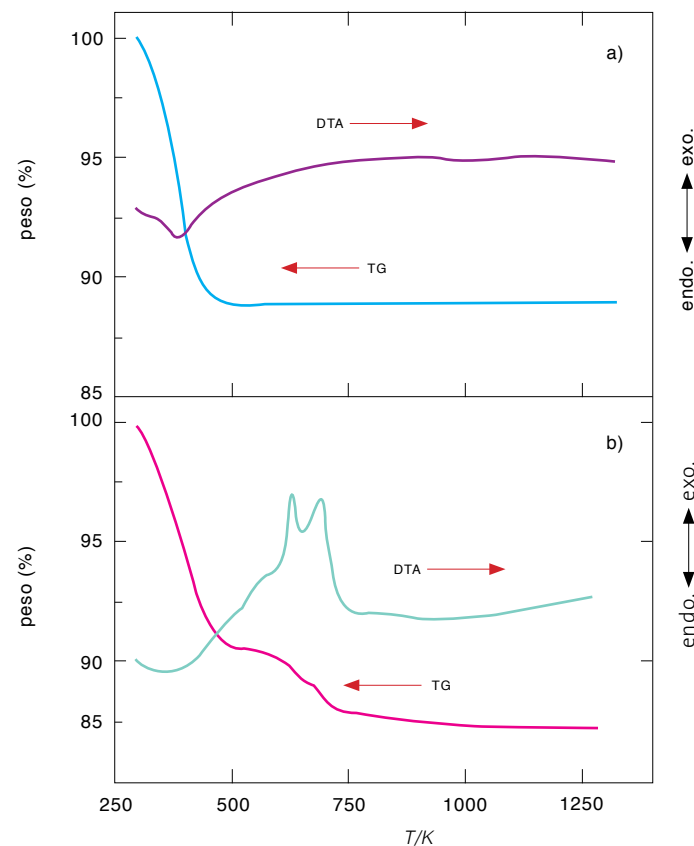


FIGURA 2. TG-DTA de una zeolita A: a) K_9 -L, b) K-TMA-L-0.10 (velocidad de calentamiento: 10 K/min, flujo de aire: 100 mL/min).³

temperatura que se observa en la zeolita K-TMA-L (figura 2b) y se atribuye a la descomposición de los iones tetrametilamonio (TMA). No aparece ningún pico adicional a temperaturas mayores, lo que indica que se descompuso todo el TMA.

DESORCIÓN Y REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD Y TPR)

Principios básicos

Estas dos técnicas son ampliamente usadas en la catálisis heterogénea. El principio básico de ambos métodos consiste en analizar la fase gaseosa que se produce al calentar un material sólido.

En los estudios de TPD se registra de manera continua (sistema dinámico) la cantidad de gas que se desorbe del sólido, previamente calibrado con el gas adsorbido, bajo condiciones bien definidas y sujeto a un calentamiento programado.

La temperatura requerida para desorber un gas de la superficie de un sólido, al calentarlo, depende de la energía de enlace del gas con la superficie. A mayor temperatura, mayor será la fuerza del enlace, por lo tanto, los métodos a temperatura programada, independientemente del gas que se use, pueden emplearse como métodos de caracterización de la superficie en catalizadores y adsorbentes. Como es una técnica dinámica de adsorción, las velocidades de calentamiento y de flujo de gas son dos variables muy importantes que deben estar cuidadosamente seleccionadas —además de asegurarse de que el adsorbato no se descompone con el incremento de la temperatura.

El término de desorción rápida (*flash desorption*) describe los métodos en los que se hace una purga para limpiar la superficie, casi siempre por calentamiento del sólido en un medio de ultra-alto vacío o bajo la atmósfera de un gas inerte a cierta temperatura. Así, por ejemplo, en la espectroscopia por desorción rápida (FDS, por sus siglas en inglés) se monitorea en los picos de desorción como una función de la temperatura. FDS y TPD pueden usarse como sinónimos, pues el principio es el mismo. En particular, la técnica de espectroscopia de reacción a temperatura programada (TPRS) también está relacionada con la de TPR, y un ejemplo es la técnica de voltametría cíclica usada para caracterizar los catalizadores electroquímicos.⁴

Por otra parte, la reducción a temperatura programada (TPR) permite determinar la temperatura y el grado de reducción de un sólido en su fase óxido, que se pone en contacto con un gas reductor mientras se calienta de forma continua. De manera general, se emplea como agente reductor hidrógeno diluido en un gas inerte. El progreso de la reducción se mide por el consumo de hidrógeno en la mezcla que sale del reactor.

Esta técnica permite: a) determinar las condiciones de reducción más eficientes, b) identificar las fases del precursor usado y sus posibles interacciones con el soporte y c) caracterizar sistemas complejos, como los catalizadores bimetálicos o dopados, para analizar el efecto del segundo componente o promotor, o la posible formación de una aleación o segregación de los componentes.

Teoría

Las mediciones del coeficiente de temperatura de las especies que se desorben permiten estimar el calor de adsorción de las especies adsorbidas en la superficie, por lo tanto, se tiene que:

$$E_d = -\Delta H + E_a \quad [1]$$

donde, E_a es la energía de activación, E_d es la energía de desorción y ΔH es la entalpía de adsorción. Si $E_a = 0$, entonces $E_d = -\Delta H$.

El principio es el mismo, independientemente de la molécula de gas. En general, los gases usados son CO, H₂, O₂ u otros reactivos sobre superficies de metales u óxidos metálicos.

Si N_a representa la cantidad de especies adsorbidas sobre una superficie dada y m es el orden cinético de la desorción, la velocidad de desorción es:

$$-(dN_a/dt) = v N_a^m \exp(-E_d/RT) \quad [2]$$

en donde, v es el factor de frecuencia para la desorción y R es la constante universal de los gases. En un régimen no isotérmico de desorción con una velocidad lineal de aumento de temperatura, a un tiempo t , se tiene:

$$T_t = T_0 + \beta t \quad [3]$$

donde β es (dT/dt) , y T_0 es la temperatura inicial, por lo tanto, al combinar [2] y [3]:

$$-(dN_a/dt) (\beta) = v N_a^m \exp(-E_d/RT) \quad [4]$$

A partir de la gráfica lineal: $\ln [(dN_a/dT) (\beta)]$ en función de $(1/T)$, se puede obtener E_d de la pendiente y el exponente m de la ordenada al origen. E_d es una medida cuantitativa de la fuerza del enlace responsable del pico que se esté estudiando. Los términos v y E_d se asumen independientes del grado de recubrimiento.⁵

Aspectos experimentales

El sistema se basa en un método de adsorción dinámica. Entre las ventajas de estas técnicas están: *a)* es un análisis rápido, *b)* durante el análisis no se produce ninguna adsorción física, se obtiene de manera inmediata la quimisorción del gas adsorbente, *c)* permite caracterizar muestras con dispersión baja o muy bajo porcentaje de fase activa y *d)* la operación de los sistemas comerciales disponibles es de fácil manejo.

La muestra se coloca en un reactor tubular y se analiza en condiciones de operación cercanas a las condiciones reales. La muestra debe estar limpia antes del análisis, para ello debe seguir un pretratamiento, puede ser bajo la atmósfera de un gas de arrastre inerte a cierta temperatura, para que elimine el agua adsorbida y cualquier impureza adherida a la superficie. Luego, el gas a ser adsorbido se introduce en el reactor bajo pulsos, por un sistema de válvulas, a un flujo determinado previamente seleccionado.

El análisis se lleva a cabo mediante un detector de conductividad térmica

(TCD) o puede estar acoplado a un espectrómetro de masas (MS). El detector de conductividad térmica se utiliza también en cromatografía de gases y consiste en un sensor metálico calentado eléctricamente (resistencia). Esta resistencia, para una potencia eléctrica constante, tiene una temperatura que depende del gas circundante. El principio se basa en la conductividad térmica de un gas, que es inversamente proporcional a su masa molar.

Si se utiliza un TCD es importante que tanto el gas de arrastre como el gas adsorbente sean de alta pureza y tengan diferentes conductividades térmicas, para asegurar una buena detección y una mayor sensibilidad del filamento. La resistencia puede ser un hilo fino de platino, oro o tungsteno.

Se debe hacer una calibración, antes del análisis, con el gas de arrastre y el gas adsorbente, para poder relacionar las áreas de los picos de los termogramas con la cantidad de gas que se introduce en cada pulso de gas inyectado.

Dado que las técnicas TPD-TPO implican un proceso dinámico es importante definir bien las variables a usar. Entre las variables importantes están la velocidad de calentamiento, el flujo del gas reactivo o acarreador, la composición del gas, la cantidad de muestra y la sensibilidad del detector.

Aplicaciones catalíticas

En la figura 3, se muestra un ejemplo de un termograma TPR-hidrógeno de un catalizador de NiO soportado y del óxido de níquel puro. En el primero se observan tres picos de reducción a 573 K, 703 K y 1073 K, en tanto que en el óxido puro se observa sólo un pico a 663 K. Esto indica que el soporte induce otro comportamiento de reducción del óxido.

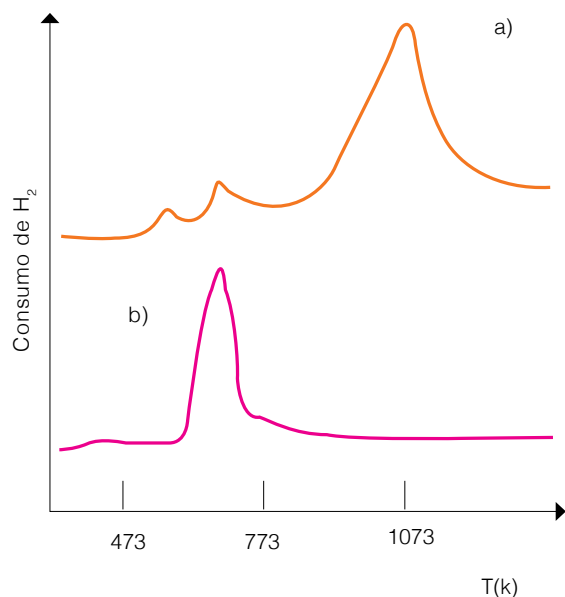


Figura 3. TPR de hidrógeno de a) NiO/ γ Al₂O₃, b) NiO puro ($v = 10$ K/min, en hidrógeno puro).⁶

A partir del perfil de desorción de un gas en particular, como H₂, CO o N₂, desde una superficie metálica, es posible obtener información acerca de la composición superficial (aleación o segregación) en catalizadores bimetalicos.

La combinación de las técnicas de desorción con otras, como la espectrofotometría infrarroja (IR), el UV-visible (UV-VIS) o la espectrometría de masas (MS), puede proporcionar información muy valiosa.

En el termograma de la desorción de algún gas es común observar que al aumentar el grado de recubrimiento de la superficie por el gas, aumenta la intensidad del pico de desorción. La intensidad del pico puede ser monitoreada por TPD o AES (espectroscopía por electrones Auger). Si se presenta un solo pico, habrá un solo tipo de enlace, pero si aparece más de un pico, es que existen diferentes especies adsorbidas. Es importante

mencionar que también es posible realizar experimentos combinados con el fin de obtener información sobre la reactividad de la molécula sonda con la superficie.

En este sentido, la evaluación de la acidez superficial de un sólido es otro factor importante para explicar el comportamiento en muchas reacciones. Una superficie ácida puede generar intermediarios útiles en diversas reacciones catalíticas de reformado, craqueo o isomerización. Por lo tanto, es necesario determinar la naturaleza, la fuerza y el número de sitios ácidos en los catalizadores. La caracterización de los sitios ácidos puede llevarse a cabo mediante la quimisorción de alguna molécula con propiedades básicas que se adsorberá en los sitios ácidos. Uno de los métodos comunes es la desorción a temperatura programada (TPD). Así, el análisis por TPD de amoníaco adsorbido sobre catalizadores se utiliza ampliamente para la determinación de sitios ácidos de Bronsted presentes en la superficie y para obtener la distribución de fuerza ácida de los mismos. El sólido, en este caso, es barrido de forma continua con un gas inerte (He o Ar).

Un ejemplo de desorción de amoníaco para la determinación de la acidez total se presenta en la figura 4 para soportes de alúmina, titania y óxidos mixtos Al₂O₃-TiO₂ preparados por el método sol-gel a partir de la hidrólisis de los isopropóxidos correspondientes.⁷ Se observa que a medida que se agrega TiO₂ a Al₂O₃ los picos cambian y aparecen otros picos en el intervalo de temperatura de 100-200 °C, que corresponden a un aumento moderado de la acidez. Las muestras de óxidos mixtos (TiO₂-Al₂O₃) preparados se compararon con mezclas mecánicas de alúmina y titania en las mismas proporciones molares que los preparados por coprecipitación, y se observa una notable diferencia entre ambos termogramas (figura 4). En la tabla 2 se pueden observar estos cambios de manera cuantitativa, a partir del amoníaco adsorbido y cuantificado a diferentes temperaturas a partir del área bajo la curva.

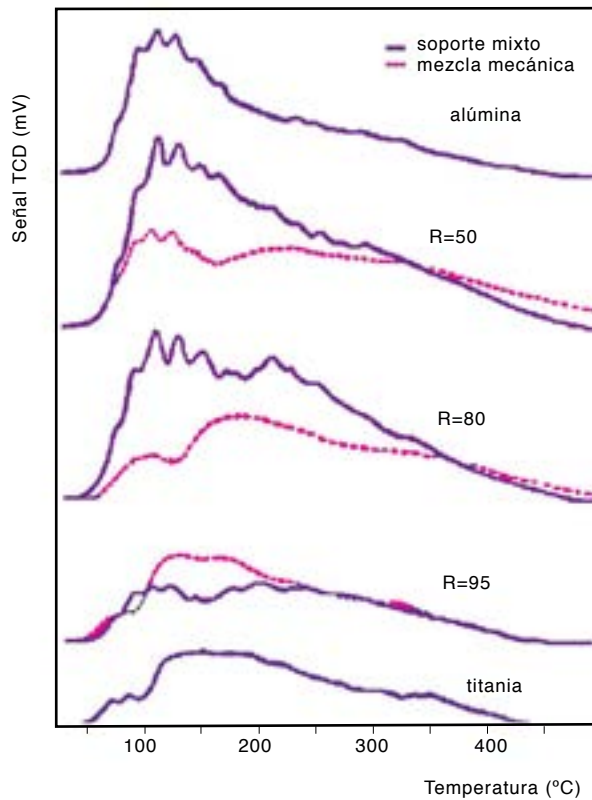


Figura 4. Desorción de NH_3 en catalizadores de soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. R100 es TiO_2 y R0 es Al_2O_3 [7].

TABLA 2. Medidas de acidez total en mmol NH_3/g para los soportes $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. R100 es TiO_2 y R0 es Al_2O_3

SOPORTE	ACIDEZ (MMOL DE NH_3/G)				
	R	FUERTE	MEDIA	DÉBIL	TOTAL
00		0.16	0.63	1.37	2.16
20		0.31	0.81	1.69	2.81
50		0.30	1.23	1.88	3.41
80		0.22	1.35	1.65	3.22
95		0.16	0.90	1.25	2.31
100		0.14	0.65	0.78	1.57

De igual forma, el TPD de piridina adsorbida sobre catalizadores sólidos puede evaluarse combinado con la técnica de IR para la determinación de los tipos de sitios ácidos presentes en el sólido. En el espectro de IR la banda a 1447 cm^{-1} se asigna a los sitios ácidos tipo Bronsted y Lewis y la banda a 1547 cm^{-1} a los sitios ácidos tipo Bronsted.^{8,9}

En la técnica de oxidación a temperatura programada (TPO) el catalizador, bajo su forma reducida, se somete a un aumento de temperatura programada bajo la atmósfera de un gas oxidante (por ejemplo, O_2). Esta técnica es menos usada que la de TPR, aun cuando es posible obtener información similar.

Por ejemplo, en la figura 5 se muestra el termograma TPO de varios catalizadores bimetalicos Pt-Sn depositados en alúmina y desactivados por depósitos carbonáceos debido a varios ciclos industriales de reformado. Se observan en el perfil de TPO dos picos de desorción, uno a baja temperatura (ca. 400 °C) y otro a mayor temperatura ($>500\text{ °C}$), los cuales se atribuyen a dos formas de coque que se depositan sobre el catalizador y que son la causa de su desactivación.¹⁰

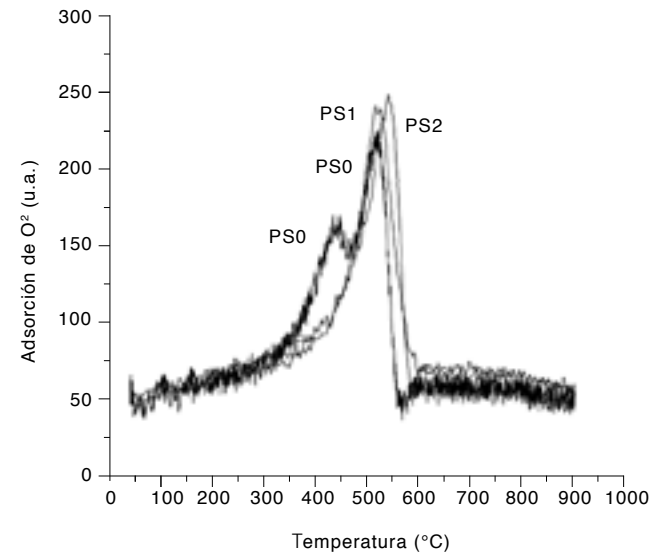


Figura 5. Termogramas TPO de muestras PtSn/A: PSO: fresca, PS1: con un ciclo industrial y PS2 con dos ciclos industriales ($v = 10\text{ K/min}$).¹⁰

Es posible combinar ambas técnicas en continuo, TPR/TPO, realizando la titulación del hidrógeno adsorbido con oxígeno, o viceversa, lo cual da información importante sobre la reactividad de los catalizadores que poseen sitios tipo rédox.

En la figura 6 se presentan los resultados de TPR/TPO del comportamiento rédox para varios catalizadores de vanadio: VO_x/SiO_2 , VO_x/TiO_2 y $\text{V-Fe-Cr-Mo-O}_x/\text{TiO}_2$. Para impedir la transformación del cambio estructural de TiO_2 de anatasa a rutilo en presencia de V_2O_5 los catalizadores se calentaron sólo hasta 520°C y se mantuvieron a esta temperatura durante una hora. Se observa que el pico de mayor temperatura disminuye en el siguiente orden: $\text{V(10)-Fe(5)-Cr(2.5)-Mo(2.5)O}_x/\text{TiO}_2 < \text{V(10)/TiO}_2 < \text{V(10)/SiO}_2$. Este orden concuerda con los cambios de coloración observados en los catalizadores, por ejemplo, el color café para V(10)/TiO_2 durante el TPR y el color amarillo durante el TPO, característico de V_2O_5 . En tanto que V(10)/

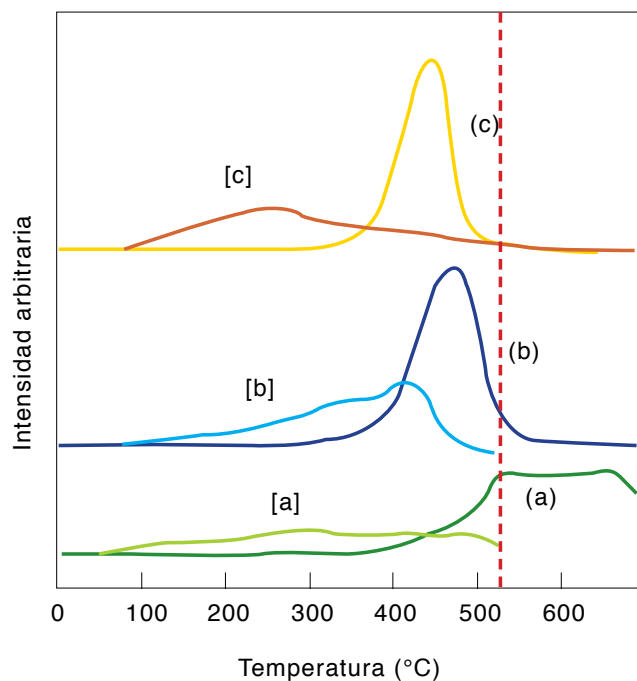


Figura 6. TPR, TPO de catalizadores de vanadio: a) V(10)/SiO_2 (TPR), [a] TPO; b) V(10)/TiO_2 (TPR), [b] TPO; c) $\text{V(10)-Fe(5)-Cr(2.5)-Mo(2.5)-O}_x/\text{TiO}_2$ (TPR), [c] tpo.¹¹

SiO_2 no recupera el color amarillo durante el TPO, sólo muestra el color café característico de las especies reducidas de V_2O_4 y V_2O_3 . La oxidación del $\text{V-Fe-Cr-Mo-O}_x/\text{TiO}_2$ ocurre durante un amplio intervalo de temperaturas con un pico en aproximadamente 250°C , el cual presenta una temperatura menor (por 150°C) que el de VO_x/TiO_2 .¹¹

CONCLUSIÓN

Se presentaron las diversas aplicaciones de los métodos de DTA-TGA, TPD y TPO para la caracterización de catalizadores sólidos. Como la información obtenida por estas técnicas es bastante amplia, es recomendable la utilización de experimentos complementarios para lograr una mejor comprensión de las propiedades catalíticas de los sólidos que se evalúan.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ G. Giannetto, A. Montes, G. Rodríguez, *Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales*, Caracas, Editorial de la Universidad Central de Venezuela, 2000.
- ² M.A. Canseco, "El análisis térmico y los materiales", *Materiales Avanzados*, **13** (2009), 27-32.
- ³ T. Ohgushi, T. Numata., "Assignment of Dielectric Loss of KL-Zeolite", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8** (2006), 3774-3781.
- ⁴ J.R. Anderson, *Structure of Metallic Catalysts*, Nueva York, Academic Press, 1975.

⁵ J.M. Thomas, W.J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysts*, Londres, VCH Publishers, 1996.

⁶ A. Becerra, M. Dimitrijewits, A. Arcipete, A. Castro-Luna, "Desarrollo de un catalizador estable de Ni/Al₂O₃ para el reformado de metano con dióxido de carbono", *Bull. Soc. Chilena*, **45** (1) (2000).

⁷ L. Cedeño Caero, *Catalizadores para hidrotratamiento soportados en alúmina y titania: Preparación, caracterización y activación*, Madrid, Editorial Académica Española, 2012, pp. 44-46, ISBN 978-3-8465-6113-3.

⁸ N. Martín, M. Viniegra, "Determinación de la acidez en catalizadores sólidos", *Contactos*, **83** (2012), 57-65.

⁹ M. Fadoni, L. Lucarelli, "Temperature Programmed, Desorption, Reduction, Oxidation Chemisorption for the Characterization of

Heterogeneous Catalysts: Aspects, Instrumentation and Applications", disponible en: <http://www.ceelantech.com/docs/TPDROarticle.pdf> [consulta: 15 de marzo de 2012].

¹⁰ N. Martín, M. Viniegra, R. Zárate, G. Espinosa, N. Batina, "Coke Characterization of an Industrial Pt-Sn/Al₂O₃ Reforming Catalyst", *Catalysis Today*, **107-108** (2005), 719-725.

¹¹ M.Y. Shing, D.W. Park, J.S. Chung, "Vanadium Containing Catalysts for the Selective Oxidation of H₂S to Elemental Sulfur in the Presence of Excess Water", *Catalysis Today*, **63** (2-4) (2000), 405-411.

mgnc@xanum.uam.mx

mvr@xanum.uam.mx



La reología aplicada en sistemas biológicos con diferentes niveles de colesterol

Mariana Ortega, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza-UNAM; Luis Medina-Torres, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza-UNAM; Fausto Calderas, Departamento de Investigación, Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas; Leonardo Moreno, IIM-UNAM; María Josefa Bernad-Bernard, Facultad de Química-UNAM; Guadalupe Sánchez-Olivares, Departamento de Investigación, Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas; Antonio Sánchez-Solís, Facultad de Química-UNAM, y Octavio Manero, IIM-UNAM

RESUMEN

¿Sabías que el colesterol modifica el comportamiento reológico y que la reología es la ciencia que estudia la relación entre el esfuerzo y la deformación de los materiales? El estudio reológico de la sangre se denomina hemorreología.

Comencemos con la definición formal de la reología, que es la ciencia que estudia las relaciones constitutivas entre el esfuerzo y la deformación en los fluidos. El colesterol en el cuerpo humano tiene funciones vitales, entre ellas, la síntesis de hormonas y la estabilización de las membranas celulares. En un organismo, esta molécula se divide en colesterol “bueno” y “malo”, clasificación basada en la densidad de las lipoproteínas que lo arrastran, de manera que el colesterol “malo” es el de baja densidad y el “bueno” es el de alta densidad.

Si vemos la sangre como un fluido, las células que la constituyen tienden a generar estructuras transitorias complejas. La sangre se compone principalmente de dos fracciones, la parte soluble formada por el colesterol total, los triglicéridos y las proteínas —los niveles elevados de estas moléculas modifican el comportamiento del flujo de la sangre (comportamiento reológico)—. En cualquier mamífero se presenta el mismo fenómeno. En este trabajo se demuestra que la sangre tiende a estructurarse más fuertemente al aumentar el contenido de colesterol y para realizar el estudio se dispuso de 21 ratas macho que se dividieron en tres grupos de siete ratas

cada uno, éstas tuvieron una dieta que consistió en alimento con diferente contenido de grasa: el “blanco” con 3%, el “medio” con 4.5% y el “alto” con 6.5%, a este último se le adicionó grasa vegetal mixta. De cada grupo se obtuvo periódicamente una “muestra representativa” de sangre por vía intraocular con un espacio de 15 días entre cada toma de muestra. Se realizaron las siguientes pruebas a las muestras: a) bioquímicas, en las que se observaron cambios en el nivel de colesterol en la población de estudio, que se atribuyen a tres diferentes factores: el metabolismo de las ratas, la formación de tejido adiposo y la competencia por el alimento; b) hemorreológicas, éstas consistieron en pruebas oscilatorias de baja amplitud de deformación y de corte simple en estado estacionario.

