

# MATERIALES avanzados

Instituto de Investigaciones en Materiales ■ UNAM

Año 1 ■ Núm. 3 ■ agosto 2004

ISSN 1665-7071



**Los materiales de implante ■ La ciencia de las proteínas en el siglo XXI ■  
Dendrímeros: imitando a la naturaleza ■ Las sepiolitas o espumas de mar: un  
tipo de arcilla fibrosa ■ Uso de modelos matemáticos en el área de polime-  
rización ■ Las zeolitas naturales de Campania: un recurso de interés ambiental**

# Presentación

---

*Terra Ignota* era el término que en el pasado aparecía en los mapas para designar los territorios sin descubrir. Hoy, poco o nada queda por explorar en nuestro planeta. Sin embargo, es el mapa del conocimiento el que, casi en su totalidad, es una *Terra Ignota*, trátase de la astronomía, de los materiales avanzados, de la biología o de la física. Cuanto más se sabe, más hay que descubrir. Es la ciencia el terreno en donde los aventureros, los verdaderos exploradores actuales, los del pensamiento creativo, encuentran lugar para romper lanzas.

En este contexto, nos llena de orgullo el trabajo de Herminia Pasantes, a quien se le acaba de dedicar la edición completa del *Neurochemical Research*, reconocimiento justamente otorgado no sólo al método y al rigor científico sino a la creatividad y a la originalidad en el razonamiento. No es nuestro propósito describir aquí el trabajo de Herminia Pasantes, tan sólo queremos festejar un reconocimiento más a una científica mexicana.

Este tercer número de **MATERIALES avanZados** se viste de luces con cinco artículos, a cual más original. Pasamos de los materiales en forma de árboles (dendrímeros), a las espumas de mar (sepiolitas), sin olvidar las proteínas utilizadas como materiales de construcción de nuevas proteínas. Además aparecen las zeolitas como recursos de interés ambiental y los modelos matemáticos en el área de polimerización. Así, en cada artículo se explora el mapa del conocimiento, con lo cual nos acercamos, alejándonos, de la *Terra Ignota*.

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

# Instrucciones para los autores

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

La revista se publica en español, cada seis meses.

## Elaboración de los textos

Se consideran dos tipos de secciones:

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

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

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

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

## Entrega del texto

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

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

[rmatim@chanoc.iimatercu.unam.mx](mailto:rmatim@chanoc.iimatercu.unam.mx)

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

## Para revistas:

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

## Para libros:

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

## Ilustraciones

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

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

## Información adicional:

Ana Martínez Vázquez  
Editora responsable de **MATERIALES avanZados**  
Instituto de Investigaciones en Materiales, Ciudad Universitaria, UNAM.  
04510, México, D. F. México.  
Tel. + 52 (55) 5622 4596  
[martina@chip.iimatercu.unam.mx](mailto:martina@chip.iimatercu.unam.mx)



*Sin título.* Herminia Grootenboer, 1999. Cerámica de alta temperatura y plata.



Universidad Nacional Autónoma de México

Juan Ramón de la Fuente  
RECTOR

Enrique del Val Blanco  
SECRETARIO GENERAL

René Drucker Colín  
COORDINADOR DE LA INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA



Instituto de Investigaciones en Materiales  
Luis Enrique Sansores Cuevas  
*Director del Instituto de Investigaciones en Materiales*

Ana Martínez Vázquez  
*Editora Responsable*

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

*Producción*  
Diagrama Casa Editorial, S.C.  
Edición: Pilar Tapia  
Diseño: Jesús Arana

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

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

ISSN 1665-7071  
Certificado de reserva de derechos al uso exclusivo del título Núm. 04-2003-041612533600-102. Certificado de Licitud de Título 12619 y Certificado de Licitud de Contenido 10191. Impresa en Arte Paralelo Digital, Calle Arroz núm. 217, Col. Santa Isabel Industrial, Iztapalapa, 09820 México, D.F. Impresa en agosto de 2004.

Agradecemos a la Galería de Arte Mexicano y a los artistas plásticos cuyas obras se reproducen en estas páginas su valiosa colaboración. De igual manera, agradecemos a Herminia Grootenboer la posibilidad de reproducir sus obras y a Daniela Bojórquez sus fotografías.