En las pruebas oscilatorias de baja amplitud de deformación el módulo viscoso predomina sobre el módulo elástico ($G'' > G'$) y en las pruebas de corte simple la sangre tiene un comportamiento adelgazante al flujo ($n < 1$). Cabe resaltar que los resultados muestran que el grupo “alto” tiene un comportamiento pseudosólido* y con esfuerzo de cedencia al día 30 posterior al inicio de la dieta. Esto se atribuye a las posibles interacciones existentes entre el colesterol y las células de la sangre, por lo cual el comportamiento mostrado está directamente asociado con la correlación colesterol total-hematocrito.

¿QUÉ MODIFICA LA REOLOGÍA DE LA SANGRE?

La mayoría de las grasas adquiridas mediante la alimentación son los llamados triglicéridos y, en menor cuantía, el colesterol y los fosfolípidos. El colesterol es una sustancia que se encuentra en todo el cuerpo. Su consumo es de gran importancia para el correcto funcionamiento de las membranas celulares y de los órganos.

* El comportamiento pseudosólido se refiere a que a pesar de que el módulo viscoso predomina sobre el módulo elástico, la curva del módulo elástico presenta una meseta a frecuencias bajas, es decir, se vuelve independiente de la frecuencia como un sólido real.

El colesterol y otras grasas son transportados en el torrente sanguíneo a través de las llamadas lipoproteínas; las dos más conocidas son las lipoproteínas de baja densidad (LDL, por sus siglas en inglés) y las lipoproteínas de alta densidad (HDL, por sus siglas en inglés).¹ La importancia de éstas radica en su asociación con el colesterol en sangre y su estrecha relación con la incidencia de enfermedades cardiovasculares. El colesterol proveniente de las LDL se distribuye desde el hígado, llega a todos los tejidos y se deposita en la pared arterial; su presencia se asocia con el padecimiento de enfermedades ateroscleróticas y cardiovasculares. Por otro lado, las HDL transportan el colesterol sobrante desde la pared arterial y desde los tejidos del cuerpo hasta el hígado para desecharlo a través de las sales biliares. Gracias a las campañas publicitarias, muchas personas en el mundo se han convencido de que la clave para eliminar las enfermedades coronarias del corazón y la aterosclerosis es reducir los niveles altos de colesterol usando medicamentos antilipemiantes, que ayudan a disminuir la cantidad de colesterol, y un consumo bajo de grasas saturadas.² En México, la Encuesta Nacional de Salud y Nutrición³ reveló que 1.8% de la población adolescente tiene padecimientos crónicos; el diagnóstico de hipertensión arterial alcanzó 4% entre mujeres de 16 a 19 años, y en adultos de 20 años en adelante la prevalencia de hipertensión arterial se ha mantenido prácticamente sin cambios entre 2006 y 2012.

Por lo general, la población evita realizarse exámenes periódicos para una oportuna detección y prevención de este tipo de enfermedades, ya sea por falta de tiempo o por no tener recursos suficientes para acceder a la medicina preventiva, por eso en este trabajo se plantea coadyuvar en el estudio de fluidos biológicos con un gen similar al del ser humano, con el objetivo de inferir en tiempo real el nivel de colesterol, utilizando un método reológico de fácil aplicación y determinar de manera sencilla si estos sistemas tienen niveles de colesterol elevados (hipercolesterolemia) y, en un futuro inmediato, replicar la misma metodología con seres humanos.

¿CÓMO SE REALIZÓ EL ESTUDIO?

Alimentación de los sujetos o ratas de estudio

Se usaron 21 ratas Wistar, macho, separadas en tres grupos de siete; cada grupo fue alimentado con diferente dieta, regulada por el contenido de grasa en el alimento. A continuación se enlistan los grupos de este estudio y su respectiva dieta:

- Grupo “blanco”, alimentado con Nutri-cubos con 3% de grasa.
- Grupo “medio”, alimentado con Rodent Laboratory Chow 5001, con 4.5% de grasa.
- Grupo “alto”, alimentado con Formu Lab Chow 5008, con 6.5% de grasa, a este alimento se le adicionó grasa mixta vegetal.

Obtención de la sangre

Se extrajo aproximadamente 1 mL de sangre por vía retro-ocular de cada rata y de cada uno de los grupos experimentales; esto se realizó de manera periódica con espacio de 15 días entre cada toma de sangre. La sangre se dividió en dos fracciones; una fue almacenada en tubos con anticoagulante para las determinaciones reométricas y la otra en tubos sin anticoagulante para las determinaciones bioquímicas.

La toma de muestra en una rata se hace por vía retro-ocular, esto quiere decir que se inserta una especie de aguja en la parte posterior del ojo. Es importante mencionar que en el humano, la aguja se inserta en una vena del antebrazo. A pesar de parecer un método muy agresivo, al sujeto de estudio no se le provoca ninguna lesión permanente.

Determinación del nivel de colesterol

El análisis bioquímico para la determinación de colesterol total se llevó a cabo con la fracción de sangre que no contenía anticoagulante, las determinaciones se realizaron mediante un fotómetro de la marca Daytonarx a una temperatura de 37 °C, en la unidad de patología de la FMVZ de la UNAM.

Caracterización reológica de la sangre de rata

De cada una de las muestras de sangre de rata con EDTA obtenidas en el tiempo de duración de la dieta se colocaron aproximadamente 5 mL (juntando las muestras de todas las ratas de un mismo grupo) en un reómetro de esfuerzos controlados ARG2 (TA Instruments®) equipado con una geometría de cilindros concéntricos. Las pruebas realizadas fueron oscilatorias y de corte simple en estado estacionario.

Las pruebas oscilatorias se realizaron en un intervalo de deformación en el que la respuesta del material analizado es lineal con respecto al esfuerzo aplicado (régimen de viscoelasticidad lineal). Como resultado de estas pruebas, se obtienen los módulos mecánicos G' y G'' (módulo elástico y viscoso respectivamente). Las pruebas de corte simple en estado estacionario se realizaron en una ventana de observación de flujo de corte simple de 0.1 a 300 s⁻¹.



Figura 1. Reómetro con una geometría de cilindros concéntricos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En los datos obtenidos al realizar los estudios bioquímicos de la sangre de rata se observó que en un periodo de un mes de alimentación controlada se presentan variaciones importantes en los niveles de colesterol (tabla 1); hay un incremento y posteriormente una disminución siguiendo el mismo patrón durante el tiempo de estudio (105 días), no se presenta una tendencia a aumentar sostenidamente los niveles de colesterol como sucede con los seres humanos, que al consumir gran cantidad de grasas (sobre todo saturadas) comienzan a presentar altos niveles de colesterol en la sangre.⁴ Tal comportamiento no concuerda con los resultados reportados por Paredes *et al.*,⁵ quienes reportan que durante el primer mes posterior al inicio de la dieta hay un aumento progresivo en el nivel de colesterol hasta llegar a un nivel máximo de éste y, con el paso de los días hay una disminución sostenida hasta el término de la dieta. Estos resultados se pueden atribuir a que la tasa metabólica en los mamíferos aumenta en la medida en que disminuyen el peso y el tamaño. Se ha estimado que en una semana, una rata consume alrededor de seis veces su peso corporal para cubrir sus necesidades energéticas, mientras que el humano consume sólo una tercera parte de su peso.⁶

En la figura 2 se aprecia la evolución de la concentración de colesterol total y el peso de las ratas en un lapso de 105 días. Con respecto al peso de los tres grupos experimentales, se presenta un incremento lineal en función del tiempo, es importante hacer notar que los grupos “blanco” y “medio” son similares, a diferencia del grupo “alto”. Por otro lado, la concentración de colesterol total en la sangre de rata no presenta la misma tendencia, ya que, a los 45 días de estudio, se observó una diferencia considerable entre los niveles de colesterol, además de un decremento del colesterol total, posteriormente se observó un incremento en la concentración de colesterol para los tres grupos hasta los 60 días, para presentar un nuevo decremento asociado todo con el metabolismo de las ratas; posteriormente,

TABLA 1. Nivel de colesterol a en mg/dL y peso promedio b en g durante el tiempo de duración de la dieta

TIEMPO (DÍAS)	GRUPO “BLANCO”		GRUPO “MEDIO”		GRUPO “ALTO”	
	a (mg/dL)	B (g)	a (mg/dL)	b (g)	a (mg/dL)	b (g)
0	N.D	364	N.D	368	N.D	386
15	46.01	381	44.07	411	51.33	446
30	40.22	397	35.57	396	49.87	445
45	49.88	397	42.92	402	37.12	475
60	57.62	378	67.67	414	66.90	496
75	51.04	398	47.95	437	58.78	517
105	61.10	433	56.46	477	70.38	533

a: Concentración de colesterol (mg/dL)

b: Peso promedio (g)

N.D: No determinado

a los 75 días, volvió a aumentar. Estas variaciones se atribuyen a que el colesterol total se presenta sobre todo en dos sitios: la sangre y el tejido adiposo; el decremento de colesterol total implica indirectamente un almacenamiento en el tejido adiposo. Las ratas utilizan sus mecanismos de defensa y buscan asimilar el mayor contenido de colesterol ingerido; el que no asimilan induce la formación de tejido graso que se acumula en el cuerpo de las ratas, lo que impide que el exceso de colesterol se vea reflejado en la sangre (figura 3);⁷ por eso en el tiempo de duración de la dieta se observaron cambios significativos en el peso de las ratas, ya que éste sí tiende a aumentar en todos los grupos; se observa una diferencia mayor de 50% en el peso del grupo “alto”. Sin embargo, la concentración de colesterol no presenta esos cambios, lo cual se ve reflejado en el estudio bioquímico de las muestras de sangre.

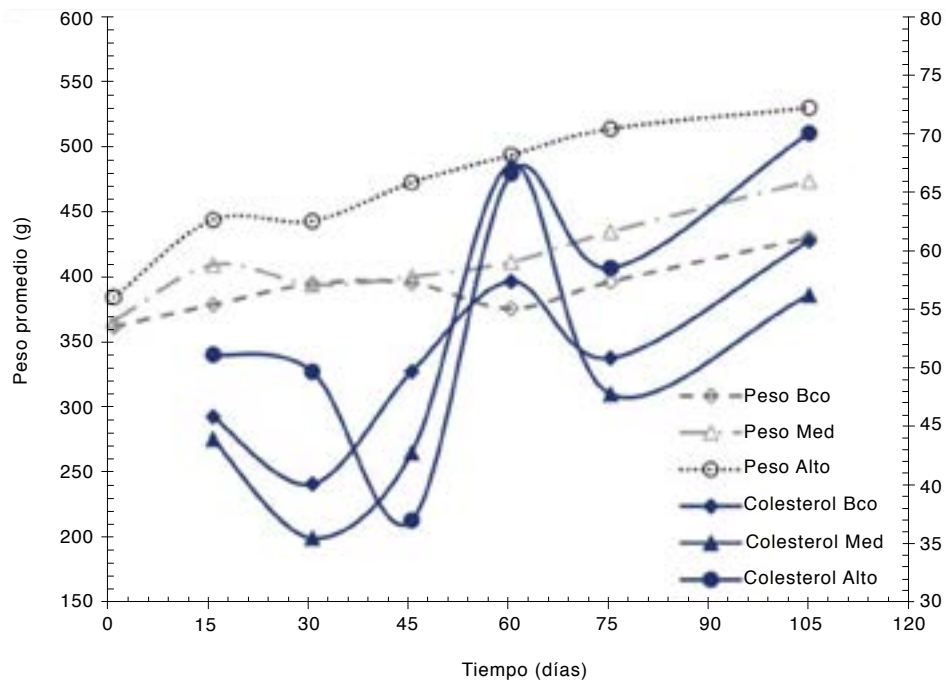


FIGURA 2. Peso promedio (g), nivel de colesterol (mg/dL) vs tiempo de duración de la dieta (días).

En las pruebas reológicas se observó un comportamiento similar al efecto del colesterol, donde las curvas de flujo oscilatorio de baja amplitud de deformación (pruebas no destructivas) se presentan para todas las muestras de sangre, en ellas se observa que el módulo viscoso (G'') predomina sobre el módulo elástico (G'), es decir ($G'' > G'$). Esto denota el carácter predominante de la sangre como un fluido viscoso más que como un líquido viscoelástico. Cabe resaltar que a bajas frecuencias y a tiempos largos en el grupo "alto", a los 30 días posteriores al inicio de la dieta se observa un comportamiento pseudosólido (figura 4); es decir, que el fluido tiende a comportarse más como un sólido, debido a las interacciones entre las membranas de las células de la sangre y el colesterol presente en la misma. Este resultado concuerda con lo descrito antes, ya que al determinar la pendiente de cada uno de los módulos se observa que el módulo elástico presenta una pendiente a frecuencias bajas de 0.1682. La sangre analizada no presenta coagulación, ya que se usó EDTA; en caso de que la sangre estuviera coagulada, el módulo elástico predominaría sobre el viscoso ($G' > G''$).

Tejido adiposo rata grupo "blanco"



Tejido adiposo rata grupo "alto"

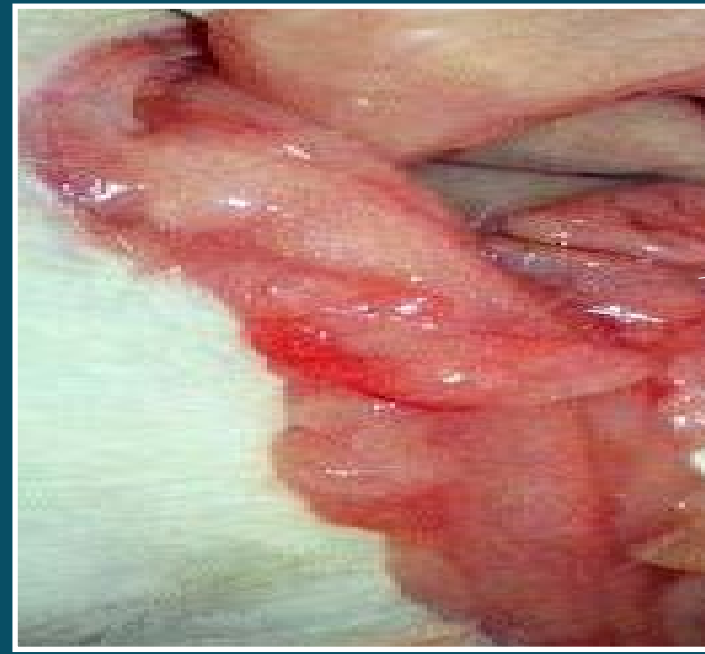


FIGURA 3. Tejido adiposo de las ratas de los grupos "blanco" y "alto" al término de la fase experimental.

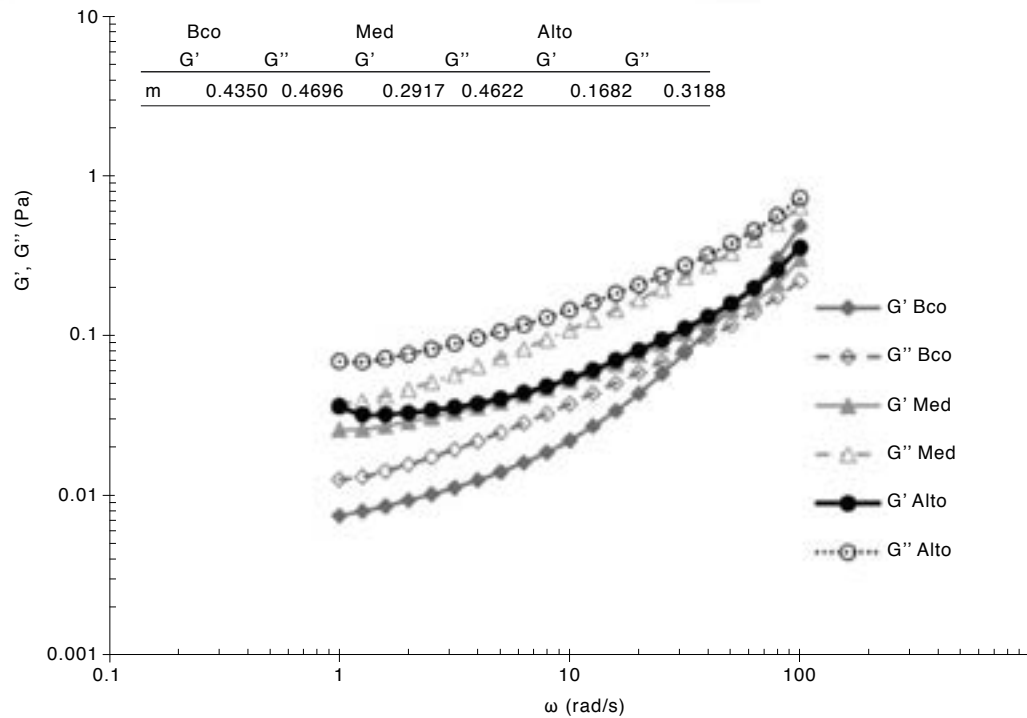


FIGURA 4. Módulo elástico G' (Pa) y módulo viscoso G'' (Pa) vs frecuencia angular ω (rad/s) a los 30 días posteriores al inicio de la dieta.

Al analizar el comportamiento del módulo elástico G' a frecuencias bajas (1 rad/s) contra el tiempo de duración de la dieta, se observa que la magnitud del módulo elástico disminuye del día 15 al 30, después del día 30 se presenta un incremento significativo, particularmente en el grupo “alto”, del día 45 y al día 60 se tiene un ligero decremento y, finalmente, el día 75 una nueva disminución del módulo elástico (G') (figura 5). Lo anterior se puede explicar desde el punto de vista del metabolismo de las ratas, ya que se presenta la fase de almacenamiento del colesterol en el tejido adiposo, y por eso no se observan grandes diferencias en el comportamiento de la sangre. Un ejemplo se muestra en la figura 6, donde se observó que en una de las ratas del grupo “alto” hay una acumulación adiposa renal.

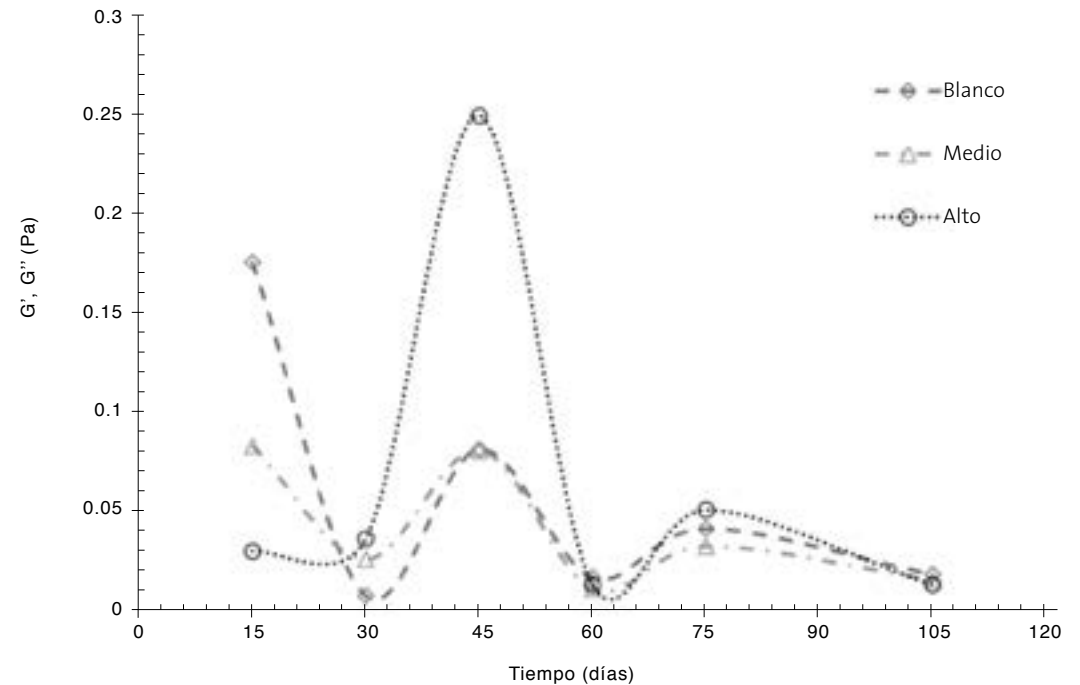


FIGURA 5. Módulo elástico G' (Pa) a ω fija 1 rad/s vs tiempo de duración de la dieta (días).



Acumulación de tejido adiposo

FIGURA 6. Acumulación adiposa renal de una de las ratas del grupo “alto”.

Por otro lado, en las pruebas de flujo al corte simple (pruebas destructivas) se observa que todas las muestras tienen un comportamiento no newtoniano del tipo adelgazante al flujo ($n < 1$), debido a que las fuerzas que mantienen a las células de la sangre interactuando se debilitan conforme el esfuerzo cortante aumenta. De esto se desprende que en la zona de rapidez de deformación baja, el esfuerzo de corte es menor que en la zona donde la rapidez de deformación es mayor. Particularmente para la muestra del día 30 después del inicio de la dieta, el grupo “alto” presenta un esfuerzo de cedencia a baja rapidez de deformación (figura 7), y el esfuerzo de corte se incrementa paulatinamente a medida que aumenta la rapidez de deformación. Las curvas de flujo al corte simple se ajustan de manera adecuada al modelo de

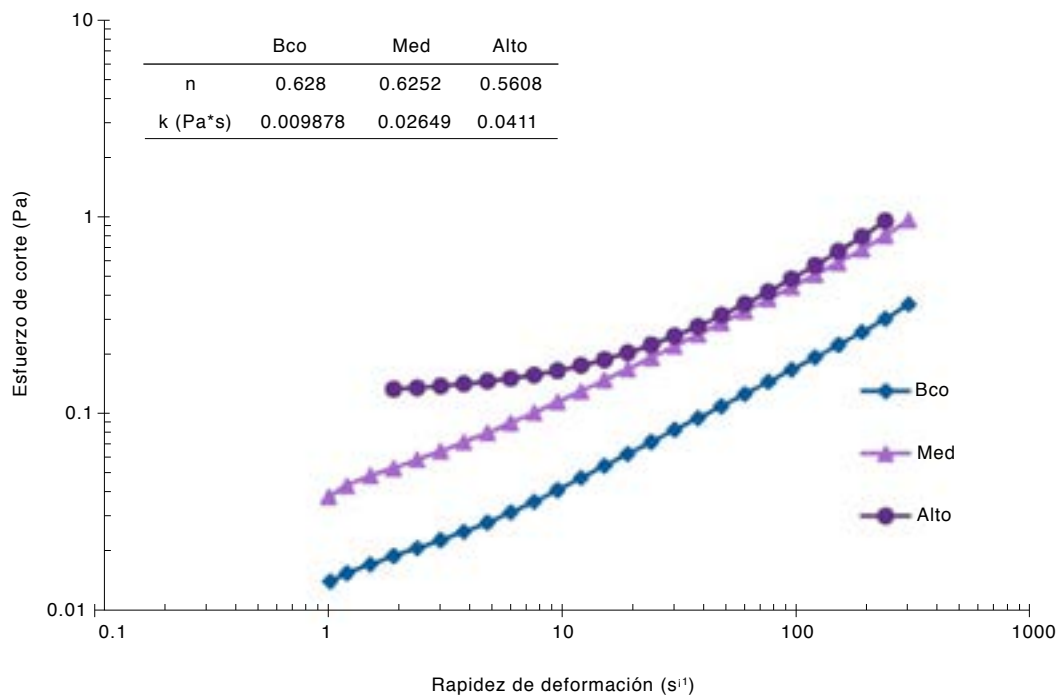


FIGURA 7. Esfuerzo de corte (Pa) vs rapidez de deformación (s^{-1}) 15 días después del inicio de la dieta.

la ley de potencia (n y k).

Así pues, en el esfuerzo de corte a una rapidez de deformación constante de $1 s^{-1}$ vs el tiempo de duración de la dieta se aprecia primero un aumento y luego un decremento (figura 8), esto se atribuye, al igual que la respuesta viscoelástica, al hematocrito contenido en la sangre, ya que la respuesta

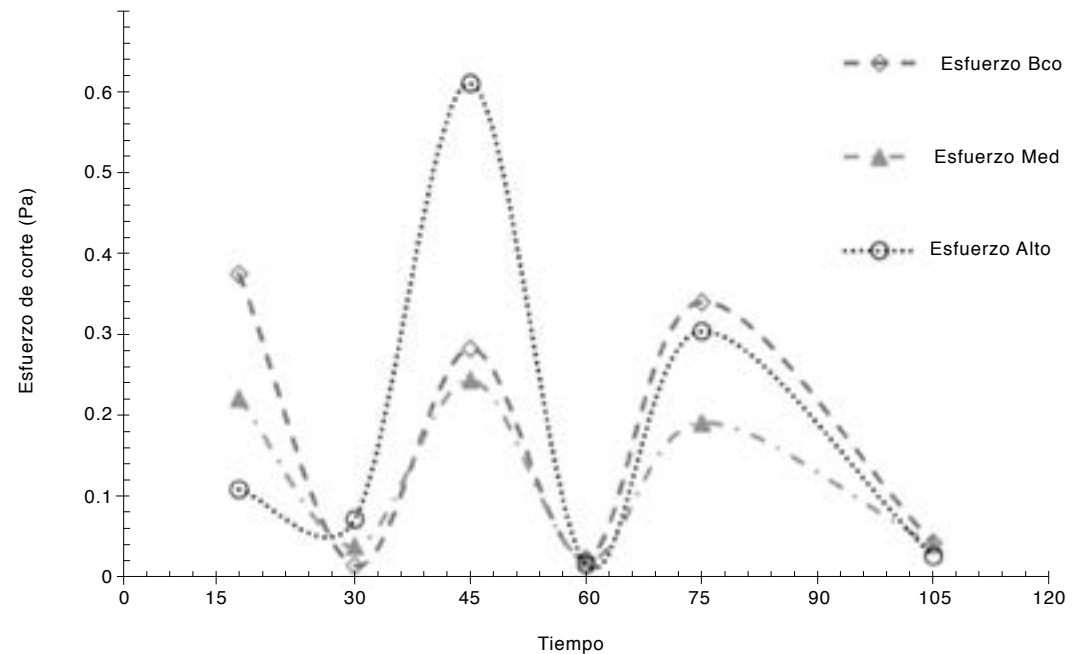


FIGURA 8. Esfuerzo de corte (Pa) a rapidez de deformación fija ($1 s^{-1}$) vs tiempo de duración de la dieta (días).

mecánica al flujo de la sangre depende mucho de la cantidad de células contenidas en ésta, por lo cual existe una relación entre la respuesta mecánica al flujo y el hematocrito.

CONCLUSIONES

Existen cambios en el nivel de colesterol en la población de estudio, que pueden estar relacionados con:

- 1) El metabolismo de las ratas, ya que éste es muy acelerado y sólo ingieren la cantidad de alimento que requiere el cuerpo para satisfacer sus necesidades.
- 2) La formación de ateromas en distintas partes del cuerpo de las ratas, esto hace que los excesos en el nivel de colesterol no se vean reflejados en la cantidad de colesterol presente en la sangre.
- 3) Al estar las ratas en grupo y tener un único sitio de alimentación, existe competencia por el alimento, lo que provoca que unas consuman una cantidad mayor que otras, de esto se deriva que en el mismo grupo hay ratas que tienen menor o mayor peso que la mayoría de éstas. Lo anterior se infiere de manera significativa en los resultados del nivel de colesterol, ya que se trabajó con *pulls* de sangre.

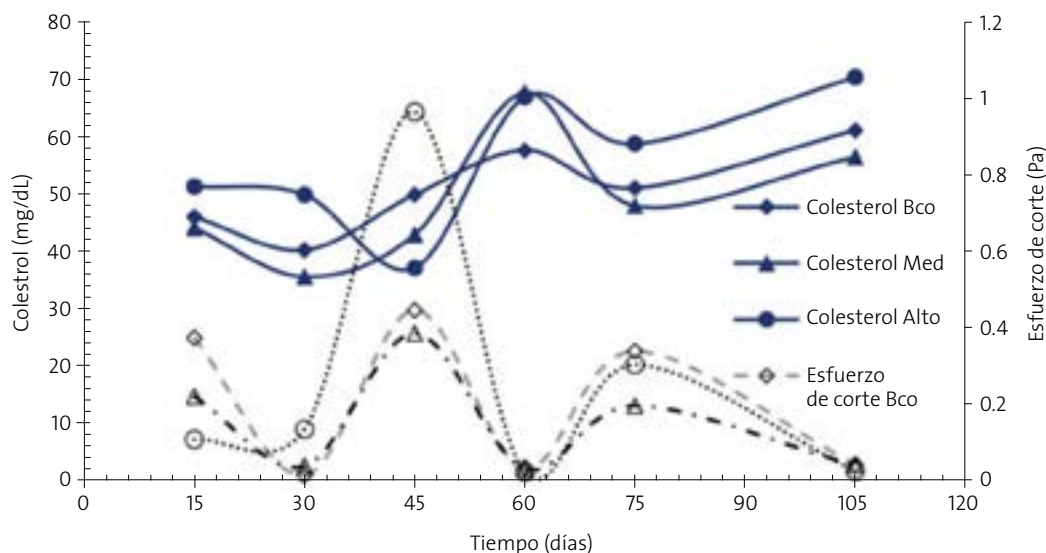


FIGURA 9. Nivel de colesterol (mg/dL), esfuerzo de corte (Pa) a una rapidez de deformación fija ($1s^{-1}$) vs tiempo de duración de la dieta (días).

Finalmente, al empatar los resultados bioquímicos con los resultados reológicos (figura 9) no siempre se obtuvo que el grupo que tiene la dieta con el mayor contenido de grasa sea el que presente mayor esfuerzo de corte; también se observa que un valor alto de colesterol corresponde a un esfuerzo de corte más bajo y un valor de colesterol bajo corresponde a un esfuerzo de corte mayor. Cabe resaltar que es importante realizar los análisis del hematocrito para poder determinar con exactitud estas variaciones del comportamiento reológico.

La sangre independientemente de la especie y del nivel de contenido de colesterol es un fluido complejo, de tipo adelgazante al flujo ($n < 1$), con posible esfuerzo de cedencia; así como en todo momento $G'' > G'$, es decir que la sangre presenta propiedades viscosas predominantes sobre las elásticas. En particular, la sangre de rata del grupo "alto" posee un comportamiento pseudosólido (una meseta a bajas frecuencias en la que el módulo elástico es independiente de la frecuencia, véase figura 4); el cual puede estar asociado con interacciones fisicoquímicas de las moléculas de colesterol presentes en el medio sanguíneo durante tiempos largos. El comportamiento observado está asociado directamente con la correlación colesterol total-hematocrito.

Las evaluaciones hemorreológicas y bioquímicas resultan eficaces para establecer patrones de manera cualitativa y cuantitativa de la estructuración sanguínea con diversos niveles de colesterol dentro de este tipo de sistemas biológicos. Hay variaciones en el comportamiento reológico de la sangre de rata, por lo cual es posible determinar mediante un método mecánico el nivel de colesterol en sangre. Aunque aún es necesario realizar un estudio similar con mamíferos más grandes, que tengan el metabolismo más parecido al humano, este método mecánico ya está preestablecido para humanos tal como lo reporta Moreno,⁸ y se podría aplicar en un futuro inmediato.

Este estudio hemorreológico en sistemas biológicos complejos permite establecer bases para el futuro diseño y aplicación de fórmulas farmacéuticas semisólidas con características reológicas idénticas a las de la sangre: fluidos nutrimentales endovenosos (para pacientes con problemas de cáncer, por ejemplo), diseño de apósitos, aplicación de nanopartículas cargadas con principios activos, etc. Mediante técnicas reométricas se logró identificar el efecto de la presencia de altos niveles de colesterol total en sangre y la repercusión en su comportamiento reológico. Desde el punto de vista tecnológico, la metodología propuesta para este estudio permitirá estimar el nivel de colesterol total en sangre a través de la comparación de una muestra con las curvas reológicas determinadas para diferentes niveles de colesterol. Se podrán obtener en un futuro dispositivos médicos que sean capaces de hacer estas determinaciones sin necesidad de tomar muestras de sangre de manera convencional (métodos no-invasivos).

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ D. Owens, G.H. Tomkin, "LDL as a Cause of Atherosclerosis", *The Open Atherosclerosis & Thrombosis*, **5** (2012), 13-21.
- ² A. Colpo, "LDL Cholesterol: Bad Cholesterol, or Bad Science?", *Journal of American Physicians and Surgeons*, **10** (2005), 83-89.
- ³ <http://ensanut.insp.mx/informes/ENSANUT2012ResultadosNacionales.pdf> [consulta: 9 de diciembre de 2013].
- ⁴ R.M. Ortega, "Importancia de las grasas en la alimentación", Departamento de Nutrición: Facultad de Farmacia, Universidad Complutense, Madrid, pp 2-17.
- ⁵ J.L. Paredes, E.A. Moreno, G. Premoli, M. Alarcón, A. Lugo de Yarbuh, J. Villarreal, S. Araujo y R. Borges, "Efectos de la ingestión de una dieta con alto contenido en grasas en ratas Wistar crónicamente infectadas con *Trypanosoma cruzi*", *Kasmera*, **37** (2009), 74-89.
- ⁶ W. Soler, D.C. Rodríguez, B. Angarita, C. Corredor, "Efecto de la dieta sobre lípidos de la sangre y el hígado en ratas", *Salud Uninorte*, **3** (1986), 19-29.
- ⁷ R. Hill, G. Wyse, M. Anderson, *Alimentos, energía y temperatura. Fisiología animal*, Madrid, Panamericana, 2006.
- ⁸ L. Moreno, F. Calderas, G. Sanchez-Olivares, L. Medina-Torres, A. Sánchez-Solis y O. Manero, "Effect of Cholesterol and Triglycerides Levels on the Rheological Behavior of Human Blood", *Korea-Australia Rheology Journal*, **27**(1), (2015), 1-10.
- ⁹ O.K. Baskurt, H.J. Meiselman, "Blood Rheology and Hemodynamics", *Seminars in Thrombosis and Hemostasis*, **29** (2003), 435-450.

manero@unam.mx



Las nanopartículas en zeolitas y otras matrices nanoporosas

V. Petranovskii, Centro de Nanociencias y Nanotecnología-UNAM e Instituto de Ciencias de la BUAP;
M.A. Hernández, Instituto de Ciencias de la BUAP, y G. Hernández, Ingeniería Química-BUAP.

INTRODUCCIÓN

La síntesis de las nanopartículas (NP) ocupa un lugar importante en la ciencia y la tecnología modernas. En todo el mundo se crearon nuevos centros, institutos y laboratorios de nanociencia y nanotecnología, que explotan las potencialidades de los materiales nanoestructurados en las áreas de ingeniería, catálisis, biotecnología, medicina, etc.^{1,2} El campo de la nanociencia ha creado un mito, más que cualquier otra rama de la ciencia en la historia; sin embargo, el potencial de este nuevo campo, en gran parte, todavía está frente a nosotros sin descubrir su valor. Lo que hemos aprendido hasta ahora con respecto a la peculiaridad de los procesos a escala nanométrica es sólo la punta del iceberg. El aumento del interés por los fenómenos en la nanoescala es una consecuencia natural del refinamiento espacial de la capacidad humana para manipular de forma controlada el sustrato de nuestra realidad física. Las propiedades de los materiales son sensibles al tamaño del grano a escala nanométrica y es un fenómeno que ha contribuido directamente al aumento de la nanociencia.

Cuando se preparan NP es imposible usarlas directamente en la mayoría de los casos. Para su uso práctico, es necesario estabilizarlas en algún tipo de soporte; de lo contrario, cuando las NP están suspendidas en el medio de reacción son difíciles de separar de los productos. Entonces, es evidente que las NP con tamaños en el intervalo de unos pocos nanómetros pueden aplicarse en procesos industriales sólo si están soportadas en matrices sólidas.

La catálisis fue una de las primeras tecnologías que utilizó ampliamente los logros de la nanociencia. Las primeras aplicaciones se centraron en la síntesis de catalizadores con alta relación entre superficie y volumen. Estas

estrategias involucran sobre todo la impregnación de sales de metales sobre soportes de elevada área superficial, produciendo NP cuasiesféricas con una tendencia a la aglomeración. Por desgracia, esta última propiedad de las NP metálicas provoca problemas en la estabilidad de los catalizadores. La mejora en la estabilidad de la fase activa es un desafío importante. Existe por ejemplo un método complicado y contradictorio, que es la preparación de las nanoestructuras *core-shell*, cuando cada nanopartícula está rodeada de una cubierta exterior, lo que evita su coalescencia durante las reacciones. La aplicación de tales materiales también requiere desarrollar el método de la separación posterior del catalizador de la mezcla de reacción, sin embargo los materiales *core-shell* se consideran como una de las posibles estrategias para resolver el problema de la estabilidad de las NP.³

Otra estrategia que sigue el principio “hágalo nano-manténgalo nano” es la estabilización de NP en matrices; existe, sin embargo, una tendencia a preferir las matrices inorgánicas debido a su estabilidad térmica y mecánica

y su inactividad química. La sílice (SiO₂), alúmina (Al₂O₃), las arcillas, los óxidos puros y mixtos y las zeolitas se utilizan mucho como soportes.

MATRICES POROSAS ORDENADAS Y NO ORDENADAS

Entre la gran variedad de materiales que existen para utilizarse como soportes sobresalen las zeolitas. Éstas tienen una estructura cristalina constituida por poros de tamaños de unos pocos nanómetros. La diferencia entre las matrices porosas ordenadas y desordenadas se ilustra en la figura 1; pero lo más importante en cuanto a la diferencia entre las zeolitas y otras matrices porosas radica en que éstas tienen una microporosidad ordenada y por eso tienen propiedades únicas y diferentes de otros materiales porosos.

Las propiedades de las NP dependen de manera crucial de su tamaño;

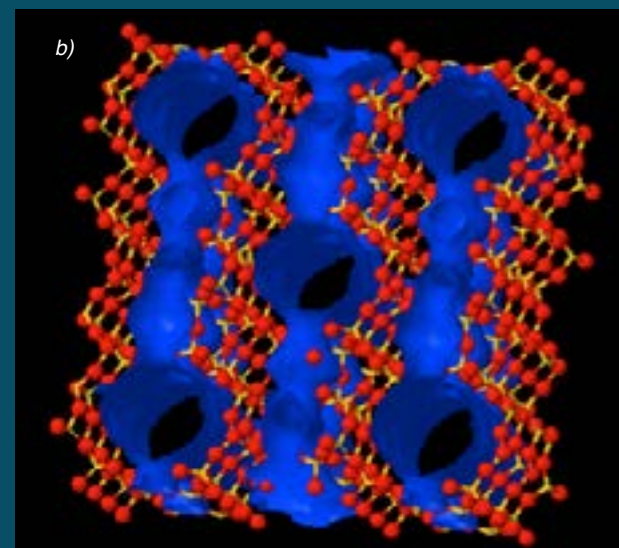
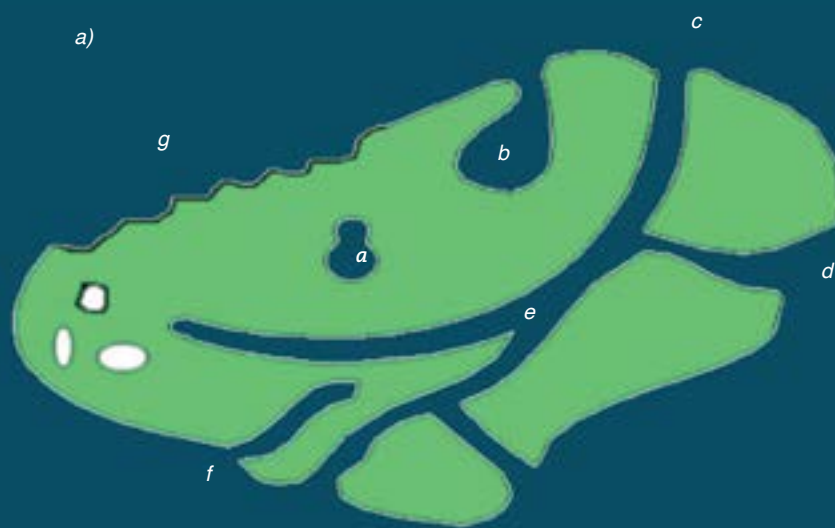


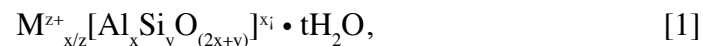
FIGURA 1. Matrices porosas: *a*) sección transversal de gel de sílice, material poroso y amorfo. Los poros tienen canales continuos de comunicación con la superficie externa del cuerpo, como *b*, *c*, *d*, *e* y *f*; que se describen como poros abiertos; algunos pueden estar abiertos solamente al final como *b* y *f*; otros pueden estar abiertos a los dos lados (poros atravesados) como *d*. También hay abiertos por todos lados, como *e*. Algunos poros también se clasifican de acuerdo con su forma: cilíndricos abiertos de uno u otro lado, *e*, o sin salida *f*, con cuerpo en forma de botella de tinta *b*, cuerpo de embudo *d*, cuerpo cortado o cerrado *a*. Se clasifican de otra manera desde el punto de vista de la porosidad, si la cara externa es rugosa, como *g*. *b*) matriz de la zeolita mordenita, material poroso y cristalino.

cambios muy pequeños en el número de átomos provocan cambios drásticos en sus propiedades. También, partículas con el mismo número de átomos pueden tener diferentes estructuras, esta diferencia influye fuertemente en sus propiedades, por lo tanto, la selección del soporte adecuado y el desarrollo de los métodos de preparación de las NP con tamaños y estructuras controlados son de gran importancia para incluir las NP en la tecnología del tercer milenio.

LAS ZEOLITAS

Las zeolitas tienen poros con nanotamaños, que son elementos de su estructura cristalina, con un valor distinto en su diámetro de poro para cada una de las estructuras.⁴ La dirección de los canales en el cristal y las distancias entre sus ejes son iguales; por lo tanto existe a nuestra disposición un espacio hueco cristalino, que se puede ocupar con una sustancia, formando NP con tamaños inferiores al diámetro del poro. Dos características inherentes a las zeolitas las hacen muy importantes para la síntesis de NP: su estructura y su composición química.

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados cristalinos con una estructura abierta, con cationes intercalados externamente. Su fórmula ideal es la siguiente:



donde M es un catión con carga (valencia) $z+$, (por ejemplo, Na^+ , K^+ , H^+ con $z = 1$, o Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} con $z = 2$), y t representa el contenido de H_2O adsorbida en los huecos. $[Al_x Si_y O_{(2x+y)}]^{x-}$ es la celda unitaria de la zeolita, con la carga negativa igual a $x-$. Para simplificar la descripción, de aquí en adelante identificaremos la celda con la letra Z, anotando también la forma catiónica; es decir que NaZ significa que la zeolita está en su forma sódica.

Actualmente (noviembre de 2014) se conocen 218 zeolitas con diferentes topologías.⁴ Sus estructuras están basadas en redes de tetraedros de SiO_4 y de AlO_4 . Los aniones de oxígeno O^{2-} de estos tetraedros sirven de puente y pertenecen a los dos tetraedros vecinos; entonces, su carga negativa está repartida entre dos cationes de Si^{+4} . De manera general, el esqueleto de las zeolitas está formado por tetraedros TO_4 , sin distinguir, cuál de los dos cationes $-Si^{+4}$ o Al^{+3} está ubicado en el centro del tetraedro. Aquí T representa átomos de Si o Al, unidos entre sí por puentes de oxígeno O^{2-} , localizados en los vértices de los tetraedros. La introducción de Al^{3+} en una posición con el número de coordinación igual a 4 genera el centro de carga negativa en este tetraedro AlO_4 (figura 2). Para equilibrar el balance de carga en el cristal de una zeolita es necesario agregar un catión adicional. Estos cationes, ubicados en los canales, no son elementos de la estructura cristalina, no forman enlaces que sean parte de la estructura y sólo están unidos en lugares cercanos al centro de la carga negativa del tetraedro AlO_2 por fuerzas de Coulomb. Por eso las zeolitas tienen propiedades de intercambio, porque cualquier catión alcalino o alcalinotérreo localizado en el canal puede equilibrar su carga. Como consecuencia, las zeolitas naturales tienen composición catiónica variable, en la mayoría de los casos son mezclas de Na^+ , K^+ , Mg^{+2} y Ca^{+2} .

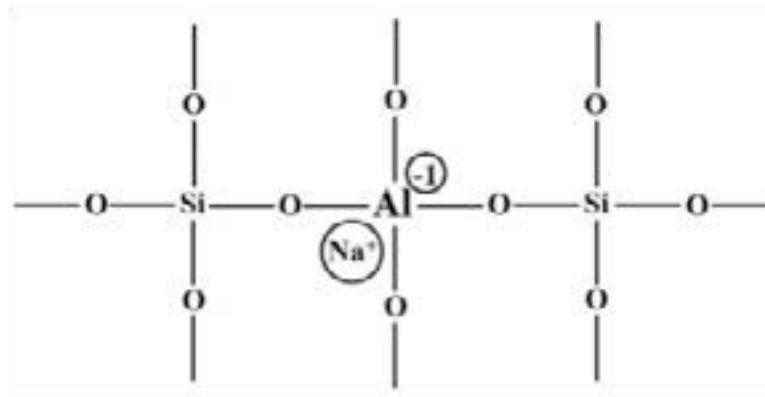


FIGURA 2. El tetraedro de Al en la estructura de zeolita genera una carga negativa. El catión de Na^+ equilibra esta carga, sin ser una parte definitiva de la estructura cristalina de la zeolita.

Los cationes pueden intercambiarse por otros cationes metálicos. Este intercambio mantiene la estructura de las zeolitas y nos da la posibilidad de introducir iones de diferentes metales dentro de su porosidad. Al combinar las sustancias elegidas, podemos realizar reacciones químicas dentro de la nanoporosidad. Primero, ejecutamos el proceso de intercambio catiónico:



Después, la zeolita intercambiada puede tratarse en un flujo de H_2 . Las moléculas de H_2 se difunden por los canales y reaccionan con los cationes Cu^{2+} , reduciéndolos:



Durante esta reacción el Cu^{2+} recibe electrones y se convierte en un átomo Cu^0 neutral, y los átomos de H_2 pierden electrones para convertirse en protones: los cationes H^+ . En el caso del ejemplo seleccionado, los Cu^0 están localizados dentro de la zeolita, la cual durante la reacción [3] se transforma en su forma protónica.

Ahora la carga de la rejilla zeolítica está equilibrada con H^+ , y los Cu^0 tienen completa libertad. Sus posiciones ocasionales pueden cambiarse cuando se difunden por la superficie interna de la zeolita. Entonces, pueden aglomerarse dentro de los canales y formar cúmulos. Cúmulos pequeños, de dos, tres, cuatro átomos, también se pueden difundir, hasta aglomerarse uno con otro; asimismo pueden crecer por aglomeración con los Cu^0 . Dentro de los canales el crecimiento de las NP :



está limitado sólo por la sección transversal del canal —sus tamaños no pueden ser más grandes que el tamaño de poro.⁵

Si en el proceso de difusión los cúmulos salen hacia la superficie externa del cristal, su crecimiento no está limitado por los diámetros de poros y puede continuar tanto como permitan los parámetros termodinámicos del sistema zeolita-cobre. Las nanopartículas de Cu_n , que son más grandes que el diámetro de poro y por lo tanto crecen en la superficie de las zeolitas, dan origen a la banda de resonancia plasmónica en los espectros de UV-Vis.⁶ Procesos similares se realizan con zeolitas intercambiadas con Ag^+ o con otros metales,⁷ lo que permite preparar una gran variedad de materiales al variar el metal seleccionado y la estructura de la zeolita.

Las reacciones que ocurren en los nanoespacios dentro de los canales de las zeolitas no están limitadas sólo a las reacciones de reducción por H_2 . La variedad de las reacciones posibles da oportunidad de sintetizar NP con propiedades semiconductoras en los canales, mediante una serie de tratamientos,⁸ primero se intercambia un catión de Cd^{2+} :



para tener este ingrediente preparado, y después se realiza su reacción con el anión de ácido sulfhídrico, tratando la zeolita intercambiada con la solución de su sal sódica:



o, de otra manera,⁹ poniendo la CdZ en el flujo de H_2S gaseoso:



Se observa que el material preparado como resultado de la reacción no es igual en los dos casos [6] y [7]. El catión Cd^{2+} junto con el anión S^{2-} ocasiona la formación del mismo semiconductor CdS , pero estas “moléculas” están localizadas en diferentes ambientes, dentro de la zeolita

sódica en el caso de la reacción [6], denominado CdS@NaZ, o en su forma protónica en el caso de la reacción [7], denominado CdS@HZ. Está claro que las propiedades de las NP de CdS que se localizan en las diferentes matrices no pueden ser iguales; el coeficiente de difusión de CdS también es diferente en los distintos ambientes y los tamaños de las NP finales serán diferentes.

Las NP de los semiconductores soportados en las zeolitas pueden ser mucho más activas en varias aplicaciones, por ejemplo en materiales fotocatalíticos, con respecto a las películas y micropartículas, debido a su pequeño tamaño, que conlleva al desarrollo de efectos cuánticos.¹⁰ El tamaño de las NP se controla por el tamaño de las cavidades de las zeolitas y por sus posiciones en el espacio interior de la matriz. Se observó la formación de partículas tanto dentro de los poros como en la superficie externa de cristales de zeolita; este procedimiento se amplió a la síntesis de otros semiconductores en otras zeolitas.¹¹ La variedad de la química en los nanospacios de las cavidades de las zeolitas abre una ruta a la ingeniería de los nanomateriales.



FIGURA 3. Barco en una botella.

LOS SISTEMAS INSEPARABLES: EL BARCO DENTRO DE LA BOTELLA

Entre los métodos de síntesis de NP escondidos dentro de la porosidad de las matrices de diferente naturaleza existe un caso especial llamado *ship-in-a-bottle synthesis*. Se refiere a un juguete famoso, un modelo de velero dentro de una botella. Es imposible que por el cuello de una botella pase el barco junto con los mástiles y velas, pero todos lo vemos a través del vidrio transparente de la botella (figura 3). Una por una, las partes se meten en la botella y después el artesano las arma y las pega: el barco construido es más grande que la boca. Ahora el barco está atrapado y no existe posibilidad de sacarlo sin romper el barco o la botella.