Impreso en México

# MATERIALES avanZados

## Contenido

Presentación	1
Instrucciones para los autores	2
Noticias	4
Los materiales de implante María Cristina Piña Barba y Nelly Medina Molotla	6
La ciencia de las proteínas en el siglo XXI Edgar Vázquez-Contreras	13
Dendrimeros: imitando a la naturaleza Jorge Armando Cruz Morales y Patricia Guadarrama Acosta	19
Las sepiolitas o espumas de mar: un tipo de arcilla fibrosa Nancy Martín	29
Uso de modelos matemáticos en el área de polimerización Eduardo Vivaldo Lima	33
Las zeolitas naturales de Campania: un recurso de interés ambiental Carmine Colella	45



Nuestra portada:  
*Mar.* Herminia Grootenboer, 1999.  
Cerámica de alta temperatura.



# NOTICIAS

## Hidrógeno renovable

Actualmente gran parte del alcohol etílico se obtiene del maíz, una fuente que es renovable. Se ha reportado la obtención directa de hidrógeno a partir de etanol y mezclas de etanol y agua por procesos catalíticos empleando rodio y óxido de cerio soportados en alúmina con eficiencias mayores a 95 por ciento. El método promete proporcionar fuentes de hidrógeno compactas y portátiles para alimentar celdas de combustible. *Science*, 13 de febrero, 2004, p. 993.

## Nanotubos de carbono para ayudar a los diabéticos

Sensores de glucosa en la sangre a base de nanotubos de carbono han resultado ser de alta sensibilidad y selectividad. Con estos sensores también es posible detectar niveles de glucosa en otros fluidos biológicos como la saliva, el sudor y la orina. Se cree que el mismo principio de funcionamiento de estos dispositivos puede ser útil para detectar colesterol, alcohol y lactosa, entre otros compuestos orgánicos. *Nanoletters*, 11 de febrero, 2004, p. 191.

## Una aleación de aluminio mucho más ligera

Tanto los aviones como los satélites requieren materiales extremadamente ligeros. Al diseñar un compuesto útil en este campo se trata de conseguir, entre otras propiedades, la resistencia a grandes cargas de calor. Se ha encontrado que una nueva familia de matrices metálicas formadas de berilio y aluminio cumplen con las especificaciones. Dependiendo del cociente entre los dos metales se logran las propiedades mecánicas, térmicas y físicas deseadas. Por ejemplo, ya existe el AlBeMet(AM132)

que está formado por 62 por ciento de berilio y 32 por ciento de aluminio en forma de láminas, barras o tubos. *Read Specialty Chemicals E-zine*, 1 de noviembre, 2003, vol.1, núm. 6.



## Zirconia estabilizada

Recientemente se descubrió que la escandia era un estabilizador que podía usarse en vez, o además, del itrio. La zirconia estabilizada con ambos, itrio y escandia, ha resultado ser un material de recubrimiento que funciona como barrera térmica más eficazmente que la zirconia estabilizada sólo con itrio. Una composición de interés particular es la zirconia estabilizada con (uno por ciento moles) itria y (6 por ciento moles) escandia. Más información en: <http://www.nasatech.com/TSP2/in-catvr2.php?cat=Materials&Vol=2003>

## Nuevo material híbrido útil en electrónica

Una nueva clase de materiales híbridos que combinan compuestos orgánicos e inorgánicos podrían originar mejores chips de computadora, entre otros usos. Se trata de un sólido poroso de propie-

dades aislantes superiores a la sílice; se clasifica como nanocompuesto ya que, por un lado, su estructura es porosa, en forma de panal de abejas, y es nanométrica y, por otro, lo forman tanto elementos orgánicos como inorgánicos. Más información en: [http://www.eurekalert.org/pub\\_releases/2003-10/uot-nh-m100703.php](http://www.eurekalert.org/pub_releases/2003-10/uot-nh-m100703.php)

## Modulador óptico de alta velocidad

El material ideal para la electrónica ha sido durante años el silicio, pero recientemente se ha contemplado su uso en fotónica. Investigadores de Intel Corporation han construido un modulador de silicio con ancho de banda superior a 1 GHz, es decir con capacidad para transmitir un billón de bits por segundo con un costo reducido. *Nature*, 427 (2004) 615-618.

## Extintores de fuego amigables con el ambiente

Los nuevos productos para combatir el fuego son cinco y están formados por microgotas de agua microencapsuladas en polímeros. En principio estos extintores son efectivos, menos tóxicos, no dañan la capa de ozono ni contribuyen al calentamiento global del planeta, como lo hacen los extintores convencionales. Gracias a la microencapsulación, las gotas no se evaporan hasta que están directamente expuestas al calor de las llamas. *Read Specialty Chemicals E-zine*. 2003, vol 1, núm. 6.