El “barco en la botella” no es el único ejemplo de este tipo de estructuras, que son formalmente independientes pero están unidas por razones topológicas. Los amantes de las bebidas curiosas saben lo que es la “pera en la botella de licor” (figura 4). Este ejemplo es aún más misterioso que el montaje del barco dentro de una botella, pero se revela de una manera bastante simple: la botella se pone sobre el ovario de la fruta y luego la pera simplemente crece dentro de la botella; sin embargo, cuando la pera está encerrada en la botella, son inseparables hasta romper uno de los dos elementos del sistema.



FIGURA 4. Licor de pera (en la botella).

Los ejemplos mencionados son muy comunes en el mundo de los tamaños que nos rodean, pero en el mundo “nano” también existen las “arquitecturas moleculares mecánicamente entrelazadas”. Se dice que están enlazados por “enlace mecánico”, nombre que no refleja la correcta situación existente. A diferencia de las estructuras moleculares clásicas, las moléculas entrelazadas están compuestas de dos o más componentes que no están conectados por enlaces químicos, éstos no pueden separarse sólo por efectos de su forma y tamaños. Los ejemplos más claros de tales sistemas de moléculas químicas son los catenanos y los rotaxanos (figura 5).



Catenano



Rotaxano

Figura 5. Sistemas químicos entrelazados mecánicamente.

Un catenano está compuesto de dos o más macrociclos entrelazados. Los anillos no se pueden separar sin romper sus enlaces covalentes. Un rotaxano se forma cuando se coloca una molécula en forma de anillo en el mango de una molécula con forma de mancuerna. Los dos componentes están mecánicamente atrapados, ya que los extremos de la mancuerna son más grandes que el diámetro interior del anillo y esto evita su separación. Tales objetos no son sólo curiosidades químicas; se encuentran en sistemas biológicos entre péptidos naturales y se sintetizan otras moléculas bioorgánicas con estructuras parecidas para varias aplicaciones.¹² Para aquellos interesados en el tema, como una lectura adicional recomendamos el libro *Beauty in Chemistry*, un título muy expresivo.¹³ Los autores del segundo capítulo, llamado “La unión mecánica: Una obra de arte”,¹⁴ subrayan que los objetos mecánicamente entrelazados o, en otras palabras, ligados topológicamente, están en todas partes en el mundo y en casi todas las escalas de la materia. El pequeño mundo de las moléculas entrelazadas mecánicamente se ha conectado con el mundo ordinario y molecular simbólicamente a través de la investigación creativa y las obras de arte.

SHIP-IN-A-BOTTLE MATERIALES ESTABILIZADOS EN LAS MATRICES ZEOLÍTICAS

Regresemos a la estabilización de las NP en las matrices porosas, recordemos que entre más de 200 topologías de las zeolitas hay algunas con cavidades formadas en el lugar de la intersección de los canales, cuyos diámetros son más grandes que los diámetros de entrada en dichas cavidades, por ejemplo la zeolita LTA (figura 6).

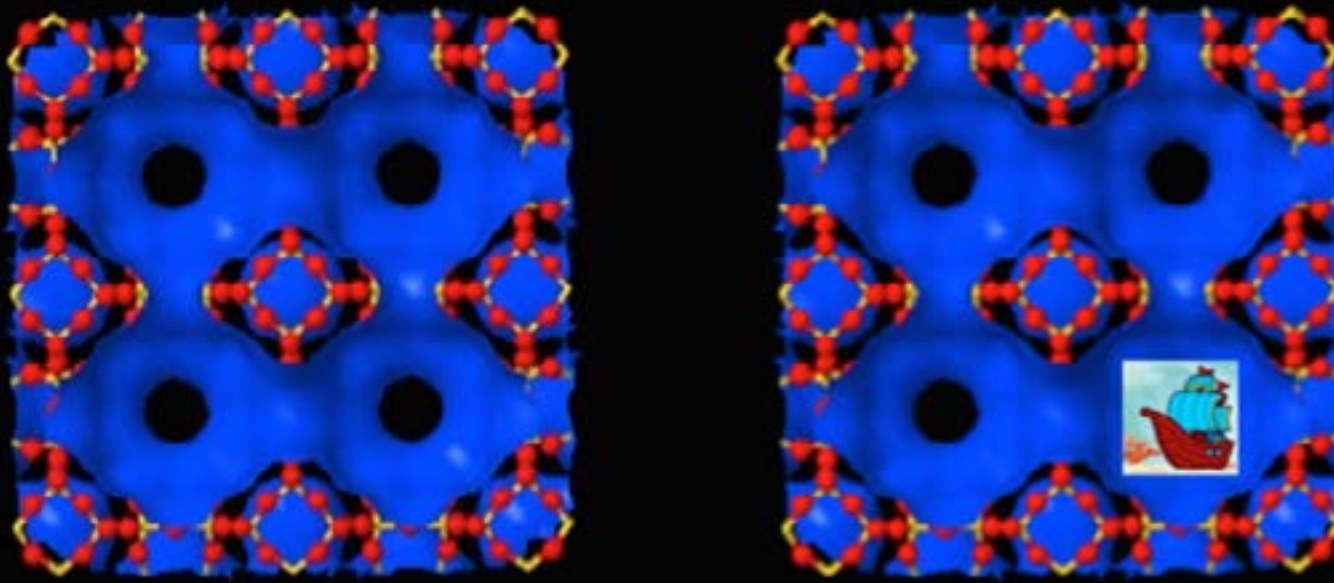


FIGURA 6. Estructura de la zeolita LTA,⁴ que permite la formación de los complejos atrapados dentro de la “botella” de la cavidad.

Átomo por átomo, molécula por molécula, cúmulo por cúmulo se difunden los componentes de las NP, y se aglomeran en las cavidades de la zeolita. En el momento en que las NP se engrosan tanto que su tamaño llega a ser mayor que la entrada en la cavidad, nuestro objeto se convierte en una de las partes del sistema inseparable.

EN BUSCA DE MATRICES CON “BOTELLAS” EN SU ESTRUCTURA

Las relaciones entre los diámetros de los canales que se intersectan formando cavidades y los diámetros de las cavidades formadas dentro de las zeolitas permiten seleccionar la matriz para preparar un catalizador de tipo *ship-in-a-bottle*.

Existe un método fisicoquímico para encontrar matrices adecuadas: el estudio de adsorción de gases o vapores. La adsorción es un proceso en el

que un átomo o molécula se retiene sobre la superficie externa o dentro de los poros, ocupando el área y el volumen disponible de acuerdo con su tamaño. El estudio del equilibrio de adsorción-desorción reversible a temperatura constante de un material permite evaluar las características del sistema poroso.

La tabla 1 muestra la clasificación de los poros de acuerdo con su amplitud crítica (diámetro), W , y ejemplos de varios materiales macro, meso y microporosos. En los microporos, los potenciales de ambas paredes se traslapan debido a que se encuentran muy cerca una de otra; esto conduce a que el potencial de interacción con las moléculas del adsorbato sea mucho mayor. En los mesoporos se lleva a cabo el fenómeno de la condensación capilar en virtud de la extrema curvatura de los meniscos del líquido y las isothermas de adsorción correspondientes exhiben el llamado ciclo de histéresis. Los macroporos son tan anchos, que es imposible determinar la curvatura del menisco debido a que la

TABLA 1. Clasificación de poros; W (nm), IUPAC

TIPO DE SÓLIDO	AMPLITUD W, NM	FENÓMENO OCURRENTE	MC	EJEMPLO
Macroporoso	$W > 50$	Adsorción multimolecular	Hg	Cenizas del Popocatepetl
Mesoporoso	$W = 2-50$	Adsorción multimolecular	N_2	Arcillas, óxidos inorgánicos
Nanoporoso		Adsorción multimolecular		MCM, MFO
Microporoso	$W < 2$	Llenado volumétrico	Molécula sonda	Zeolitas, SiO_2 sol-gel, carbón
Supermicroporoso	$0.7 < W < 2$			
Ultramicroporoso	$0.35 < W < 0.7$			
Ultraporoso	$W < 0.35$			

isoterma de adsorción tiende a la recta cuando la presión relativa $p/p^0 \sim 1$. En tales casos la distribución de tamaños de poros se evalúa por la porosimetría de mercurio. En los últimos años se ha aceptado clasificar los microporos en ultramicroporos, si hay un aumento brusco de la cantidad de sustancia adsorbida a bajas p/p^0 , y supermicroporos, si se encuentran entre los ultramicroporos y los mesoporos.¹⁵

Todos estos límites son en cierta medida arbitrarios, en virtud de que los mecanismos de llenado de poro dependen de su forma. La totalidad del volumen accesible en los microporos puede considerarse como un espacio de adsorción y el proceso de llenado que ocurre es distinto del recubrimiento superficial. El proceso primario en el llenado de los microporos es el mecanismo predominante en los poros con dimensiones similares a las dimensiones de las moléculas de adsorbato. El proceso secundario se realiza dentro de los supermicroporos (p/p^0 entre $10^{-2} \sim 10^{-1}$), donde caben hasta cinco capas de moléculas adsorbidas. La International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) ha realizado una clasificación que agrupa las isotermas de adsorción en seis tipos (figura 7).¹⁶

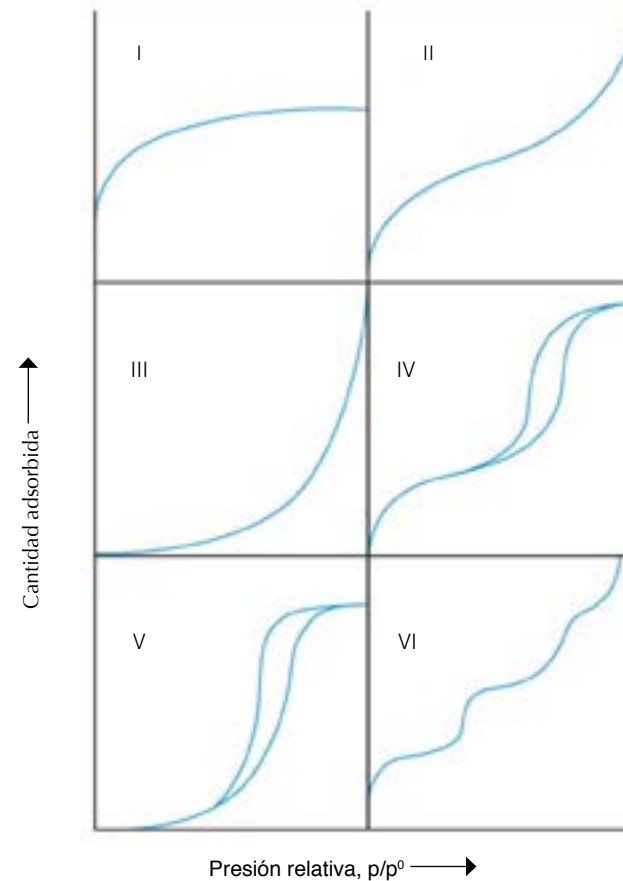


FIGURA 7. Isotermas de adsorción.

Las isothermas del tipo I se presentan en sólidos con superficies externas relativamente pequeñas (carbones activados, zeolitas y ciertos óxidos porosos), donde la adsorción límite está determinada por el volumen accesible de microporos. Las isothermas del tipo II se obtienen con un adsorbente no poroso o macroporoso y presentan una adsorción de monocapa-multicapa sin restricciones. Las isothermas del tipo III no son comunes, pero hay un cierto número de sistemas (por ejemplo, N_2 sobre polietileno) que dan isothermas con una curva gradual. Aspectos característicos de las isothermas del tipo IV son su ciclo de histéresis que se asocia con la condensación capilar en los mesoporos y el límite de la cantidad adsorbida en un intervalo de p/p^0 alto. Las isothermas del tipo V son poco frecuentes; se parecen a las isothermas del tipo III, en las que la interacción adsorbente-adsorbato es débil. Las isothermas del tipo VI representan la adsorción escalonada en multicapas sobre una superficie uniforme. La altura del escalón representa la capacidad de la monocapa para cada capa adsorbida y, en el caso más simple, permanece casi constante en dos o tres capas. Entre los ejemplos de isothermas del tipo VI están las obtenidas con N_2 sobre zeolitas LTA y ZSM-5 y en materiales MCM.¹⁷

La IUPAC también estableció una clasificación de los ciclos límite de histéresis en cuatro tipos y relacionó la forma de las diversas curvas límite (ascendentes o descendentes) con ciertos tipos geométricos de poro. Dos tipos extremos se ilustran en la figura 8 como H1 y H4. En el primero, las dos ramas son casi verticales y aproximadamente paralelas en un intervalo de cantidades adsorbidas, mientras que en el segundo son aproximadamente horizontales y paralelas en un intervalo de p/p^0 . En ciertos aspectos, los tipos H2 y H3 pueden considerarse intermedios entre esos dos extremos. Aunque el efecto de varios factores sobre la histéresis de adsorción no está completamente entendido, las formas de los ciclos de histéresis se han identificado con frecuencia con estructuras específicas de poro. Así, el tipo H1 se asocia en general con materiales

porosos constituidos por aglomerados compactos de esferas más o menos uniformes dispuestas de manera bastante regular y que, por lo tanto, tienen distribuciones estrechas de tamaños de poro. Muchos adsorbentes porosos tienden a dar ciclos de H2, pero en tales sistemas la distribución de tamaños y formas de poro no están bien definidas. El ciclo de H2 es muy difícil de interpretar; en el pasado se atribuyó a una diferencia en el mecanismo de los procesos de evaporación y condensación que tiene lugar en poros con cuellos estrechos y cuerpos anchos (conocidos frecuentemente como poros con forma de botella de tinta), pero ahora se reconoce que esta es una visión simplificada y que han de tenerse en cuenta los efectos de conectividad en la red de poros.

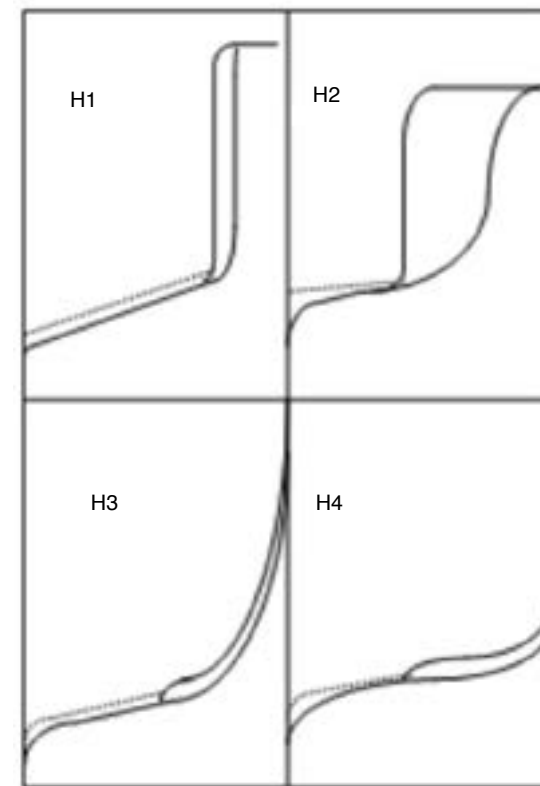


FIGURA 8. Ciclos de histéresis.

El ciclo del tipo H3 que no presenta una adsorción límite a p/p^0 alta, se encuentra en agregados de partículas en forma de placas que dan origen a poros en forma de rendijas. En muchos sistemas puede observarse histéresis, que se extiende hasta las más bajas presiones alcanzables. Este fenómeno puede asociarse con el hinchamiento de la estructura porosa no rígida o con la retención irreversible de moléculas en los poros de aproximadamente el mismo ancho que las molécula del adsorbato.

CONCLUSIONES

El esqueleto de las zeolitas ofrece un medio único para estabilizar NP de materiales diferentes. La arquitectura espacial, muy regular, uniforme en sus nanoporos interconectados, y su alta estabilidad térmica hacen que las matrices zeolíticas sean materiales adecuados y preferidos para el crecimiento de cúmulos metálicos y en especial de NP semiconductoras en sus cavidades. Algunas de las zeolitas ofrecen una característica especial en su estructura: tienen poros en forma de “botella”. Tales zeolitas permiten sintetizar complejos *ship-in-a-bottle*, que son más estables que las NP comunes.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero del Proyecto Conacyt núm. 102907 y del Proyecto DGAPA-UNAM núm. IN110713.

BIBLIOGRAFÍA

¹V. Mangematin, S. Walsh, “The Future of Nanotechnologies”, *Technovation*, **32** (2012), 157-160.

²V. Uskokovic, “Nanotechnologies: What We Do Not Know”, *Technol Soc.*, **29** (2007), 43-61.

³Q. Zhang, I. Lee, J. Joo, F. Zaera, Y. Yin, “Core-Shell Nanostructured Catalysts”, *Acc. Chem. Res.*, **46** (2013), 1816-1824.

⁴Database of Zeolite Structures, disponible en: International Zeolite Association: <http://www.iza-structure.org/databases/> [consulta: 4 de noviembre de 2014].

⁵F. Chávez-Rivas, V. Petranovskii, R. Ulloa, “Growth of Copper Nanoparticles in Erionite Matrix”, *Rev. Mex. Fís.*, **56** (2010), 328-333.

⁶C. López-Bastidas, E. Smolentseva, V. Petranovskii, R. Machorro, “Plasmon Features of Coinage Metal Nanoparticles Supported on Zeolites”, *Plasmonics*, **8** (2013), 1551-1558.

⁷V. Gurin, V. Petranovskii, N. Bogdanchikova, “Silver and Copper Nanostructures within the Erionite Regular Lattice: Interplay between Intra- and Extra-Crystalline Locations”, *Mat. Sci. Eng.*, **C23** (2003), 81-85.

⁸V. Bogomolov, M. Ivanova, V. Petranovskii, V. Poborchii, V. Soloviev, “Synthesis and Optical and Photoelectric Properties of Three-Dimensional Superlattices of CdS Clusters in A- and X Zeolites”, *Sov. Tech. Phys. Lett.*, **17** (1991), 403-404.

⁹N. Herron, Y. Wang, M. Eddy, G. Stucky, K. Moller, T. Bein, “Structure and Optical Properties of Cadmium Sulfide Superclusters in Zeolite Hosts”, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989), 530-540.

¹⁰ A. Yoffe, "Semiconductor Quantum Dots and Related Systems: Electronic, Optical, Luminescence and Related Properties of Low Dimensional Systems", *Adv. Phys.*, **50** (2001), 1-208.

¹¹ A. Corma, H. García, "Zeolite-Based Photocatalysts", *Chem. Commun.*, (2004), 1443-1459.

¹² D. Ackermann, T. Schmidt, J. Hannam, C. Purohit, M. Famulok, "A Double-Stranded DNA Rotaxane", *Nat. Nanotechnol.*, **5** (2010), 436-442.

¹³ L. Fabbrizzi (ed.), *Beauty in Chemistry. Artistry in the Creation of New Molecules. Topics in Current Chemistry*, Nueva York, Springer, 2012.

¹⁴ C. Bruns, J. Stoddart, "The Mechanical Bond: A Work of Art", *Top. Curr.*, **323** (2012), 19-72.

¹⁵ K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemienievska, "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid System", *Pure Appl. Chem.*, **57** (1985), 603-619.

¹⁶ J. Groen, L. Peffer, J. Pérez-Ramírez, "Pore Size Determination in Modified Micro- and Mesoporous Materials. Pitfalls and Limitations in Gas Adsorption Data Analysis", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **60** (2003), 1-17.

¹⁷ K. Sing, R. T. Williams, "The Use of Molecular Probes for the Characterization of Nanoporous Adsorbents", *Part. Part. Syst. Char.*, **21** (2004), 71-79.

vitalii@cnyu.unam.mx

Actividad antirradical de pigmentos omocromos

Yanet Romero Nava, IIM-UNAM

En la naturaleza el color no sólo brinda diversidad a las especies, sino que juega un papel crucial para la comunicación y supervivencia de los individuos. Un claro ejemplo de esto ocurre durante la selección sexual en aves, cuando el macho colorea su plumaje para conseguir la atención de la hembra y garantizar así que sus genes sean transmitidos a la siguiente generación. Diferentes tipos de mariposas utilizan el camuflaje para evitar ser presa de algún depredador. Al mismo tiempo, mimetizarse con el ambiente permite a algunas arañas conseguir mayor cantidad de presas.

La coloración en un animal puede ser estructural, debido a características físicas de la piel y los tejidos, o pigmentario, proveniente de moléculas localizadas en células especializadas llamadas cromatóforos. Los principales pigmentos en el reino animal abarcan las melaninas, los carotenos, los omocromos, los derivados purínicos como guanina, flavina o pteridina, las porfirinas, las bilinas y algunos pigmentos involucrados en el sistema respiratorio, como la hemocianina y la hemoglobina.



FIGURA 1. Al mimetizarse con el entorno, la araña cangrejo consigue atrapar más presas. (Ilustración tomada de: M. Riou Christidès, *J. Chem. Ecol.*, 36 (2010).

Diferentes estudios en biología y ecología muestran que los pigmentos no sólo cumplen con el objetivo de colorear los tejidos, sino que tienen características protectoras. La melanina, por ejemplo, protege a las células del daño producido por la radiación ultravioleta. El grupo de los carotenos, pigmentos de tonalidades amarillas, anaranjadas y rojas, se ha estudiado ampliamente de forma tanto experimental como teórica, corroborando en ambos casos su gran capacidad antioxidante. Se ha encontrado que ciertos pigmentos actúan a la vez como antirradicales para combatir el exceso de radicales libres en el organismo.

Los radicales libres son especies químicas caracterizadas por tener un electrón desapareado, por lo cual son moléculas muy inestables capaces de reaccionar fácilmente. Para que un organismo se encuentre saludable, se requiere que la cantidad de radicales libres sea baja; esto implica que exista un equilibrio entre ellos y los antirradicales, es decir las sustancias encargadas de eliminarlos. Si la concentración de radicales libres es alta se produce estrés oxidativo, que es muy perjudicial ya que se ha reportado que está directamente relacionado con diversas enfermedades, como el cáncer, la arterosclerosis, el Alzheimer y los desórdenes neurológicos, entre otras. Por esta razón, en los últimos años se han incrementado los estudios sobre la capacidad antirradical de diferentes sustancias, debido a las potenciales aplicaciones para combatir el estrés oxidativo, así como el posible efecto en el tratamiento y la prevención de enfermedades.

OMOCROMOS COMO ANTIOXIDANTES

Los omocromos son pigmentos presentes principalmente en artrópodos e insectos que abarcan tonalidades amarillas, rojas, cafés e incluso azules y violetas. Son los principales productos de la ruta metabólica del triptófano y entre ellos se encuentran la kinurenina, el ácido kinurénico, la 3-hidroxicinurenina, la xantomatina y la omatina D.

Análisis experimentales realizados en arañas, larvas de gusano y moscas han puesto en evidencia que presentan propiedades antirradicales. En el caso particular de la 3-hidroxicinurenina, se ha encontrado una actividad antirradical similar a la del ácido ascórbico, el cual protege las células grasas de la peroxidación. También se ha reportado la capacidad de la kinurenina como atrapador de especies reactivas mediante experimentos in vivo con roedores.

El principal interés en los omocromos reside en que si bien existen diversos resultados experimentales al respecto, aún no se cuenta con análisis teóricos que estudien la actividad antirradical de estas moléculas, ni de los mecanismos que les confieren tales propiedades.

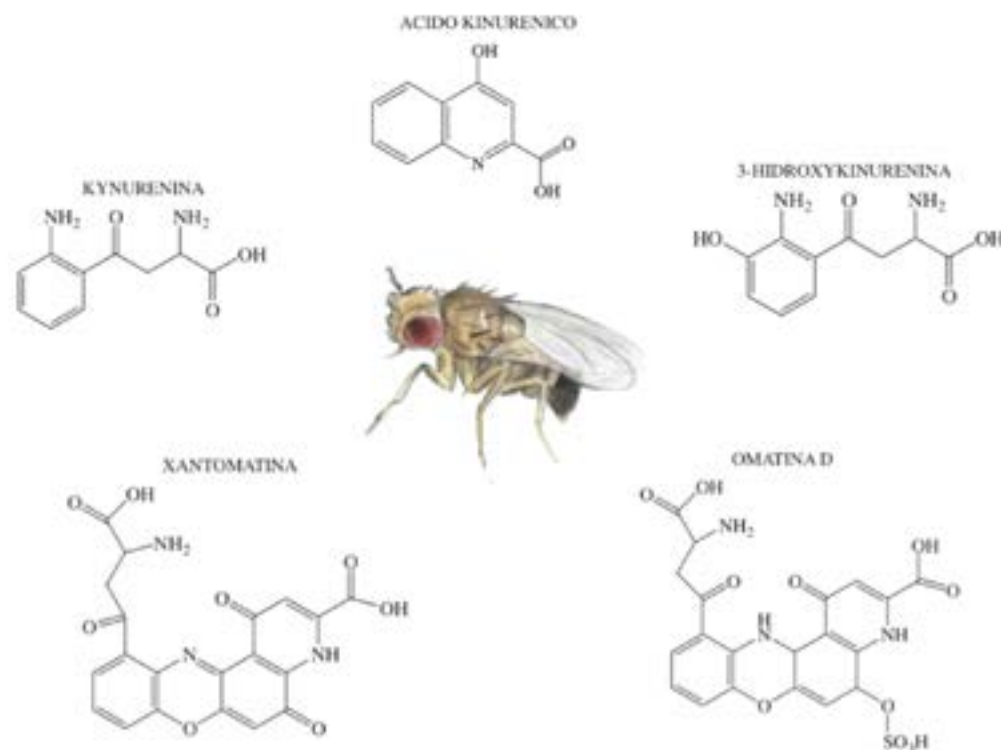


FIGURA 2. El nombre omocromo proviene de la raíz *omo* que significa ojo, y *romo* que significa color. Se les puso este nombre debido a que son las sustancias que dan el color pardo y rojizo a los ojos de los insectos.

METODOLOGÍA DEL ANÁLISIS TEÓRICO

La capacidad antirradical se puede estudiar a través de los mecanismos que utilizan las moléculas para combatir a los radicales libres. Entre los principales se encuentran la transferencia electrónica, la transferencia del átomo de hidrógeno y la formación del aducto con el radical. Los estudios teóricos actuales han utilizado ampliamente la teoría de los funcionales de la densidad (TFD), ya que ha mostrado ser una herramienta poderosa para la descripción de los mecanismos y de las propiedades antirradicales de diferentes especies moleculares. En este análisis se realiza el estudio de los mecanismos de transferencia electrónica y del átomo de hidrógeno en omocromos desde el enfoque de dicha teoría.

Como punto de inicio se realizó una búsqueda, con métodos de mecánica molecular, de las diferentes configuraciones posibles, dada la fórmula estructural de cada uno de los omocromos. Después se realizó una optimización de las geometrías en el marco de la TFD, tomando como método el funcional híbrido B3LYP en conjunto con la base 6-311G+(d,p). Se confirmó que las estructuras optimizadas correspondieran a un mínimo en la curva de la energía potencial a través del análisis de las frecuencias. Las estructuras más estables correspondieron a aquellas con menor energía y ninguna frecuencia imaginaria.

Para el análisis del mecanismo de transferencia electrónica se realizó el cálculo de las energías de ionización y las afinidades electrónicas para los omocromos, ya que éstas están relacionadas directamente con la capacidad de una molécula para transferir carga. En este análisis se utilizó como disolvente el agua, para emular un medio polar, en el que posiblemente se encuentren los omocromos en los tejidos biológicos. Con la finalidad de realizar una comparación gráfica entre los diferentes omocromos y un conjunto de radicales libres (OH•, OOH•, NO₂• y CH₃O•) se realizó el mapa donador aceptor, que es una herramienta gráfica que permite

comparar al mismo tiempo energías de ionización y afinidades electrónicas de diferentes moléculas.

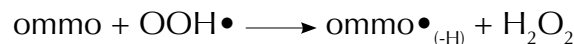
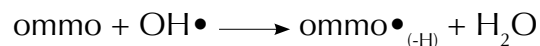
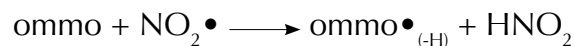
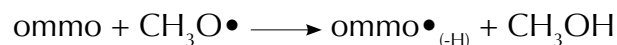
El mecanismo de transferencia del átomo de hidrógeno se estudió a partir de la energía de disociación y las energías libres de Gibbs de la transferencia. Se consideraron todos los átomos de hidrógeno de la molécula que pueden ser transferidos y se trabajó con el mismo conjunto de radicales libres utilizados en la transferencia electrónica.

La energía de disociación se calculó a partir de la fórmula:

$$D_0 = [E(H) + E(\text{omocromo}_{(-H)} \bullet)] - [E(\text{omocromo})]$$

donde E(omocromo) representa la energía del omocromo y E(omocromo_(-H)) la del omocromo sin un hidrógeno. E(H) es la energía del átomo de hidrógeno.

Para el cálculo de la energía libre de Gibbs de la transferencia se consideraron las siguientes reacciones con los radicales:



PRINCIPALES RESULTADOS

Las estructuras optimizadas para los omocromos muestran en todos los casos que se favorece la formación de puentes de hidrógeno. Una mayor

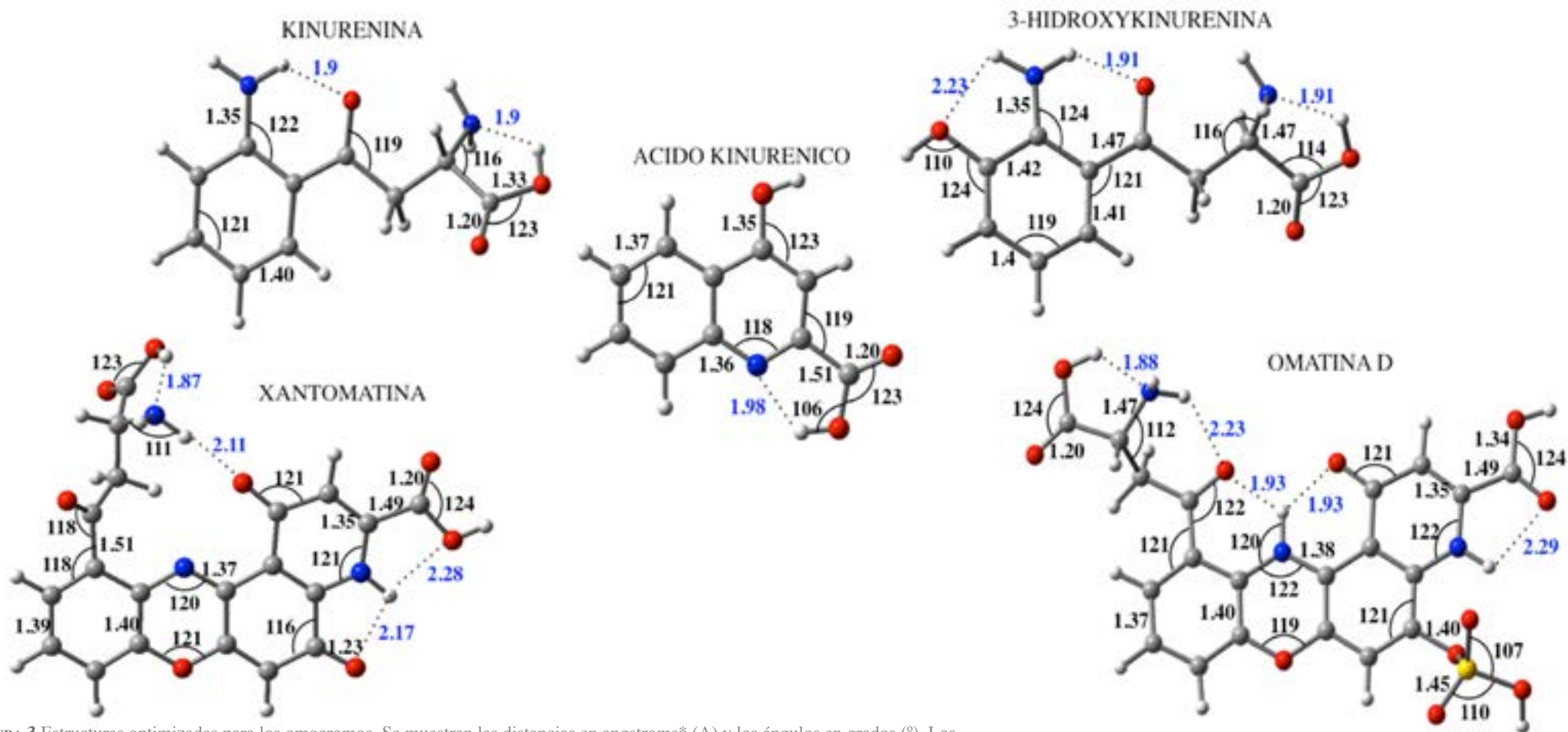


FIGURA 3 Estructuras optimizadas para los omocromos. Se muestran las distancias en angstroms* (Å) y los ángulos en grados (°). Los puentes de hidrógeno se representan con líneas punteadas.

cantidad de puentes de hidrógeno estabiliza la molécula.

En cuanto a la transferencia electrónica, se hizo el análisis de las energías de ionización y afinidades electrónicas. Una molécula con una baja energía de ionización cederá más fácilmente un electrón. Por el contrario, si presenta una alta afinidad electrónica aceptará carga más fácilmente. Este comportamiento se puede observar más claramente con el mapa donador aceptor, que consiste en una gráfica cuyo eje horizontal corresponde a la afinidad electrónica y el vertical a la energía

de ionización. En él, una especie que se encuentre abajo a la izquierda será un mejor donador de electrones; por el contrario, una especie que esté arriba a la derecha aceptará electrones más fácilmente. Al comparar los omocromos con los radicales $\text{OH}\cdot$, $\text{OOH}\cdot$, $\text{NO}_2\cdot$ y $\text{CH}_3\text{O}\cdot$, se observa que los omocromos actúan como donadores de electrones. Por lo tanto, éstos resultarían buenos antirradicales, ya que al donar carga, eliminan a los radicales libres. En el mapa también se muestran dos carotenos de los cuales se ha reportado su capacidad antirradical: la astaxantina y el betacaroteno. La posición de los carotenos en el mapa indica que su

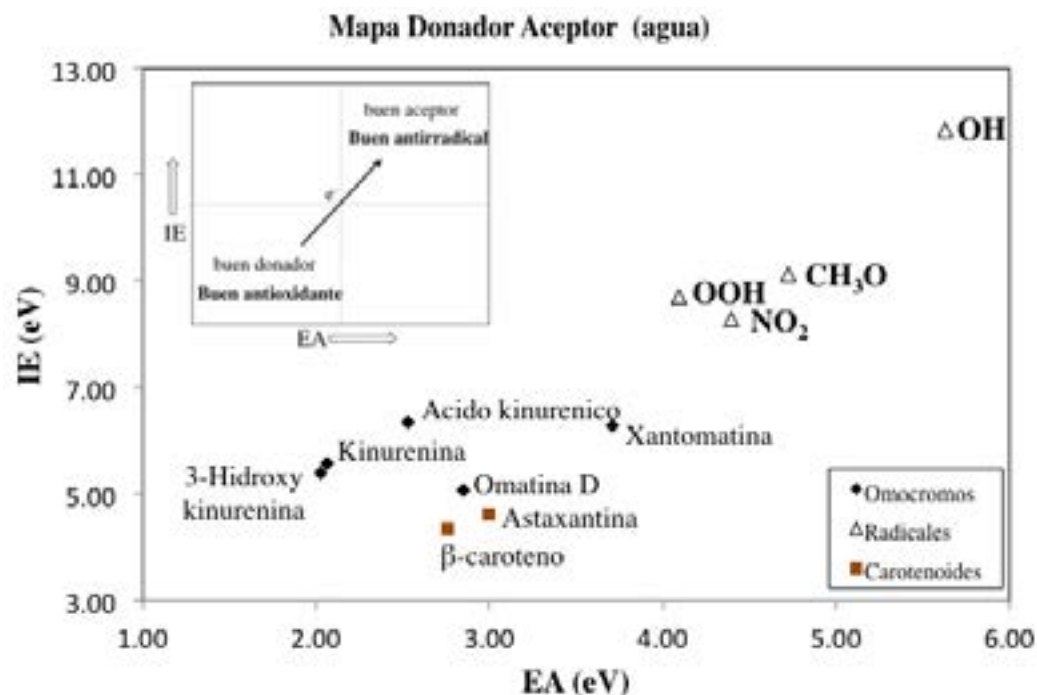


FIGURA 4. Mapa donador aceptor para omocromos considerando como disolvente el agua.

capacidad antirradical es similar a la de los omocromos, en particular a la de la omatina D.

En cuanto a la transferencia del átomo de hidrógeno, se encontró que ésta es posible para todos los omocromos cuando se considera el radical OH•. Además, en todas las posiciones de la molécula en que se puede transferir el hidrógeno se obtuvieron energías libres de Gibbs negativas, lo que indica que la transferencia es un proceso exergónico.

La transferencia de hidrógeno con el radical NO₂• no es viable para el ácido kinurénico ni para la xantomatina. De acuerdo con las energías libres de Gibbs, con los demás omocromos existen sitios en los que la transferencia puede llevarse a cabo.

Para el ácido kinurénico no se encontraron energías libres de Gibbs

que indicaran que la reacción sea exergónica con el radical OOH•, aunque para el resto de los omocromos se encuentran sitios en los que la transferencia de hidrógeno puede ocurrir.

Finalmente, el radical CH₃O• presenta con cada omocromo al menos un sitio en el que la energía libre de Gibbs es negativa, lo que indica que el proceso es exergónico. En el esquema se muestran los sitios en los

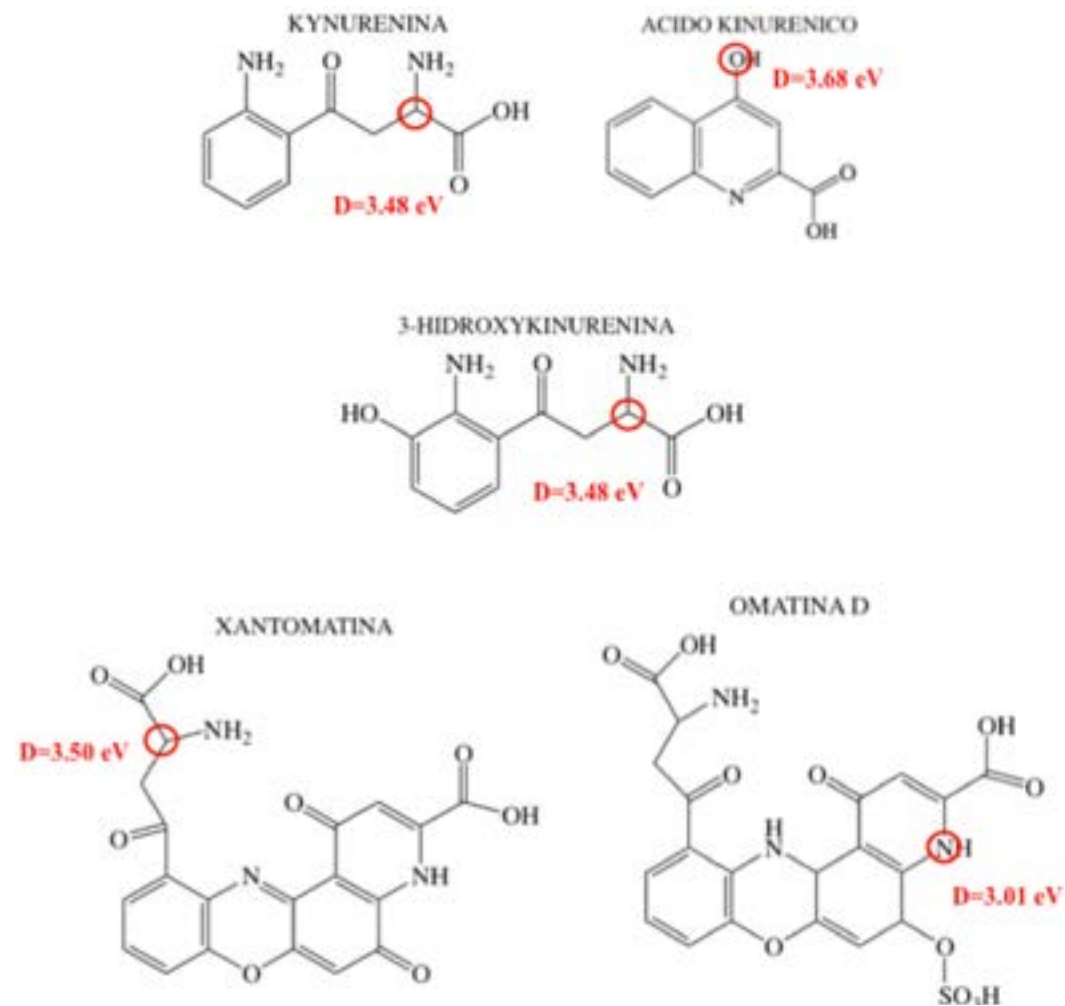


FIGURA 5. Energías de disociación para los omocromos. El círculo indica el lugar en el que la energía de disociación tiene el valor más pequeño para cada omocromo.

omocromos para los que se obtienen las energías de disociación más bajas, que corresponden también con aquellos en los que las energías libres de Gibbs son más negativas; es decir, en estos sitios es más fácil que se lleve a cabo la transferencia del átomo de hidrógeno.

Si se toma en cuenta el valor de la energía de disociación obtenido y la cantidad de sitios en los que la transferencia del hidrógeno es posible para cada radical, se puede decir que el mejor antirradical es la omatina D. Sin embargo, todos los omocromos presentan actividad antirradical por este mecanismo.

Al igual que otros pigmentos, se puede afirmar que los omocromos actúan como antirradicales, aunque aún resulta necesario explorar con detalle los diferentes mecanismos que les confieren esta propiedad. El interés en estos pigmentos no sólo radica en la capacidad protectora de los mismos, sino que, al desempeñar un papel tan importante en la comunicación, tienen potenciales aplicaciones para la comprensión de la conducta animal.

BIBLIOGRAFÍA

¹ B. Linzen, "The Tryptophan to Ommochrome Pathway in Insects", en M.J. Berridge, J.E. Treherne y V.B. Wigglesworth (eds.), *Advances in Insect Physiology*, Londres, Academic Press, 1974, pp. 177–246.

² A. Wadano, Y. Takenaka, M. Matumoto, "3-Hidroxykinurenine as a Radical Scavenger in the Blowfly", *Aldrichina grahami Insect Biochem. Molec. Biol.* **23**, 8 (1993), pp. 919-925.

³ P.E. Ugalde Muñiz, "L-Kin como atrapador de especies reactivas y antioxidante en diferentes modelos prooxidantes", tesis de licenciatura en biología, Facultad de Ciencias-unam, 2012.

⁴ A. Martínez, "Donator Acceptor Map of Psittacofulvins and Anthocyanins: Are They Good Antioxidant Substances?", *J. Phys. Chem. B*, **113** (14), (2009), 4915-4921.

⁵ A. Martínez, M.A. Rodríguez-Gironés, A. Barbosa, M. Costas, "Donator Acceptor Map for Carotenoids, Melatonin and Vitamins", *J. Phys. Chem. A.*, **112** (2008), 9037.



Materiales multiferróicos: una nueva alternativa para la conversión de energías

Ulises Acevedo Salas y Raúl Valenzuela, Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM

INTRODUCCIÓN

Los materiales multiferróicos son aquellos en los cuales se observa la existencia de dos o más ordenamientos ferróicos (como el ferromagnetismo y la ferroelectricidad) acoplados en la misma matriz o estructura. Presentan propiedades como polarización y magnetización espontáneas, que pueden controlarse por medio de la aplicación de campos magnéticos y eléctricos (respectivamente), esto significa múltiples aplicaciones potenciales.

El campo de utilización de estos materiales es cada vez más amplio debido a la constante demanda de dispositivos electrónicos multifuncionales en la industria. Podemos darnos una idea del panorama que se espera en el futuro con sólo pensar en la cantidad de dispositivos electromagnéticos que hay en el mercado actualmente y que podrían ser reemplazados por nuevos dispositivos multiferróicos, como motores, turbinas, generadores, transformadores, antenas, memorias para computadoras, teléfonos celulares, audífonos, bocinas, etc. El desempeño de un multiferróico está estrechamente relacionado con la estructura a través de la cual se acoplan sus propiedades; así, es favorable una estructura que permita la transferencia de energía electromagnética con mínimas pérdidas dentro del material; esto ocurre con frecuencia en arreglos micro o nanoestructurados.¹ Actualmente existe un gran interés en la investigación de nuevas técnicas de obtención y caracterización de materiales multiferróicos nanoestructurados que está dando frutos, sin embargo, es un campo de estudio nuevo y por lo tanto aún afronta grandes desafíos, como las dificultades para escalar a grandes dimensiones los efectos magnetoeléctricos (ME) que se producen en unos cuantos nanómetros y las complicaciones involucradas en la caracterización de propiedades en nanoestructuras.

El efecto magnetoeléctrico (ME) fue demostrado teóricamente por primera vez en 1894, por P. Curie.² Hubo varios intentos para demostrarlo experimentalmente, pero fue en la década de 1960 cuando D. Astrov, siguiendo una predicción hecha por I. Dzyaloshinskii, reportó la observación de efectos me experimentalmente en Cr_2O_3 (figura 1).^{3,4}

En años subsecuentes a la comprobación de la multiferroicidad en Cr_2O_3 , se observó un aumento considerable en el número de publicaciones enfocadas a la investigación de los materiales multiferróicos (figura 2), pero duró sólo esa década, ya que los materiales estudiados

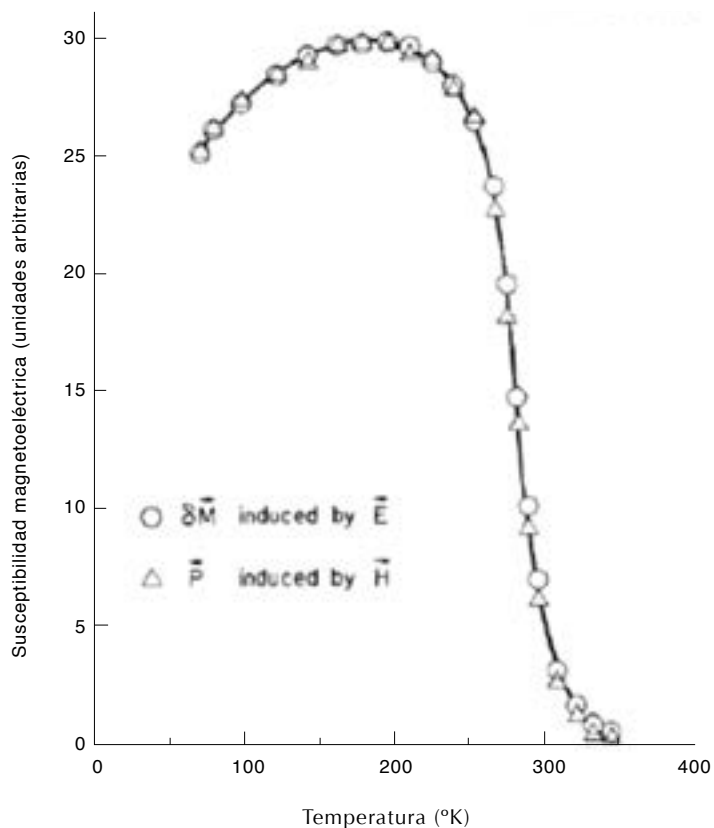


FIGURA 1. Efectos magnetoeléctricos observados en Cr_2O_3 .^{3,4}

generalmente mostraban efectos magnetoeléctricos débiles y fuera de las condiciones de aplicación.⁵ Hasta ese momento se estudiaban solamente multiferróicos de una sola fase. Ahora se sabe que los multiferróicos compuestos por más de una fase o composites tienden a presentar efectos ME mucho más fuertes,⁶ motivo por el cual se observa un repunte en el número de investigaciones relacionadas con el área a finales del siglo pasado y hasta la fecha.

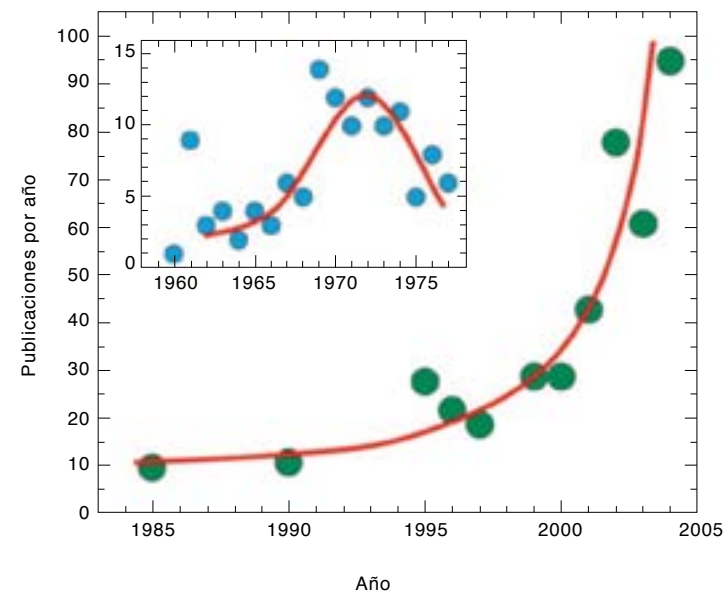


FIGURA 2. Número de publicaciones al año dedicadas al área de los multiferróicos.¹³

MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

Los materiales multiferróicos se caracterizan en términos de su acoplamiento ME. Existen diversas formas de estudiar el acoplamiento ME en un material, la más empleada, sin duda, es medir directamente los coeficientes ME:

$$\alpha_{\text{directo}} = \frac{dE}{dH} \quad [1]$$

$$\alpha_{\text{indirecto}} = \frac{dH}{dE} \quad [2]$$

Esto se hace ya sea aplicando un campo magnético y midiendo los cambios en la polarización en la superficie del material, o bien aplicando un campo eléctrico y midiendo los cambios en la magnetización para determinar el efecto inverso.