## Nanogasolinas

Todas las gasolinas necesitan aditivos para funcionar. En el mercado existen productos milagrosos que prometen más kilómetros por litro, menos contaminación y mejor funcionamiento del automóvil, pero lo cierto es que esto no es tan fácil de lograr. Una compañía británica anunció recientemente un nuevo

aditivo que hace que el diesel se queme con mayor eficiencia, lo cual produce un ahorro cercano a 10 por ciento en el combustible. El producto está formado por pequeñas partículas de óxido de cerio que catalizan la velocidad de la reacción de la combustión. *Read Specialty Chemicals E-zine*. 2003, vol. 1, núm. 7.

## ALON o zafiro

El ALON es un oxinitruro de aluminio policristalino que tiene características ópticas equivalentes a las del zafiro. El material es muy durable, tiene un alto grado de transparencia en las regiones del ultravioleta y del infrarrojo. También

se parece al zafiro en su baja densidad, su fuerza elevada y su gran durabilidad. No tiene que prepararse necesariamente por medio del crecimiento cristalino: como el material es isotrópico se puede elaborar a partir de procesos convencionales con polvos. *Read Specialty Chemicals E-zine*. 2004, vol. 2, núm. 1.

## Espejo y reflejo: del caos al orden

por Pedro Bosch

La inquietud que trasluce el título en inglés de este libro, *Turbulent mirror*, sin duda intriga más que el *espejo y reflejo* de la traducción al español. Sin embargo, este último es más, mucho más descriptivo. Son pocos los libros en los que, desde la primera página, antes de empezar a leer el texto propiamente dicho, se sorprende uno. En efecto, el índice agrupa los capítulos, después de la inevitable introducción, en tres secciones: Del Orden al Caos, El Espejo y Del caos al Orden; la numeración va del capítulo 1 al 4, pasa por el capítulo 0 y retrocede del 4 al 1 para concluir con... ¡un prólogo!

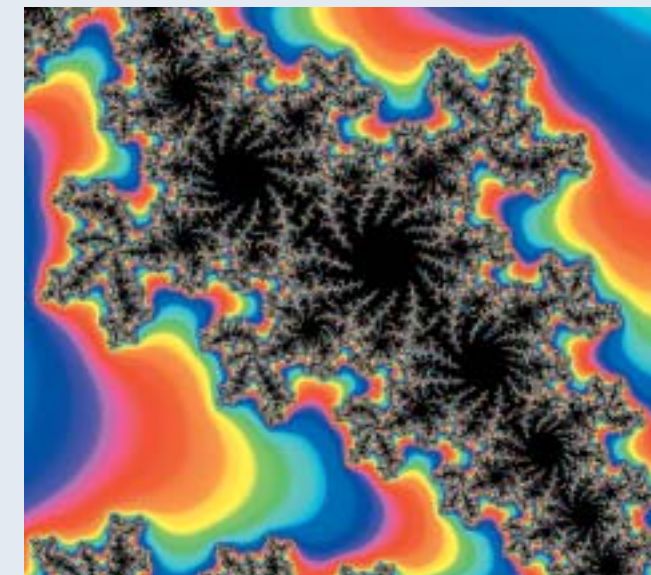
La propuesta subyacente en *Espejo y reflejo* es que el caos, la irregularidad o lo imprevisto generan orden y viceversa y, aún más, que existen leyes para describir estas transformaciones. Briggs y Peat explican los conceptos esenciales y necesarios para entender cómo el orden y el caos están dinámica y misteriosamente interrelacionados. Los ejemplos no faltan y es sorprendente comprobar que la geometría euclidiana resulta insuficiente para describir la superficie irregular del corazón, los intestinos, los pulmones o el cerebro entre otros objetos naturales.