Otras maneras de estudiar el acoplamiento ME se derivan de la observación de cambios en los parámetros de ordenamiento magnético o eléctrico, por efectos de una perturbación eléctrica o magnética, respectivamente. Éstos pueden ser cambios en los ciclos de histéresis, temperaturas de Curie, así como en la permeabilidad magnética y la permitividad eléctrica del material. Una vez que se han observado cambios de este tipo, debe hacerse un análisis detallado de la información obtenida para finalmente caracterizar el acoplamiento ME.⁷

MECANISMOS ME DE CONVERSIÓN DE ENERGÍA

En los últimos años se ha producido un gran desarrollo en la caracterización de materiales multiferróicos, con lo cual ha sido posible predecir y comprobar modelos que explican diferentes efectos magnetoeléctricos (ME).^{8,9,11} Al estudiar la información que se ha acumulado hasta el momento, es posible identificar diversos factores que intervienen en el intercambio de energía eléctrica y magnética en estos materiales.

La relación entre la energía magnética y la energía eléctrica se ha estudiado desde hace siglos con la teoría electromagnética clásica, que entiende cada una como un efecto imprescindible de la otra; sin embargo, durante el siglo pasado, con el desarrollo de la física moderna, nos dimos cuenta de que cada una radica en diferentes propiedades y estados de la materia a nivel cuántico y lo que observamos macroscópicamente son manifestaciones traslapadas de interacciones físicas que ocurren en ese nivel.

La aparición de efectos magnetoeléctricos puede involucrar diferentes fenómenos tanto macroscópicos como microscópicos, que contribuyen de distinto modo a la respuesta ME del material. La contribución que cada uno aporta, cualitativa y cuantitativamente, está estrechamente ligada con el confinamiento de la estructura magnética y la estructura de bandas electrónicas.

El efecto ME en materiales multiferróicos de una sola fase generalmente se explica por medio de perturbaciones en la simetría del ordenamiento ferroeléctrico-ferroelástico o ferro-ferri-antiferromagnético, inducidos por la reorientación de dipolos magnéticos o eléctricos con la aplicación de un campo, respectivamente.³⁻⁶ Esto puede resumirse de forma sencilla suponiendo a la polarización (P) eléctrica y la magnetización (M) del material como una combinación de contribuciones de la siguiente manera:

$$P = \chi_e E + \alpha H \quad [3]$$

$$M = \alpha E + \chi_m H \quad [4]$$

donde E es el campo eléctrico, H el campo magnético, χ_e la susceptibilidad eléctrica, χ_m la susceptibilidad magnética y α el coeficiente de acoplamiento ME (que se entiende como directo en la ecuación [3] e indirecto en la [4]).

Los cambios inducidos en este tipo de multiferróicos generalmente son pequeños y se dan en condiciones lejanas de las condiciones de aplicación, razón por la cual disminuyó el interés en el área en la década de 1970 (figura 2). Sin embargo, a fines del siglo pasado los multiferróicos recobraron su importancia debido al surgimiento de nuevas técnicas experimentales y a la formulación de nuevos conceptos sobre el acoplamiento ME.⁶ Surgió un nuevo enfoque basado en la combinación y el producto de distintas propiedades ferróicas (como el ferromagnetismo y la

ferroelectricidad),⁹ por medio de la mezcla y el acoplamiento de distintas fases en un mismo material.

Los materiales composites multiferróicos se forman al combinar y acoplar diferentes fases magnetostrictivas y piezostrictivas, presentan acoplamientos ME mucho más fuertes y, por lo tanto, efectos ME mucho más grandes que sus predecesores, los multiferróicos de una sola fase. Esto se debe a que el rompimiento de la simetría de los órdenes ferróicos involucrados no está causado por el reordenamiento de dipolos acoplados en una sola fase multiferróica, sino por efectos magneto-electro-elásticos acoplados, conocidos como magnetostricción y piezostricción.¹⁰⁻¹⁴ Estos efectos involucran cambios macroscópicos en las dimensiones espaciales de distintas fases (espontáneamente polarizadas o magnetizadas), promovidos

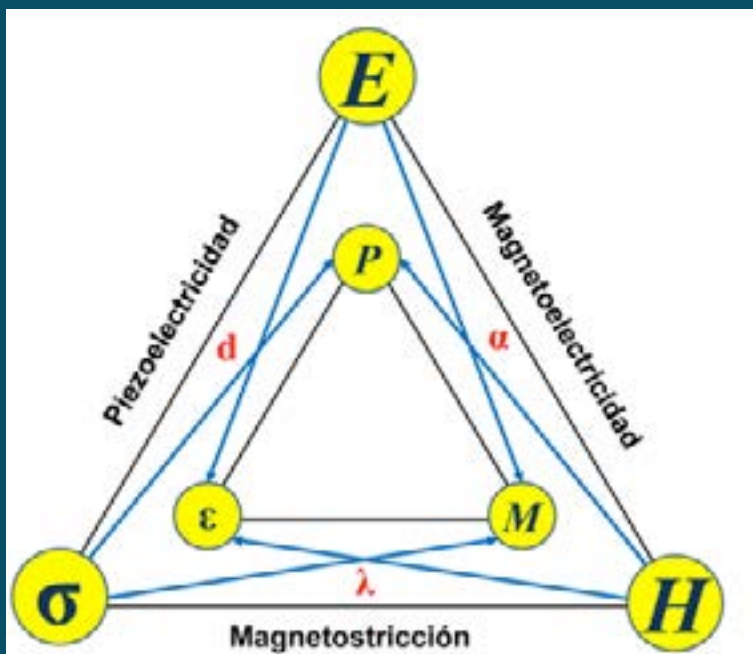


FIGURA 3. Producto y combinación de propiedades que se presentan en un material multiferróico. Donde d , λ y α son los coeficientes de acoplamiento de piezostricción, magnetostricción y magnetoeléctrico, respectivamente, E y H el campo eléctrico y magnético aplicados, P la polarización, M la magnetización, σ el esfuerzo mecánico aplicado y ϵ la elongación del material.

por la aplicación de campos eléctricos o magnéticos, que suelen ser mucho más fuertes porque el acoplamiento entre los diferentes ordenamientos ferróicos puede llevarse a cabo a escala macroscópica y es, por naturaleza, un acoplamiento mecánico. El traslape de propiedades que se dan en un material de este tipo se visualiza de forma gráfica en la figura 3.

La relación que hay entre las energías magnética y eléctrica en un composito multiferróico se puede describir de manera sencilla tomando en cuenta el cambio de dimensiones:

$$\alpha_{ME} = \frac{dE}{dX} \times \frac{dX}{dH} \quad [5]$$

donde $\frac{dE}{dX}$ es el cambio de dimensión longitudinal por unidad de campo eléctrico, $\frac{dX}{dH}$ el análogo por unidad de campo magnético y α_{ME} el coeficiente de acoplamiento ME (que para este caso es directo).

MULTIFERRÓICOS NANOESTRUCTURADOS

Una gran mayoría de los dispositivos magnetoeléctricos que se emplean en la industria hoy en día se basan en conceptos descubiertos hace aproximadamente dos siglos. A pesar de su buen desempeño y el profundo conocimiento que se ha acumulado sobre ellos, sus propiedades se ven severamente afectadas cuando sus dimensiones se reducen varios órdenes de magnitud. Con la tendencia actual de la ciencia y la tecnología hacia la miniaturización esto representa un verdadero desafío; cada vez es más necesario desarrollar dispositivos que sean capaces de convertir energía electromagnética en espacios muy reducidos —los cables y las bobinas clásicas de gran escala quedan fuera de las opciones—; además, en general estos mecanismos involucran grandes pérdidas de energía y están basados en modelos que no contemplan los cambios microscópicos en la estructura de los sistemas involucrados.

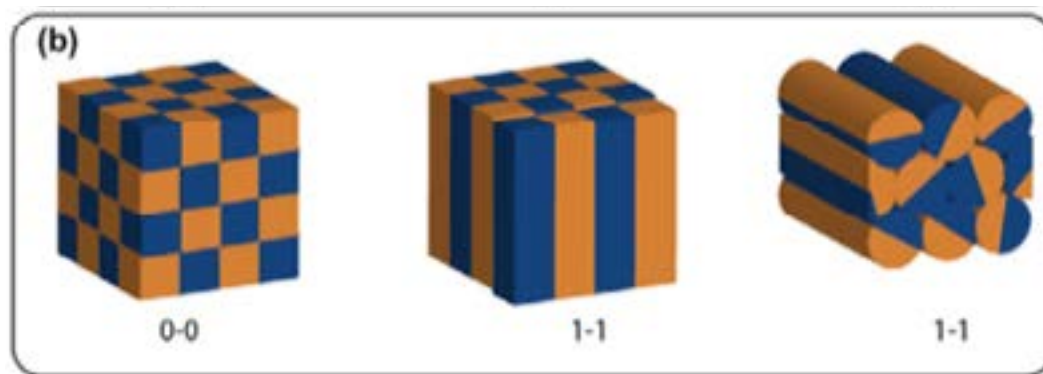
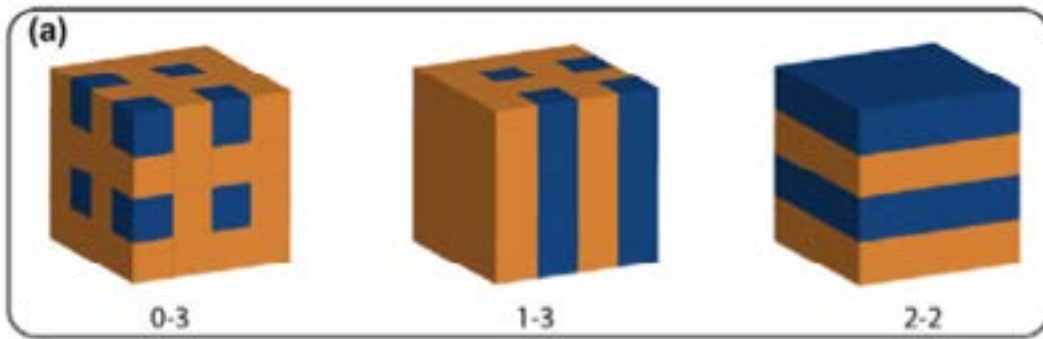


FIGURA 4. a) Diferentes conectividades y superficies de contacto entre fases que pueden lograrse con técnicas convencionales y b) con técnicas desarrolladas recientemente.¹²

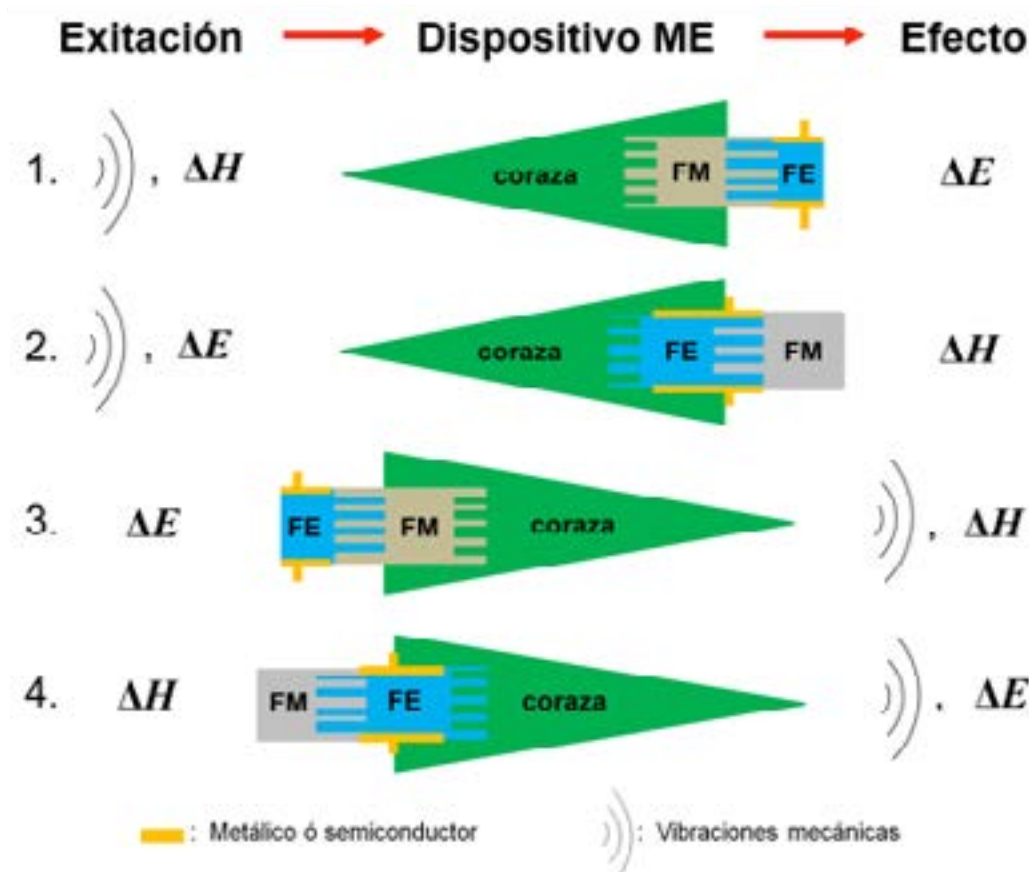


FIGURA 5. Diferentes diseños de dispositivos magnetoeléctricos multiferróicos, donde FM es un material ferro, ferri o antiferromagnético y FE un material ferroeléctrico o ferroelástico.

Los materiales multiferróicos, en este sentido, representan una alternativa para la conversión de energía en dispositivos cuyas dimensiones y funcionalidades deban desempeñarse a nanoescala, ya que permitirán transformar y manipular diferentes tipos de energía, haciendo uso de impulsos magnéticos, eléctricos o mecánicos, como el interruptor de una lámpara, en espacios reducidos, de forma amigable con el ambiente y sin involucrar cables o partes móviles que representen grandes pérdidas. Hoy es posible acoplar estructuras multiferróicas a nanoescala con diferentes conectividades (figura 4) mediante el uso de nuevas técnicas de fabricación de nanomateriales.¹²⁻¹⁴

En la figura 5 se ilustran diferentes tipos de dispositivos me que podrían fabricarse a macro o nanoescala, cada uno sería capaz de desempeñar múltiples funciones e intercambiar varios tipos de energía (magnética, eléctrica y mecánica). Actualmente hay mucho interés y financiamiento en proyectos enfocados específicamente a la investigación y desarrollo de dispositivos multiferróicos nanoestructurados, cuya contribución colectiva —proveniente de millones de nanounidades ME— se traduzca en un aumento considerable de sus propiedades (figura 6).^{15,16} Como resultado se vislumbran todo tipo de aplicaciones en motores, antenas, memorias, computadoras, teléfonos celulares, auriculares, sensores, actuadores, filtros de onda, etcétera.

Recientemente se han perfilado también como buenos candidatos para su empleo en sistemas de captación de energía proveniente de fuentes naturales, sin embargo, este tipo de aplicaciones aún presenta ciertas limitantes debido a la gran variabilidad de parámetros que imponen las condiciones ambientales, así como a los altos costos de manufactura que implicaría fabricar y poner a operar un sistema de este tipo. Por fortuna, el número de autores enfocados en el área va en aumento y con esto el

número de investigaciones y proyectos dedicados a desarrollar nuevos dispositivos ME, cada vez más pequeños, limpios, eficientes e inteligentes (figura 6).¹⁵⁻¹⁸

DESVENTAJAS

El desempeño de un material multiferróico involucra la combinación de diversos fenómenos, tanto microscópicos como macroscópicos, que a su vez dependen de variables como el tipo y la frecuencia de la fuente de excitación, así como del tipo de acoplamiento ME involucrado, que es débil en multiferróicos de una sola fase y considerablemente más fuerte en multiferróicos compuestos.

A pesar de que se han comprobado experimentalmente diversos modelos teóricos que describen efectos ME, los coeficientes de acoplamiento experimentales reportados en diferentes materiales hasta ahora son varios órdenes de magnitud más pequeños que los valores teóricos (alrededor de $1 \times 10^2 \text{ Vcm}^{-1} \text{Oe}^{-1}$ los más grandes reportados experimentalmente^{19,20}). Esto se debe sobre todo a que los efectos ME ocurren en espacios de unos cuantos nanómetros, y las técnicas de obtención y fabricación actuales aún no son capaces de reproducir estos efectos a macroescala. Además, no es fácil caracterizar las propiedades magnetoeléctricas dadas las múltiples complicaciones experimentales que implica medirlas con precisión y de forma confiable, sobre todo en nanoestructuras.¹⁴

Las deficiencias en el acoplamiento ME de algunos compuestos multiferróicos generalmente están causadas por esfuerzos residuales interfaciales, que se incrementan cuando el espacio efectivo de contacto entre fases magnetostrictivas y piezostrictivas disminuye a escala nanométrica. Es posible superar este inconveniente incrementando la superficie de contacto entre las distintas fases ferróicas, una buena razón

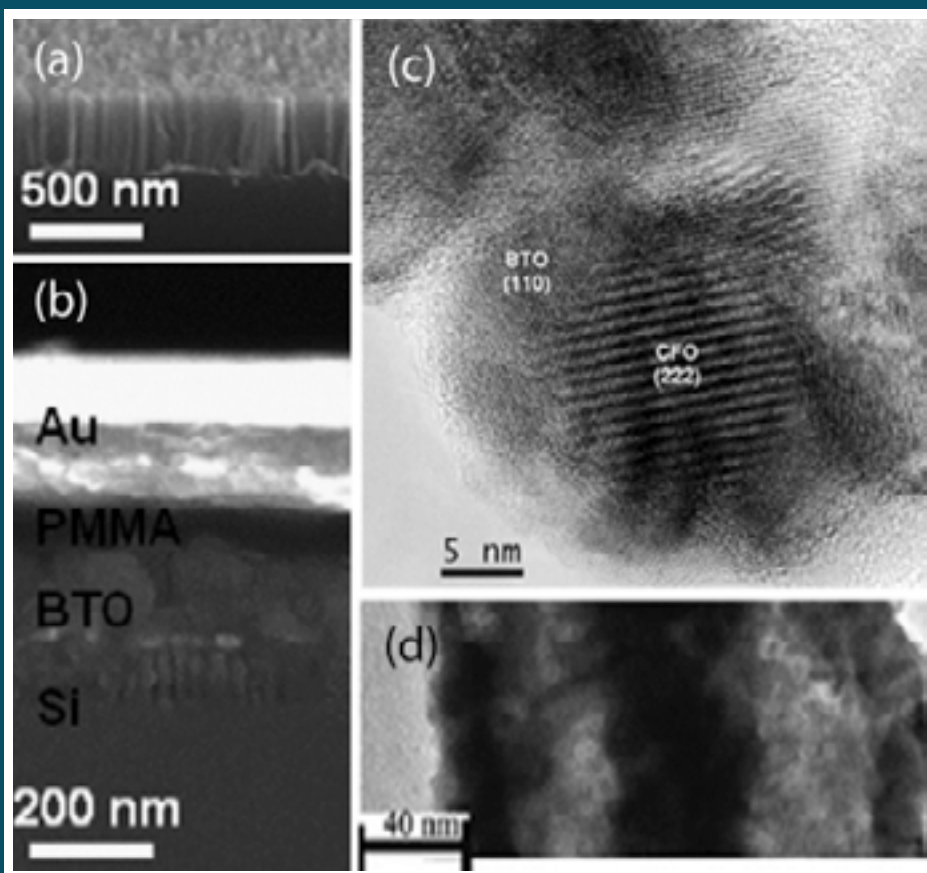


FIGURA 6. a) Micrografía SEM de una nanoestructura de hilos de silicio fabricada por ataque químico y b) la misma nanoestructura con una capa de titanato de bario y otras capas más, depositadas por métodos “*mac-etch*”.¹⁶ c) Micrografía con microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de una nanopartícula con núcleo de ferrita de cobalto y una envoltura de titanato de bario.¹⁴ d) Microscopía electrónica de transmisión (TEM) de un nanohilo multiferróico con estructura “núcleo-envoltura” (o *core-shell*).¹²

para fijar la atención en sistemas nanoparticulados, en los que el área superficial de contacto entre las partículas es varios órdenes de magnitud mayor que en sistemas en bulto e incluso que en películas delgadas (figura 4).

Otra gran desventaja que puede limitar el desempeño de los dispositivos multiferróicos y, en general, de todos los dispositivos ME, son las variaciones en la energía y la frecuencia de la fuente de excitación; su posible aplicación en sistemas de conversión y captación de energía proveniente de fuentes renovables está muy ligada a este aspecto, ya que es necesario tener perfectamente caracterizadas sus propiedades en un amplio espectro de frecuencias y diferentes condiciones ambientales.

CONTRIBUCIONES DEL GRUPO

En años recientes nuestro grupo ha contribuido a la investigación en el área de los materiales multiferróicos nanoestructurados. Aquí mencionamos la obtención y caracterización de un compuesto multiferróico nanoestructurado conformado por nanopartículas (NP) ferromagnéticas y ferroeléctricas de CoFe_2O_4 y BaTiO_3 previamente sintetizadas con química suave y posteriormente consolidadas por sinterización controlada SPS (por sus siglas en inglés: *Spark Plasma Sintering*).^{21,22}

Las nanopartículas sintetizadas por química suave (poliol) conservaron sus parámetros dimensionales por debajo de 50 nm después del sinterizado SPS (figura 7). El cuerpo sólido final mostró una densidad cercana a la teórica; el comportamiento ME se caracterizó por medio de espectroscopia de impedancias con un sistema de aplicación de campo magnético a diferentes temperaturas (figura 8). Con esta técnica es posible obtener información suficiente para separar las diferentes contribuciones

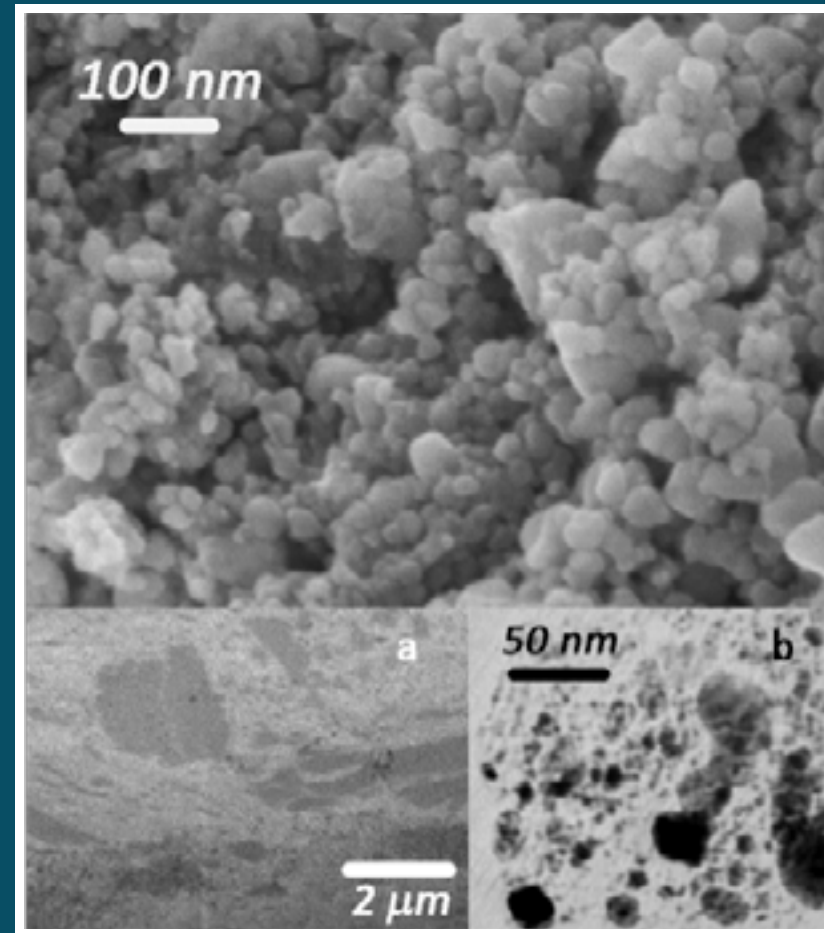


FIGURA 7. (Arriba) Micrografía con microscopía electrónica de barrido (FESEM) del compuesto de ferrita de cobalto y titanato de bario sinterizado por SPS. *a*) Micromaquinación de una lamela del mismo compuesto por medio de FIB (*focused ion beam*) y *b*) micrografía TEM de una sección de la lamela obtenida.⁷

al comportamiento eléctrico del material en un amplio intervalo de frecuencias y bajo distintos campos magnéticos.

El compuesto estudiado de esta manera mostró diferentes propiedades por debajo y por encima del campo coercitivo de la fase magnética, así como por debajo y por encima de la temperatura de Curie (T_C) del

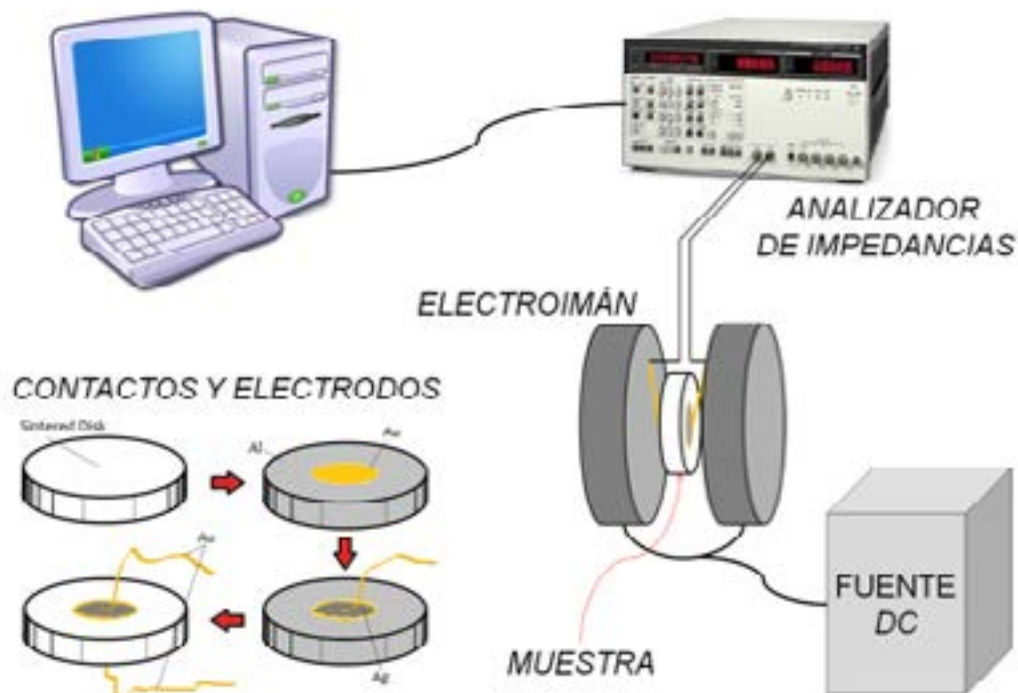


FIGURA 8. Diagrama de la técnica implementada: espectroscopia de impedancias bajo campo magnético.

ferroeléctrico. Este comportamiento fue explicado en R. López Noda *et al.*⁷ Los cambios observados en las energías de activación de los portadores de carga (figura 9) son consecuencia de los cambios drásticos que sufre la estructura magnética del compuesto al pasar por el campo coercitivo, así como por cambios en la estructura de bandas cuando la fase ferroeléctrica pasa por su T_c .

Es importante puntualizar que, al aplicar al compuesto un campo magnético mayor al coercitivo y antes de la T_c de la fase ferroeléctrica, la energía de activación térmica para la conducción cambia de forma selectiva y se ven afectados sólo los procesos de conducción por saltos y el tipo de portadores involucrados en éstos. Tal efecto puede representar múltiples ventajas en potenciales aplicaciones ya que, si se modifica la estructura magnética de las partículas de ferrita, se pueden modificar

selectivamente las energías de activación de los procesos de conducción en todo el material.

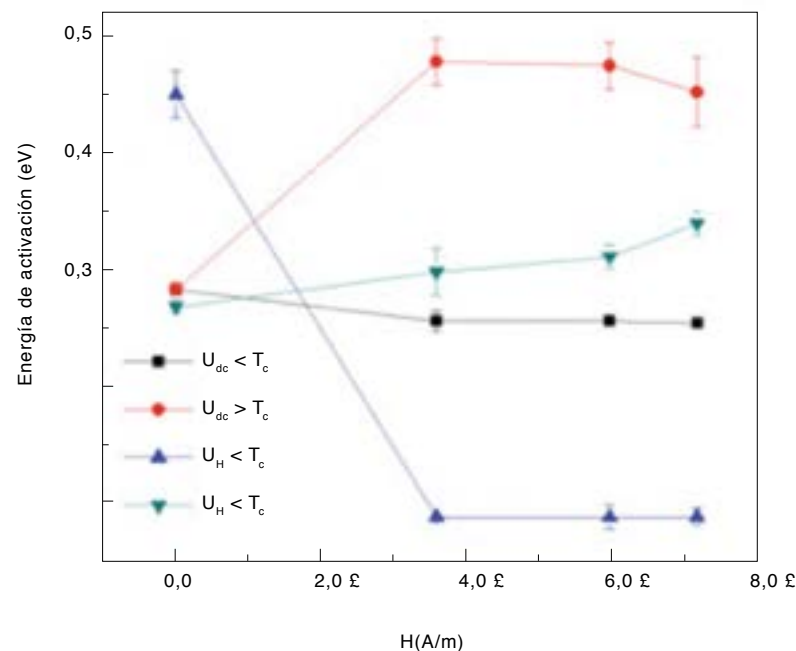


FIGURA 9. Energías de activación térmica de la conductividad dependiente de la frecuencia, en función del campo magnético aplicado al compuesto, por abajo y por encima de la T_c del titanato de bario.⁷

CONCLUSIONES

El desempeño de un material multiferróico depende de la combinación de diversos factores, tanto macroscópicos como microscópicos, que pueden aumentar o debilitar la respuesta ME del material. Entre éstos podemos mencionar los más importantes: el tipo de efecto ME involucrado (si se trata de una sola fase o un compuesto), la dimensionalidad del espacio efectivo en el cual se lleva a cabo el intercambio de energía (en compuestos

esto está determinado por la relación de conectividad entre las fases magnetostrictivas y piezostrictivas), los esfuerzos residuales presentes, así como la intensidad y la frecuencia de la fuente de excitación.

Existe una clara necesidad de desarrollar nuevos métodos y técnicas de caracterización que permitan medir de manera confiable los efectos ME a nanoescala. Asimismo, es necesario el desarrollo de nuevas técnicas de obtención de materiales y fabricación de dispositivos que sean capaces de reproducir de forma eficiente estos efectos a diferentes escalas, con distintos tipos de perturbaciones y bajo variadas condiciones termodinámicas.

La técnica implementada: espectroscopia de impedancias bajo campo magnético, permite estudiar los fenómenos de transporte de carga en un amplio intervalo de frecuencias, bajo distintos campos magnéticos y a diferentes temperaturas. El composito analizado de esta manera ofrece la posibilidad de manipular minuciosamente sus procesos de transporte de carga por medio de la aplicación de campos magnéticos, lo cual representa múltiples ventajas para potenciales aplicaciones.

BIBLIOGRAFÍA

¹ Jing Ma, Jiamian Hu, Zheng Li y Ce-Wen Nan, "Recent Progress in Multiferroic Magnetolectric Composites: from Bulk to Thin Films", *Adv. Mater.*, **23** (2011), 1062-1087.

² P. Curie, *J. Physique*, **3** (1894), 393.

³ I.E. Dzyaloshinski, *Sov. Phys. JETP*, **10** (1959), 628.

⁴ D.N. Astrov, *Sov. Phys. JETP*, **11** (1960), 708.

⁵ H. Schmid, "Magnetic Ferroelectric Materials", *Bull. Mater. Sci.*, **17-7** (1994), 1411-1414.

⁶ M. Fiebig, "Revival of the Magnetoelectric Effect", *Journal of Physics. D, Applied Physics*, **38**, 8 (2005), R123- R152.

⁷ R. López Noda, U. Acevedo Salas, T. Gaudisson, F. Calderón Piñar, S. Ammar y R. Valenzuela, "Magnetoelectric Coupling in BaTiO₃-CoFe₂O₄ Nanocomposites Studied by Impedance Spectroscopy Under Magnetic Field", *IEEE Trans. Magn.*, **50**, 11 (2014), 8002304 (1-4)

⁸ D.A. Filippov, "Theory of the Magnetoelectric Effect in Ferromagnetic-Piezoelectric Heterostructures", *Physics of the Solid State*, **47**, 6 (2005), 1118-1121.

⁹ Z. Huanga, "Theoretical Modeling on the Magnetization by Electric Field Through Product Property", *Journal of Applied Physics*, **100** (2006), 114104 (1-5).

¹⁰ J. Ryu, S. Priya, K. Uchino y H. Kim, "Magnetoelectric Properties in Composites of Piezoelectric and Magnetostrictive Materials", *J. of Electroceramics*, **8** (2002), 107-119.

¹¹ V.M. Petrov, G. Srinivasan, M.I. Bichurin y A. Gupta, "Theory of Magnetoelectric Effects in Ferrite Piezoelectric Nanocomposites", *Phys. Rev. B V.*, **75** (2007), 224407 (1-6).

¹² S.A. Jennifer, D.S. Justin y A.K. Budi Maeve, "Prospects for Nanostructured Multiferroic Composite Materials", *Scripta Materialia*, **74** (2014), 38-43.

¹³ R. Ramesh y N. Spaldin, "Multiferroics: Progress and Prospects in Thin Films", *Nature Materials*, **6** (2007), 21-29.

¹⁴ G. Schileo, "Recent Developments in Ceramic Multiferroic Composites Based on Core-Shell and other Heterostructures Obtained by Sol-gel Routes", *Progress in Solid State Chemistry*, **41** (2013), 87-98.

¹⁵ Tiberiu-Dan Onuta, Yi Wang, C.J. Long e I. Takeuchi, "Energy Harvesting Properties of All-thin-film Multiferroic Cantilevers", *Applied Physics Letters*, **99** (2011), 203506.

¹⁶ M.L. Seol, J.M. Choi, J.Y. Kim, J.H. Ahn, D.I. Moon y Y.K. Choi, "Piezoelectric Nanogenerator with a Nanoforest Structure", *Nano Energy*, **2** (2013), 1142-1148.

¹⁷ Mengdi Han, Quan Yuan, Xuming Sun y Haixia Zhang, "Design and Fabrication of Integrated Magnetic mems Energy Harvester for Low Frequency Applications", *J. of Microelectromech. Sys.* **23**, 1 (2014), 204-212.

¹⁸ H. Chiriac, M. Tibu, N. Lupu, I. Skorvanek y T.A. Óvári, "Nanocrystalline Ribbons for Energy Harvesting Applications", *Journal of Applied Physics*, **115** (2014), 17A320 (1-3).

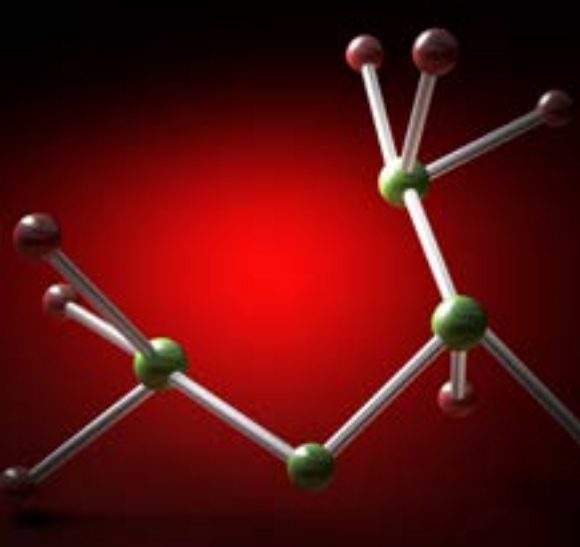
¹⁹ Ce-Wen Nan, G. Liu, Y. Lin y H. Chen "Magnetic-Field-Induced Electric Polarization in Multiferroic Nanostructures", *Physical Review Letters*, **94**, 19 (2005), 197203 (1-4).

²⁰ C.W. Nan, M.I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland y G. Srinivasan, "Multiferroic Magnetoelectric Composites: Historical Perspective, Status, and Future Directions", *Journal of Applied Physics*, **103** (2008), 031101 (1-35).

²¹ U. Acevedo, T. Gaudisson, R. López-Noda, S. Ammar, S. Nowak y R. Valenzuela, "Electrical Properties of CoFe₂O₄-BaTiO₃ Nanostructured Composites Prepared by a Combination of Chimie Douce and Spark Plasma Sintering", *J. Spintronics Magn. Nanomater.*, **1-2** (2012), 85-90.

²² U. Acevedo, R. Ortega, R. Valenzuela, T. Gaudisson, S. Ammar y S. Nowak, "Magnetic Properties of Ferrite-Titanate Nanostructured Composites Synthesized by the Polyol Method and Consolidated by Spark Plasma Sintering", *J. Appl. Phys.*, **113**, 17 (2013), 17B519 (1-3).

hydrotier@hotmail.com



Grandes diferencias experimentales explicadas por pequeñas diferencias computacionales

Un estudio de moléculas anoméricas empleando distintos mecanismos de transferencia para explicar variaciones experimentales en la inhibición del radical DPPH

M. Reina e Y. Romero, Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM

INTRODUCCIÓN

La interminable búsqueda de la piedra filosofal, sustancia que según el caso permitiría la transmutación de plomo en oro o el elixir de la vida y la inmortalidad, resultó ser una tarea demasiado ambiciosa, por no decir imposible, para los alquimistas de siglos pasados. Pese a intentarlo con todas sus fuerzas, el problema de estos brujos, magos o sabios, dependiendo de la latitud y época en la que vivieran, residía en que casi todos sus conocimientos estaban permeados por creencias profundamente arraigadas, historias de dioses, mitos, hechizos, cultos espirituales y hasta lunas llenas, y no tanto por lo que después se conocería como método científico. Aunque para muchos la alquimia y el oscurantismo de la Edad Media van de la mano, esto si no es falso es por lo menos incompleto. Muchas de las técnicas y equipos de laboratorio básico que hoy se utilizan son fruto de trabajos alquímicos en Asia Menor y la Europa medieval.

Aunque para nosotros, científicos del siglo XXI, pueda parecer absurda la idea de la inmortalidad, muchos, por no decir todos los esfuerzos de la ciencia actual están encaminados a resolver ese mismo asunto: vivir más y mejor (¿para trabajar más?). Así, enormes sumas de dinero de compañías farmacéuticas se encuentran destinadas a la investigación de fármacos que ayudan en la lucha contra las enfermedades; reconocidos departamentos de ciencia básica en universidades alrededor del mundo trabajan para desarrollar nuevas rutas de síntesis que sean menos costosas ambientalmente; prestigiosos congresos se centran en el estudio de energías alternativas y de la evolución de la cantidad de petróleo a corto y mediano plazo, y grupos científicos de renombre apuntan al diseño de nuevos materiales que hagan más acogedora y larga nuestra vida.

Actualmente la búsqueda de ese elixir de la vida pasa por el estudio de los radicales libres y la forma de atraparlos para desactivarlos. Un radical libre es un átomo o molécula altamente reactiva por tener un electrón no apareado. Aunque apenas descubiertos en los años cincuenta, estas especies que se producen en la atmósfera y por los organismos vivos han cobrado relevancia, pues atacan todos los componentes de la célula, lípidos, proteínas y moléculas de ADN. Los radicales libres se encuentran igualmente asociados con el estrés oxidativo que causa un desbalance en las propiedades redox de las células y se cree que esto, a su vez, está relacionado con numerosas enfermedades como el cáncer, el mal de Parkinson y el Alzheimer entre otras.

Uno de los retos científicos de mayor interés es pues atrapar radicales libres con otras moléculas para pasivarlos o inhibirlos y entonces evitar que reaccionen descontroladamente.

Este trabajo presenta el estudio experimental de dos glucósidos (reacción del hemiacetal cíclico de la D-glucosa y alcohol homovainillínico) que, dependiendo de la conformación en la que se encuentren (α o β , figura 1), presentan diferencias apreciables en la inhibición de varios radicales libres entre los que destaca el radical DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazilo) (figura 2). Dicho radical se ha utilizado ampliamente en el estudio de la actividad atrapadora de radicales en moléculas de composición diversa, y permite comparar la actividad de los compuestos generados con la de otros previamente descritos. La actividad antioxidante de este radical se basa en la estabilización del radical. Luego, un estudio teórico analiza el porqué de esas diferencias y revisa diversos mecanismos de transferencia (electrónica e *Hydrogen atom transfer*, HAT), mapas de superficie de energía potencial, análisis conformacional y finalmente análisis de centros de reactividad local con base en los valores de las funciones de Fukui para ataque radicalico, con el fin de proponer una respuesta a las diferencias experimentales.

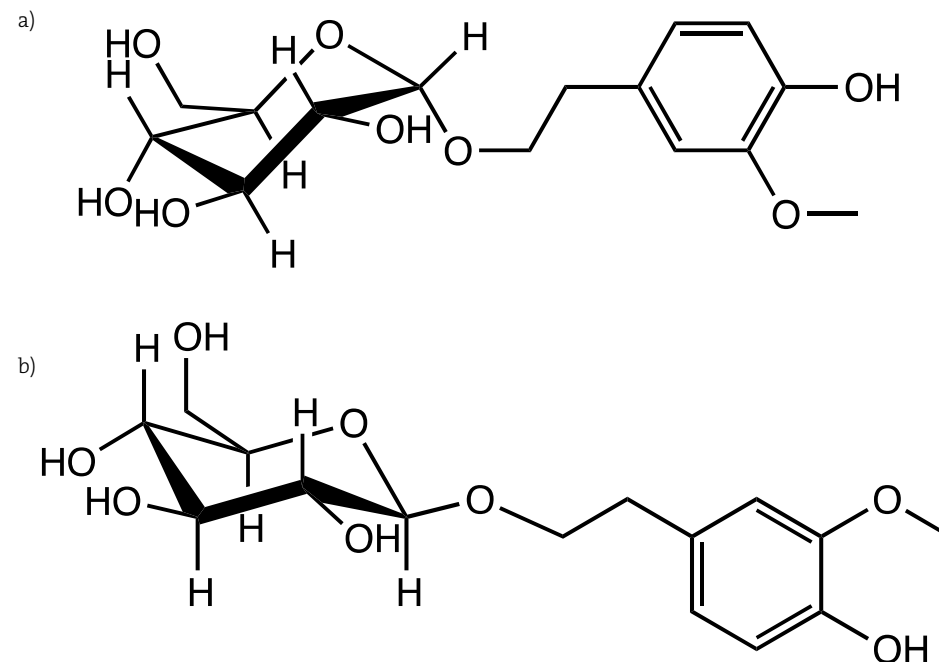


FIGURA 1. a) Glucósido α con ácido homovainillínico (Glu- α -AHV) y b) glucósido β con ácido homovainillínico (Glu- β -AHV).

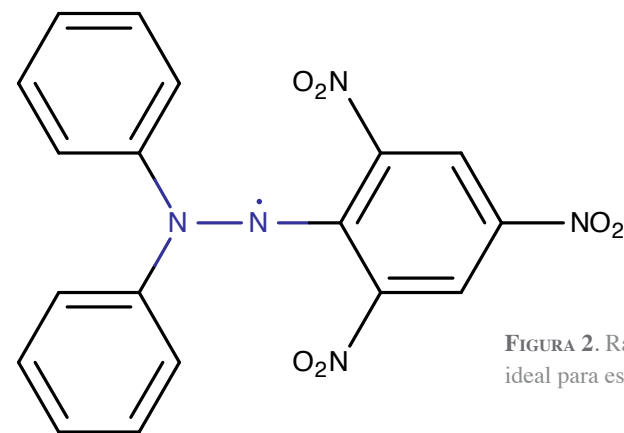


FIGURA 2. Radical libre DPPH, radical libre estable ideal para estudios de compuestos antioxidantes.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Capacidad antioxidante de los glucósidos α y β con alcohol homovainillínico.

Los resultados experimentales corrieron por parte del doctor Agustín López Munguía y su grupo de investigación. Para la determinación de la capacidad antioxidante de los glucósidos se realizaron diluciones que se sometieron a la acción del radical DPPH. Después de una hora de incubación a temperatura ambiente y en oscuridad, se hicieron lecturas de absorbancia en un espectrofotómetro UV-visible a 517nm. La actividad atrapadora del antioxidante se determina utilizando la siguiente expresión:

$$\frac{A_{\text{blanco}} - A_{\text{muestra}}}{A_{\text{blanco}}} * 100 = \% \text{atrapamiento}$$

El porcentaje de atrapamiento se usó para el cálculo posterior de la concentración media 50, EC_{50} , es decir, la concentración necesaria de antioxidante para inhibir al 50% el radical DPPH. Los resultados se muestran en la tabla 1.

TABLA 1.

MOLÉCULA	EC_{50} (μM)
D-glucosa	$>92.5 * 10^3$
AHV	56.1 +- 2.2
Glucósido- α -AHV	49.64 + 1.79
Glucósido- β -AHV	44.03 +- 0.47

La actividad inhibidora de la glucosa y del alcohol homovainillínico aumenta considerablemente al estar los dos unidos en forma de

glucósidos. De este estudio experimental se encuentra que el glucósido en conformación β es alrededor de 10% más eficiente en la inhibición del radical DPPH.

DETALLES COMPUTACIONALES

Los cálculos se realizan en el marco de la teoría de funcionales de la densidad utilizando el funcional B3LYP, con la base 6-311G(d) con solvatación en agua. Para obtener EI_{vertical} y AE_{vertical} se optimizaron los cálculos con una base ampliada: 6-311 + G(d). Se utilizó software Gaussian09 y la interfaz gráfica Gaussview5.

RESULTADOS COMPUTACIONALES

El reto computacional fue demostrar cómo dos moléculas prácticamente idénticas, con apenas variaciones geométricas y con los mismos grupos funcionales, que sólo variaban en la conformación α y β de la D-glucosa, podían tener diferencias significativas en la inhibición del radical libre DPPH.

La forma más inmediata de llevar a cabo este tipo de estudios es preguntarse cómo una molécula puede ganar o perder electrones de manera global, pensando en que esto podría pasivar el radical libre de estudio. El mecanismo de transferencia electrónica, es decir el intercambio de un electrón para los glucósidos, provee esa información. Así, se obtuvieron las estructuras neutras optimizadas a partir de las cuales se calcularon las energías de ionización y afinidades electrónicas, con un cálculo de energía del anión y otro del catión. La energía de ionización (EI) y la afinidad electrónica (AE) se calculan como se indica a continuación:

$$EI = E(A^+) - E(A)$$

$$AE = E(A) - E(A^-)$$

donde A es la especie neutra, A⁺ es el catión y A⁻ es el anión. En la tabla 2 se presentan los resultados del mecanismo de transferencia electrónica.

TABLA 2. Energía de ionización y afinidad electrónica para los dos glucósidos estudiados

MOLÉCULA	EI (eV)	AE (eV)
Glucósido- α -AHV	5.95	0.79
Glucósido- β -AHV	5.97	0.79

Los valores de energía de ionización varían en 0.02 unidades de eV, para el glucósido- α -AHV se obtiene un valor de 5.95eV mientras que para el glucósido- β -AHV uno de 5.97eV, y en ambos casos la afinidad electrónica es igual a 0.79eV. Estos resultados son congruentes, las diferencias entre moléculas son mínimas. Lo que se concluyó de este primer análisis es que el mecanismo de transferencia electrónica no es capaz de establecer las diferencias experimentales.

El siguiente paso fue calcular la pérdida de un protón (H⁺) en cada glucósido y observar si los parámetros de reactividad química global (EI y AE) se veían afectados. De esta forma, se construyeron los diagramas de abundancias relativas como función del pH para cada glucósido, se calcularon los pKa de la molécula a T = 298K e intervalo de pH = 0-14 y se determinó el protón más ácido, que resultó ser el mismo en los dos casos: protón fenólico en alcohol homovainillínico. A continuación se optimizaron los glucósidos con carga -1 habiendo extraído el protón correspondiente al primer pKa, y una vez hecho esto se determinaron las energías de ionización y afinidades electrónicas verticales a partir del catión y el anión de cada glucósido desprotonado. La figura 3 presenta el diagrama de abundancias relativas para el glucósido- β -AHV con la reacción de desprotonación y en la tabla 3 los resultados de reactividad química global.

TABLA 3. Energía de ionización y afinidad electrónica para los dos glucósidos protonados

MOLÉCULA	EI (eV)	AE (eV)
Glucósido- α -AHV	4.59	0.35
Glucósido- β -AHV	4.61	0.34

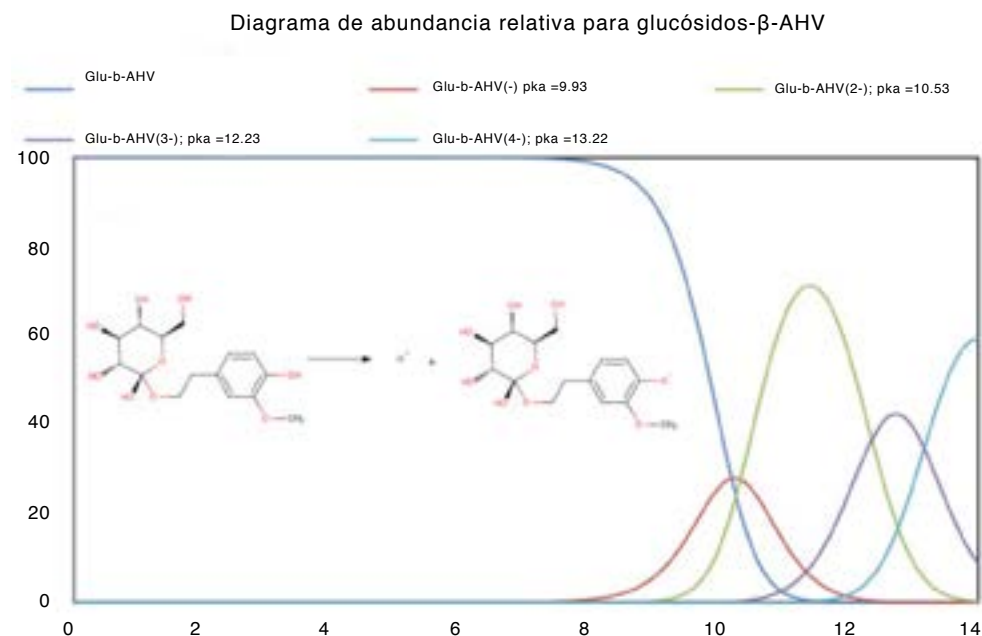


FIGURA 3. Diagrama de abundancias relativas para el glucósido- β -AHV con los pKa calculados y la reacción de desprotonación para el protón fenólico del alcohol homovainillínico.

De nueva cuenta las diferencias no son significativas (0.43% para EI y 2.86% para AE) por lo que la pérdida de un protón en ambos glucósidos no cambia la reactividad global de la molécula. Todavía no se puede discriminar entre uno y otro glucósido ni explicar el porqué de las diferencias experimentales.