Entre los innumerables ejemplos se menciona un accidente aéreo ocurrido en Estados Unidos. Una de las hipótesis más creíbles sostiene que el accidente fue provocado por la turbulencia —que no alcanzó a disiparse— generada por un avión nipón que había despegado minutos antes. Eso bastó para que un jet DC9 diese una voltereta y se estrellara. En alta mar una turbulencia se puede sincronizar hasta formar una ola que viaje miles de kilómetros sin cambiar de forma. No hay que saber mucho del mundo para descubrir que casos similares no faltan, son sistemas ordenados que se desintegran para convertirse en caos y otros que del caos acaban en orden. Fenómenos como el clima y sus caprichos o las fluctuaciones de los mercados cambiarios se tildaban en el pasado de “ruidosos” y de demasiado complejos. Sin embargo, hoy, gracias a las poderosas y veloces computadoras modernas, se ha logrado penetrar en una realidad que está cambiando nuestra manera de percibir el universo. Según Briggs y Peat “el caos sugiere que en vez de resistirse a las incertidumbres de la vida, uno debería abrazarlas... pintores, poetas y músicos saben desde hace mucho que la creativi-

dad florece cuando participan del caos”. Y van más allá al apuntar que también es cierto para las instituciones culturales y sociales.

Para el público no iniciado la lectura transcurre de sorpresa en sorpresa y la principal de todas ellas es que “se entiende todo”. *Espejo y reflejo* es un libro recomendable a todas luces. Se lee como una novela en la que las ilustraciones no faltan, hay 120 entre gráficos, láminas y dibujos. Las evocaciones literarias abundan: cada capítulo lleva un epígrafe que es un texto oriental de Chuang Tsu o de Lieh-Tsu, entre otros. Los autores no dudan en lanzarse por veredas sin salida (se aprende echando a perder) como si todos, escritores, lectores y científicos consagrados formasen un equipo (caótico). Acudiendo a múltiples ejemplos de la vida cotidiana, se sorprenden junto con el lector ante las aparentemente descabelladas conclusiones a las que el razonamiento estricto los conduce. Es un libro de divulgación científica riguroso, claro y muy recomendable, ¡excelente! le diría yo a un amigo.

J. Briggs y F. David Peat, *Espejo y reflejo: del caos al orden. Guía ilustrada de la teoría del caos y la ciencia de la totalidad*, Gedisa editorial, Barcelona, 1990. Título original en inglés: *Turbulent mirror*.





# Los materiales de implante

María Cristina Piña Barba,\* Nelly Medina Molotla, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

El empleo de ciertos materiales como constituyentes de un implante quirúrgico no es nuevo. La implantación se practica desde hace mucho tiempo, en el mayoría de los casos para solucionar defectos causados por accidentes, pero también con fines meramente estéticos. Se han encontrado trazas de prótesis implantadas en momias egipcias y el registro escrito más antiguo de un material empleado como prótesis data aproximadamente de 480 a.C.: Herodoto narra cómo le amputaron una pierna a un hombre para salvarlo de prisión eterna y cómo después le pusieron una de madera. Es importante hablar tanto de los materiales que se implantan y de los que se emplean como prótesis como de las reacciones que éstos generan en el organismo, debido a que por lo menos la mitad de la población mundial requiere un implante alguna vez en su vida.

Los encargados de realizar los implantes a lo largo del tiempo han sido médicos, brujos, magos y curanderos. A mediados del siglo XIX la ciencia médica alcanza tal progreso que permite anticipar intentos serios de reparación de partes corporales por medio de materiales externos. Siguiendo una línea razonable, en términos de compatibilidad y analogía en la composición entre el marfil y el hueso, Gluck (1880) implanta una prótesis de marfil anclada con colofonia (una resina sólida). Cuatro años más tarde Pean realiza una artoplastia de cadera con interposición metálica.

A partir de entonces se multiplican los experimentos y tanto los intentos por desarrollar materiales de implante como los estudios de tolerancia de los tejidos ante esos materiales pasan a primer término. Como la asepsia era una técnica desconoci-

da, los implantes con frecuencia producían en los pacientes infecciones graves e incluso la muerte.

En 1938 Bives-Willis produjo la primera prótesis de metal, hecha con una aleación llamada vitallium, pero sólo después de la Segunda Guerra Mundial se empezaron a implantar prótesis científicamente, es decir se comenzaron a probar diferentes tipos de materiales y sus efectos en el organismo. En la década de los sesenta ya se había producido un avance considerable en el estudio de acoplamientos de materiales, como metal-teflón, metal-polietileno y metal-acrílico, entre otros, además de avances en términos de geometría, anclaje y fijación; sin embargo las primeras pruebas de materiales implantados en animales generaron muchas dudas sobre los efectos que éstos tenían sobre los organismos vivos. Así, se descubrieron materiales con poder carcinogénico, citotóxico y otros de tolerancia escasa. En 1972 Boutin introdujo materiales con menos desventajas biológicas, como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  y aluminato cálcico.

La posibilidad de obtener un material adecuado y natural, que simule o conviva con un tejido vivo, ha dirigido las investigaciones hacia aquellos que

biológico, pero un material biológico puede tratarse para ser empleado como biomaterial, por ejemplo el pericardio de bovino (la membrana biológica que rodea el corazón del animal) se trata químicamente para que al ser utilizado como material reparador de úlceras en humanos no sea rechazado debido a incompatibilidad.

Los biomateriales deben ser biocompatibles, es decir que el organismo no los rechace ni los afecte durante su funcionamiento; deben provocar una respuesta apropiada en el organismo y no problemas como inflamación, secreción, infecciones, coágulos, tumores o toxicidad a corto, mediano o largo plazos, ya que de ser así deben descartarse como biomateriales, pues generan problemas que llegan a ser más graves que aquellos que se trata de corregir.

## Biocompatibilidad

En la biocompatibilidad influyen varios factores que son *a)* factores químicos, *b)* factores electroquímicos, *c)* propiedades de superficie, *d)* interacciones mecánicas y *e)* factores geométricos.

Factores químicos: son factores toxicológicos determinados por la naturaleza del material, por ejemplo algunos po-



Ángel descarado en talavera poblana. Humberto Spindola. Técnica mixta con papel picado (1.33 x 1.91 m), (detalle).

licas, propiedad que condiciona que las proteínas sean adsorbidas por la superficie del material en cuestión, lo cual está directamente relacionado con la tolerancia del organismo al material. Los materiales hidrofílicos se toleran mejor que los hidrofóbicos.

Interacciones mecánicas: se producen en la interfase material-tejido y pueden ser de tracción, compresión o cizallamiento. Estas interacciones condicionan la respuesta celular que, en el caso de una implantación intraósea, produce un tejido fibroso en las zonas de tracción o cizallamiento con más facilidad que en las de compresión.

Factores geométricos: la forma del implante es muy importante, ya que el organismo responde a ella a corto y mediano plazos. La respuesta del organismo será diferente ante un material en forma de gránulos o al mismo material en forma de bloque compacto.

Las reacciones adversas que se presentan en el organismo ante la presencia de un material ajeno a él son la primera razón del estudio de la biocompatibilidad, éstas son numerosas pero las más importantes son irritación, inflamación, pirogenicidad, toxicidad sistémica, sensibilización, mutagenicidad, carcinogenicidad, irritación con la sangre y reacción a partículas extrañas.

## Del material que se use para un implante depende la tolerancia del organismo.

presentan reacciones positivas dentro del organismo. En este trabajo se ofrecen algunas definiciones sencillas de las cuales se parte para entender mejor la ciencia de los biomateriales.