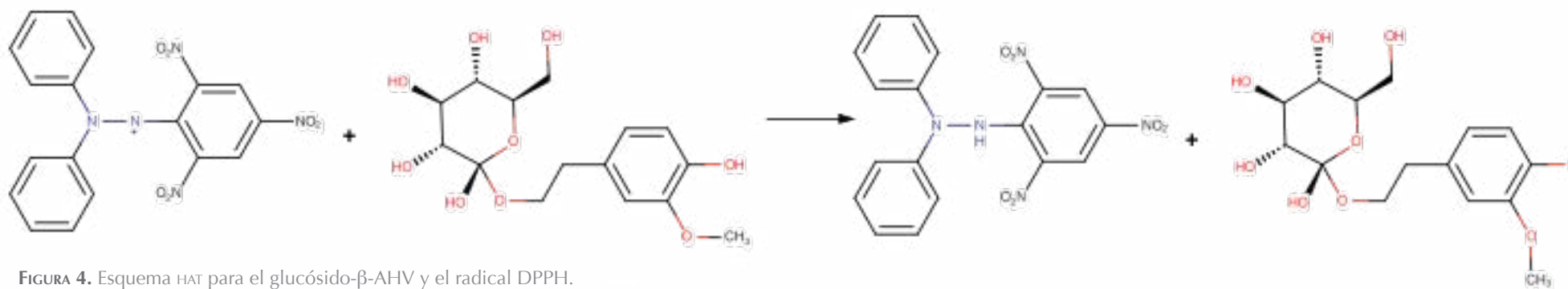


FIGURA 4. Esquema HAT para el glucósido- β -AHV y el radical DPPH.

Se procedió entonces a estudiar el mecanismo de transferencia por átomo de hidrógeno HAT extrayendo de manera sucesiva todos los átomos de hidrógeno no equivalentes de ambas moléculas para obtener la estructura optimizada. En ambos casos sucedió que la molécula de menor energía es la que resulta de extraer el átomo de hidrógeno fenólico del alcohol homovainillínico. En la figura 4 se muestra de manera esquemática cómo el mecanismo de transferencia por átomo de hidrógeno busca cancelar la reactividad del radical libre desproviniéndolo del electrón desapareado.

Ahora se ilustra (figura 5) el mecanismo de la reacción de formación por transferencia de átomo de hidrógeno para el glucósido- α -AHV, y en la tabla 4 los valores energéticos HAT.

TABLA 4. Valores de HAT para los glucósidos estudiados

MOLÉCULA	EI (eV)	HAT (KCAL/MOL)
Glucósido- α -AHV	3.51	81.00
Glucósido- β -AHV	3.46	79.86

El criterio comúnmente utilizado para saber si una reacción de HAT tiene incidencia para establecer una diferencia significativa entre un grupo de moléculas estudio es de 5Kcal/mol. En este caso, la diferencia es apenas 1.14Kcal/mol, lo que indica que por este mecanismo no se pueden explicar las diferencias observadas experimentalmente.

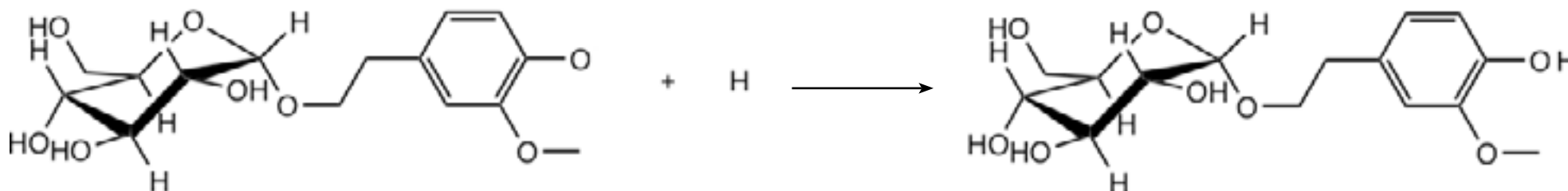


FIGURA 5. Reacción de formación (HAT) para el glucósido- α -AHV.

Por último, se llevó a cabo un estudio de centros de reactividad con base en los valores de las funciones de Fukui para el ataque radicalico (tabla 5, figura 6). En general, los valores de las funciones de Fukui no son comparables, puesto que se trata de un análisis local específico para cada molécula; sin embargo, en este caso es válido pues la única diferencia entre glucósidos es geométrica. Además, se puede observar en los mapas de superficie de energía potencial que las moléculas espacialmente no son idénticas (figura 6). Los mapas de superficie de energía potencial se obtienen conceptualmente trayendo una carga positiva desde el infinito hasta la cercanía de la molécula y observando cómo ésta interactúa con la carga. Luego se grafica el mapa para que aparezcan las zonas ricas y deficientes en carga, es decir electrones. Se encuentra que los ángulos diedros para la conformación α restringen y cierran más la molécula, mientras que en β la molécula es mucho más susceptible de ser atacada por un radical libre, como lo muestran los valores de las funciones de Fukui que a continuación se presentan.

TABLA 5. Valores de la funciones de Fukui para ataque radicalico

MOLÉCULA	ATAQUE RADICALICO	F ⁰
Glucósido- α -AHV	C14	0.062
Glucósido- β -AHV	C13	0.032

CONCLUSIONES

Sólo a través de un estudio de reactividad local y de los mapas de superficie de energía potencial se pudo explicar computacionalmente porque el glucósido- β -AHV es 8% más eficiente en la inhibición del radical DPPH con respecto a su anómero, el glucósido- α -AHV. En este caso en particular, la química computacional aparece como una opción válida y elegante para explicar grandes diferencias observadas que experimentalmente resultaría muy complicado debido a la enorme similitud entre glucósidos.

Escala

potencial electrostático negativo



potencial electrostático positivo

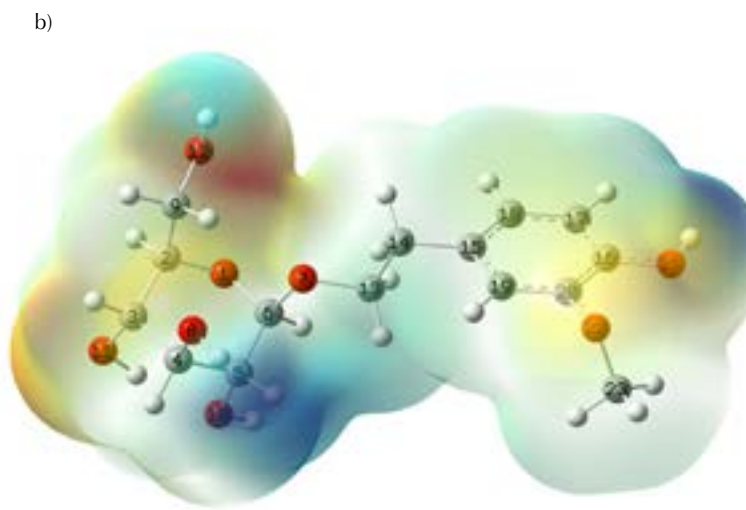
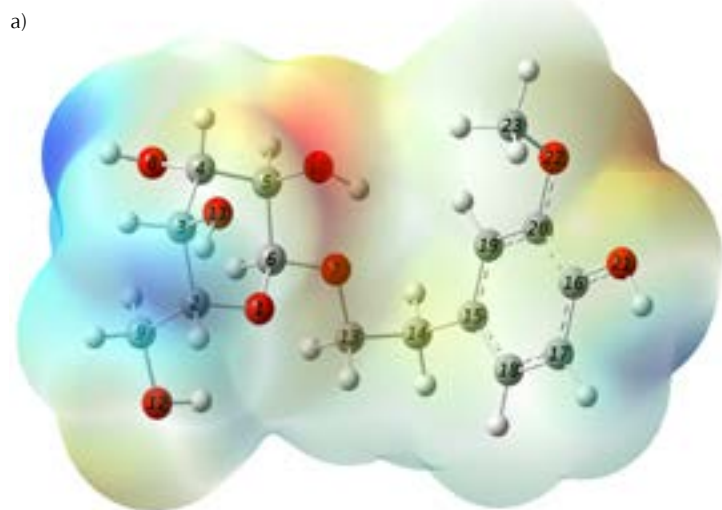


FIGURA 6. Mapas de superficie de energía potencial para a) glucósido- α -AHV y b) glucósido- β -AHV, donde se observa cualitativamente la disposición espacial de ambos glucósidos.

BIBLIOGRAFÍA

L.M. Sayre, G. Perry, M.A. Smith, "Oxidative Stress and Neurotoxicity", *Chem. Res. Toxicol.*, **21** (2008), 172-188.

H. Sies, "Oxidative Stress: Oxidants and Antioxidants", *Exp. Phys.*, **82** (1997), 291-295.

A. Martínez, M.A. Rodríguez-Gironés, A. Barbosa, M. Costas, "Donor Acceptor Map for Carotenoids, Melatonin and Vitamins", *J. Phys. Chem., A.* **112** (2008), 9037-9042.

A. López-Munguía, Y. Hernández-Romero, J. Pedraza-Chaverri, A. Miranda-Molina, I. Regla, A. Martínez, E. Castillo, "Phenylpropanoid Glycoside Analogues: Enzymatic Synthesis, Antioxidant Activity and Theoretical Study of their Free Radical Scavenger Mechanism", *PlosOne*, **6**, (2011), e20115.

mreina.2404@hotmail.com

Linus Carl Pauling

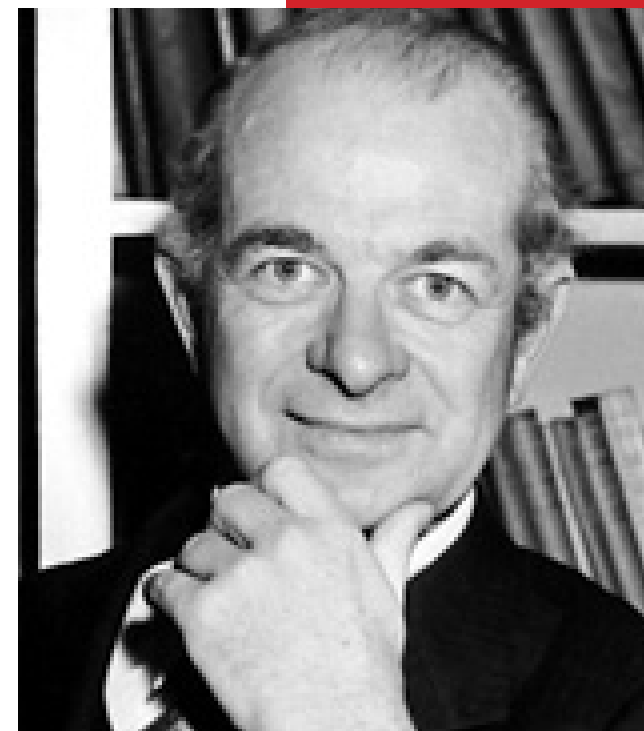
Estrella Ramos, IIM-UNAM



Considerado como uno de los fundadores de la biología molecular y la química cuántica, Linus Pauling es el creador, entre muchas otras cosas, de la teoría de resonancia en la química y del concepto de hibridación de orbitales atómicos, desarrollado al investigar la naturaleza del enlace químico. De hecho, debido a este trabajo, en 1954 se le otorgó el premio Nobel de Química. El motivo del premio fue “For his research into the nature of the chemical bond and its application to the elucidation of the structure of complex substances”, cuya traducción es: “Por su investigación sobre la naturaleza del enlace químico y su aplicación en la elucidación de la estructura de sustancias complejas”.

Nació el 28 de febrero de 1901 en Portland, Oregon. Fue hijo de un farmacéutico rural, Herman Henry William Pauling que, a pesar de haber nacido en Missouri, era de origen alemán. Su madre, Lucy Isabelle Darling, era de origen inglés-escocés. Se casó con Ava Hellen Miller en 1923 y tuvieron cuatro hijos: Linus (Carl) Jr. en 1925, Peter Jeffres en 1931, Linda Helen en 1932 y Edward Crellin en 1937. Murió el 19 de agosto de 1994 de cáncer de próstata.

Linus asistió a escuelas públicas para cursar primaria y secundaria y entró en la universidad estatal de Oregon en 1917; recibió el grado de B.Sc. (Bachelor of Science, título equivalente al grado de licenciatura en México, que se otorga al estudiante si aprobó la mayoría de sus cursos, la mitad o tres cuartos, en materias científicas) en Ingeniería Química en 1922. Obtuvo un doctorado en Fisicoquímica en el California Institute of Technology de Pasadena, y se graduó con honores (*summa cum laude*) en 1925. Viajó a Europa, donde colaboró con destacados científicos: Arnold Sommerfeld en Munich, Niels Bohr en Copenhague, Erwin



Linus Carl Pauling

Pauling es el único que ha recibido dos premios Nobel (Marie Curie también tiene dos, pero compartidos). El primero, de Química, se lo otorgaron en 1954 por su trabajo sobre el enlace químico y el segundo, de la Paz, en 1962, por su incesante lucha contra las pruebas nucleares.

Schrödinger en Zurich y sir William Henry Bragg en Londres. Regresó en 1927 al California Institute of Technology, donde posteriormente fue designado profesor, en 1931. Ocupó el cargo de director del Gates and Crellin Laboratories of Chemistry entre 1936 y 1958. En 1954 se recompensó su meritoria labor científica con el Premio Nobel de Química. Pero no sería el único: en 1958 presentó un escrito oponiéndose al uso de armamento nuclear en las Naciones Unidas, firmado por más de once mil científicos. Por su activa militancia pacifista y su decidida oposición a la proliferación del armamento nuclear le fue concedido el Premio Nobel de la Paz en 1962. Así, es la segunda persona (la otra es Marie Curie) en recibir dos premios Nobel. En 1979 publicó el estudio *Cancer and Vitamin C*.

Pauling fue uno de los primeros en aplicar los principios de la mecánica cuántica para explicar los fenómenos de difracción de los rayos X y logró describir satisfactoriamente las distancias y los ángulos de enlace entre átomos de diversas moléculas. Con el fin de describir la capacidad del átomo de carbono para formar cuatro enlaces, Pauling introdujo el concepto de orbitales híbridos, en los cuales las órbitas teóricas descritas por los electrones se desplazan de sus posiciones originales debido a la mutua repulsión. También aplicó los orbitales híbridos en la coordinación

de iones o grupos de iones en disposición definida alrededor de un ion central. Para el caso de compuestos cuya geometría no se puede justificar mediante una única estructura, propuso el modelo de híbridos de resonancia, que contempla la verdadera estructura de la molécula como un estado intermedio entre dos o más estructuras susceptibles de ser dibujadas. Introdujo el concepto empírico de electronegatividad, como medida del poder de atracción de los electrones involucrados en un enlace de carácter covalente por parte de un átomo.

Pauling descubrió que la deformidad de las células en la anemia falciforme se produce por un defecto genético que influye en la producción de la hemoglobina.

Las teorías de Pauling sobre el enlace químico se encuentran recogidas en su obra *The Nature of Chemical Bond, and the Structure of Molecules and Crystals* (1939), uno de los textos científicos que han ejercido mayor influencia a lo largo del siglo xx. En 1940, en colaboración con el biólogo de ascendencia alemana Max Delbrück, desarrolló el concepto de complementariedad molecular en las reacciones antígeno-anticuerpo. Su trabajo junto al químico estadounidense Robert B. Corey lo llevó a reconocer la estructura helicoidal de ciertas proteínas.

Pauling dio una explicación molecular a la teoría general de la anestesia, para explicar el mecanismo de acción. Su idea es que la interacción entre los compuestos usados como anestésicos forman clatratos microcristalinos en el fluido encefálico, y éstos alteran la conducción de los impulsos eléctricos necesarios para el mantenimiento de la vigilia; en consecuencia, se produce la narcosis o anestesia.

Pauling no era médico, sino químico de carrera, y puede que hasta fuese un poco más físico que químico en su forma de pensar y de trabajar. Tal vez sea esto lo que lo llevó a buscar una causa común para varias (o todas) las enfermedades. De esta búsqueda surgió la medicina *ortomolecular*, basada en la hipótesis de que la prevención y cura de las enfermedades puede lograrse regulando la concentración de las moléculas que se encuentran normalmente en el cuerpo humano. Estas moléculas pueden ser vitaminas, aminoácidos o cualquier otra sustancia que se encuentre normalmente en el organismo. Tomando como premisa esta hipótesis Pauling propone tratar las distintas enfermedades administrando dosis reguladas, según el caso, de las sustancias necesarias para alcanzar una concentración molecular óptima. Pauling estaba tan convencido de su teoría que él mismo se administraba 1g diario de vitamina C para reducir los riesgos de contraer un resfriado (¿les suena conocido?); fue ampliamente criticado tanto por médicos como por otros científicos. Lamentablemente, debido a la falta de controles adecuados, no hay manera de saber si las dosis de vitamina C que se administró están relacionadas con la enfermedad que terminó con su vida.



La enorme versatilidad de Pauling quedó plasmada en los numerosos artículos que publicó: cerca de 350 publicaciones en el campo de la determinación experimental de la estructura de un sinnúmero de compuestos mediante difracción de rayos X y la interpretación de dichas estructuras en términos de las distancias interatómicas, los ángulos de enlace y otras propiedades de los átomos; la aplicación de la mecánica cuántica a problemas de interés tanto químico como físico, incluyendo constantes dieléctricas, dobletes de rayos X, distribución de momento de electrones en los átomos, movimiento rotacional de moléculas en cristales, fuerzas de Van der Waals, la estructura de compuestos metálicos e intermetálicos, la teoría de ferromagnetismo; la naturaleza del enlace químico, incluyendo la teoría de resonancia en la química, la estructura de moléculas en fase gas por difracción de electrones; trabajó en la elucidación de la estructura de las proteínas, la estructura de los anticuerpos y la naturaleza de las reacciones serológicas; la estructura y propiedades de la hemoglobina y otras sustancias relacionadas; descubrió por qué se presenta la anemia falciforme y propuso la teoría molecular de la anestesia y un instrumento para determinar la presión parcial del oxígeno en un gas, entre otras cosas. Utilizando técnicas como los rayos X y la difracción de electrones pudo calcular distancias interatómicas y los ángulos de los enlaces químicos. Su libro *The Nature of the Chemical Bond (La naturaleza del enlace químico)*, que apareció en 1939, lo publicó Cornell University Press en 1960 en una edición revisada e ilustrada.

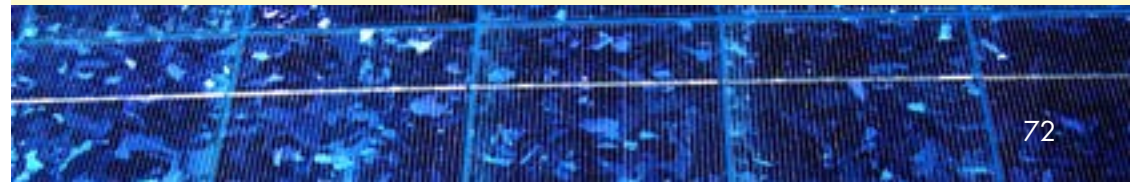
Membranas que, como los buenos vinos, mejoran con el tiempo

La pérdida de porosidad en los polímeros vítreos conforme avanza el tiempo dificulta su uso a largo plazo en separaciones de gases. Interacciones poco conocidas de redes aromáticas porosas con estos polímeros ofrecen el potencial de controlar y explotar el envejecimiento físico para mejorar significativamente la eficiencia de separación. Las redes porosas aromáticas poseen microporosidad intrínseca y se utilizan para lograr tres resultados significativos: 1) la permeabilidad de hidrógeno se mejora drásticamente, en alrededor de 375 por ciento; 2) el envejecimiento físico de 400 días mejora la selectividad de H_2 sobre N_2 , ya que aumenta de 4.5 a 13; 3) la mejora con la edad de la membrana se explota para recuperar hasta 98 por ciento de H_2 a partir de mezclas de H_2 con N_2 . Este proceso es crítico para el uso de amoníaco como medio de almacenamiento de H_2 . La inmovilización de las cadenas laterales de polímero dentro de poros de las redes aromáticas es responsable del mantenimiento de las vías de transporte H_2 , mientras que las vías de N_2 más grandes se colapsan gradualmente. *Angew. Chem.*, **54** (2015), 2669-2673.

Las celdas solares expanden el espectro

Las fachadas de los edificios altos son a menudo el objetivo de los investigadores en fotovoltaica, porque las han visto como los lugares perfectos para implantar celdas solares. Ya se han diseñado celdas usando perovskitas, que pueden convertir la radiación solar en electricidad con una eficiencia similar a la del silicio. Desafortunadamente, estas celdas solares son de color café oscuro, lo que limita su atractivo para los arquitectos. Ahora la investigación ha avanzado y se ha encontrado una forma para que estas celdas tengan otros colores.

H.J. Snaith y sus colaboradores expandieron esta paleta de colores mediante la incorporación de cristales fotónicos laminares en la celda solar, los cuales cambian la longitud de onda de la luz reflejada. Los autores reportan una celda compuesta por láminas de vidrio recubiertas con óxido de estaño dopado con flúor para hacerlas conductoras y entonces depositaron alternadamente capas de nanopartículas de dióxido de titanio y dióxido de silicio. En cada capa de nanopartículas se adicionó un polímero para llenar los espacios entre las nanopartículas. Después de ensamblar varias capas, un tratamiento térmico descompuso el polímero y se adicionaron precursores de perovskita. Durante el tratamiento térmico la perovskita, $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$, penetró en los poros del cristal fotónico. Si se ajusta esta porosidad se puede controlar la longitud de onda de la luz reflejada y así el color de la celda solar. *Nano Lett.*, (2015), DOI: 10.1021/nl504349z.





Baterías recargables de litio, simplemente silicio

El uso de nanomateriales de silicio en ánodos de baterías recargables iónicas de litio ha llevado a desarrollar nuevas rutas de síntesis de estos materiales. Recientemente se reportó la preparación de nanosilicio policristalino a partir de la reducción de SiCl_4 en presencia de Mg metálico y AlCl_3 a 200 °C. Las nanopartículas resultantes, cuando se usaron como materiales anódicos, mostraron tener una alta capacidad reversible de 3083 mAhg^{-1} a 1.2 A g^{-1} después de 50 ciclos y de 1180 mAhg^{-1} a 3 A gi^{-1} después de 500 ciclos. *Angew. Chem. Int. Ed.*, <http://doi.org/f2zgbh> (2015).

Bioelectrónica: implantes suaves para uso en periodos largos

El primer indicio de cómo la electricidad puede interactuar con el sistema nervioso del cuerpo lo proporcionó Luigi Galvani, quien descubrió en 1780 que la pata de una rana muerta podía moverse mediante la aplicación de una corriente eléctrica en los nervios de la pierna. Desde entonces, los científicos han aprendido cómo grabar la actividad de las células nerviosas con electrodos y estimular los tejidos nerviosos con pulsos eléctricos, lo que ha llevado a la realización de dispositivos biomédicos modernos, como los marcapasos. En estos días, el reto es desarrollar prótesis neuronales implantables que puedan reparar el daño en el sistema nervioso central con una base a largo plazo, sin provocar reacciones en los tejidos, como la inflamación. Uno de los principales obstáculos es la alta rigidez de los materiales típicos utilizados para los implantes en comparación con los tejidos biológicos blandos más compatibles. Una solución es utilizar la electrónica flexible, como se ha demostrado recientemente.

En efecto, se fabricaron láminas de silicio ultrafinas con incrustaciones de oro interconectadas para la estimulación nerviosa, además de un micro canal para la liberación de medicamentos, con propiedades mecánicas similares a las de la materia dura. Después de seis meses del implante de este dispositivo en la espina dorsal de ratas, prácticamente no se alteró la conformación de la espina dorsal y la respuesta inmune fue moderada, como lo indicó una baja concentración de células inflamatorias. *Nature Materials*, **14** (2015), 267.

Instrucciones para los autores

Materiales Avanzados es una revista de divulgación científica, cuyo propósito es mostrar y discutir los descubrimientos en el área de la investigación en materiales. Los artículos recurrirán al lenguaje científico especializado, necesario para mantener el rigor del tema. El principal objetivo de la revista es difundir información sobre materiales entre lectores habituados a los temas de investigación. La revista se publica en español cada seis meses.

ELABORACIÓN DE LOS TEXTOS

Como se trata de una revista de divulgación científica, se recomienda que las fórmulas matemáticas o nomenclatura demasiado especializada se reduzcan al mínimo. El texto deberá tener un título y los nombres de los autores con su filiación y dirección electrónica. Podrá contener, además, un resumen, los subtítulos necesarios y las referencias bibliográficas.

ENTREGA DE LOS TEXTOS

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

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

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

El material se enviará a la siguiente dirección:

revista@iim.unam.mx

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

FIGURAS Y VIDEOS

Las figuras deben estar en un archivo separado.

Los videos también deben ir por separado.

REFERENCIAS

Para revistas: Inicial del nombre y apellido de los autores, "Título del artículo", *Nombre de la Revista*, volumen (año): página inicial y final.

Para libros: Inicial del nombre y apellido de los autores, *Título del libro*, ciudad, editorial, año.

INFORMACIÓN ADICIONAL

ENRIQUE LIMA MUÑOZ

Editor responsable de Materiales Avanzados
Instituto de Investigaciones en Materiales,
Ciudad Universitaria, UNAM.
04510 México, D.F.
Tel. +52 (55) 5622 4640

lima@iim.unam.mx