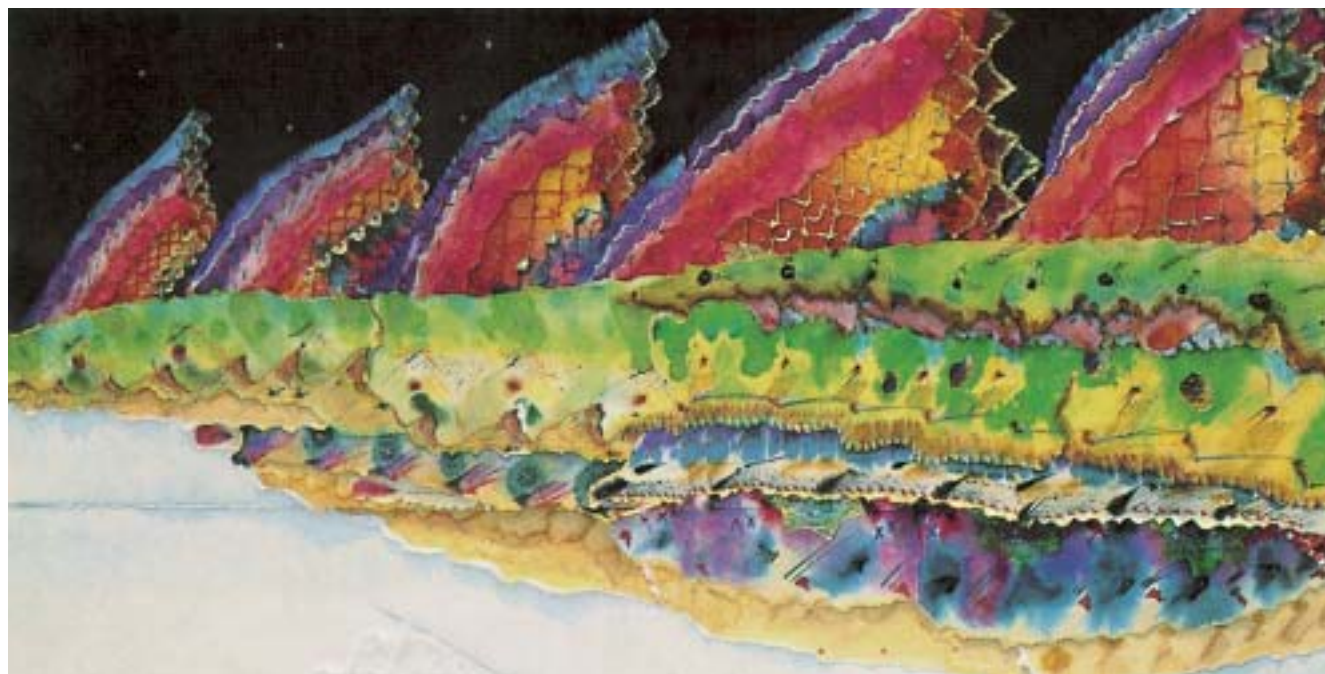
## Biomaterial

Es un material sintético (hecho por el hombre) que no produce efectos adversos en el organismo cuando se pone en contacto con los tejidos vivos y los líquidos fisiológicos; puede emplearse para evaluar, tratar, aumentar, completar o reemplazar un órgano o un tejido vivo; se diferencia de un material biológico en que éste es producido por un sistema

límeros son tóxicos por sí mismos, pero otros lo son debido a sus productos de degradación.

Factores electroquímicos: las corrientes que presentan los metales al estar sumergidos en un medio fisiológico con alto contenido de agua y sales inducen la corrosión del metal, lo que provoca la presencia de iones metálicos libres en los fluidos cercanos al metal, que se integran en el fluido sanguíneo y se esparcen por el organismo, estos iones en general provocan efectos indeseables para el paciente.

Propiedades de superficie: las superficies pueden ser hidrofóbicas o hidrofí-



Alebrije. Humberto Spindola. Collage de acuarelas y papel picado (1.55 x 1.66 m), (detalle).



### Biofuncionalidad

El diseño de la prótesis o implante debe ser biofuncional, es decir debe cumplir con la función biológica para la que se creó. Es importante obtener información de la actuación o comportamiento de los nuevos aparatos médicos, prótesis e implantes realizados con los nuevos materiales y que dicha información se consiga en las condiciones más similares posibles a las de su uso, por lo que es importante el empleo de modelos animales que nos permitan evaluar la eficacia del aparato, prótesis o implante. En ocasiones el uso de un modelo animal es difícil pues no necesariamente se consiguen condiciones clínicas semejantes a las de la utilización en humanos, ya sea por su tiempo de uso, entorno biológico, tipo de respuesta, etc. La biofuncionalidad del material está ligada directamente a la forma, el lugar donde se implanta, el método de implante, las condiciones de la cirugía y el tiempo de implantación. En general es difícil evaluar la biofuncionalidad del material y es necesario realizar nuevos experimentos que ponen a prueba el ingenio de los investigadores.

### Caracterización del material

Para garantizar que un material cumple con los requisitos de biocompatibilidad y biofuncionalidad debe hacerse una serie de pruebas, tanto fisicoquímicas como medicobiológicas.

Las pruebas fisicoquímicas permiten conocer perfectamente el material, su estructura atómica y molecular, sus propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas, térmicas, etcétera; con objeto de probar el material se emplean técnicas como la difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo (IR), espectroscopia de absorción atómica (EAA), microscopia electrónica tanto de barrido (MEB) como de transmisión (MET), rayos X de bajo ángulo (SAXS), resonancia magnética nuclear (RMN) y también se prueban la corrosión, el comportamiento electroquímico y mecánico y la porosidad. Los resultados permiten optimizar la obtención del material y darle las características fun-



Florero con escarabajo, 1990. Humberto Spindola. Técnica mixta y papel picado (100 x 70 cm).

cionales adecuadas para el problema que se desea resolver. Generalmente se requiere una cantidad pequeña del material, en polvo o bloque, para realizar estas pruebas.

Las pruebas medicobiológicas implican pruebas *in vitro* y pruebas *in vivo*. Las primeras son citotoxicidad y genotoxicidad, que se realizan en cultivos celulares preparados con aquellas células humanas con las que se espera que el material esté en contacto cuando se encuentre en el organismo. Del comportamiento de dichas células ante el material dependerá si éste es o no aceptable. Para medir el grado de compatibilidad celular es necesario comparar con cultivos expuestos a materiales conocidos; generalmente se usa un control positivo y uno negativo, el negativo es un material ya probado y en uso mientras que el positivo es un material que se sabe tóxico; cuanto más cercano esté el comportamiento del material a probar del control negativo, menos toxicidad presentará. Lo ideal sería que el cultivo celular con el material a probar se comportara igual que aquel cultivo que no esté expuesto a material alguno, ya que entonces su

comportamiento sería el normal. Si la mortandad de las células expuestas al material a probar es mucho mayor que la de las células expuestas a un material de control o a nada en particular, entonces se dice que el material es tóxico, de lo contrario se prosigue a las pruebas *in vivo*. Este conteo implica preparaciones histológicas de los tejidos, diferentes para cada tipo de tejido del organismo.

El material que se implanta durante periodos largos (de uno a 30 años) no debe producir ninguna alteración en las células que entren en contacto con él, ni en los descendientes de dichas células, es decir no debe causar ninguna alteración genética. Para cuantificar esto se llevan a cabo las pruebas de genotoxicidad, diseñadas para determinar si ocurre alguna alteración genética en las células que están en contacto con el material; en caso de que se presenten alteraciones genéticas, el material es descartado para aplicaciones médicas.

Las pruebas *in vivo* se realizan en animales a los que se les implanta el material y en cuyos organismos se estudian

Duración del contacto	Efecto biológico a medir
Exposición limitada a un máximo de 24 hr	Sensibilidad Irritación o reacciones intracutáneas Citotoxicidad
Exposición prolongada de 24 horas a 30 días	Sensibilidad Citotoxicidad Genotoxicidad Implantación
Contacto permanente durante más de 30 días	Sensibilidad Citotoxicidad Genotoxicidad Implantación Carcinogenicidad

Tabla 1. Pruebas biológicas de biomateriales.

las consecuencias del implante, cabe aclarar que primero se usan muestras pequeñas y con geometrías simples, sin bordes para no causar molestias, y más tarde se implantan en la forma y sitio para los que está pensada la aplicación del biomaterial. Las pruebas de implantación consisten en introducir quirúrgicamente el material en animales. Los implantes pueden ser subcutáneos, intramusculares y óseos. Para estudiar la respuesta del organismo es necesario variar el tiempo de permanencia del im-

## Las pruebas in vivo son fundamentales.

plante, desde días hasta años, para tener la seguridad de que el material no es adverso al organismo, es decir que no es cancerígeno (provoca la generación de células cancerosas), citotóxico (cuando la mortandad de las células es elevada), genotóxico (cuando se producen alteraciones genéticas en las células) ni predispone a enfermedades. Estas pruebas se realizan en ratas de la cepa Wistar, (animales muy empleados en experimentos de laboratorio). Todos los animales que se emplean en el laboratorio (ratas, conejos, perros e incluso simios) deben estar sanos, sin estrés, vacunados y bien cuidados, para que los cambios que experimenten sólo puedan deberse a la presencia del material implantado en su organismo.

Estas pruebas resultan muy caras, pero son indispensables y sirven fundamentalmente para evaluar la biocompatibilidad y biofuncionalidad del implante o prótesis. Con ellas se evalúan las respuestas local y general o sistémica de un organismo ante la presencia del material en estudio, y se estudia el proceso de reparación de los tejidos afectados.

Los experimentos con animales deben estar justificados y detalladamente planeados, además es necesario contar con gente experimentada y con el equipo conveniente. Resulta de mucha ayuda discutir el experimento varias veces con los colegas de las disciplinas involucradas, para obtener el mayor provecho

posible, porque las pruebas en animales son las más completas para descubrir la biocompatibilidad y la biofuncionalidad. En muchos países no se hacen pruebas *in vivo* debido al gasto que representan y a la escasez de gente capacitada para realizarlas, pues se requiere un grupo interdisciplinario de especialistas: físicos, médicos, ingenieros, veterinarios y biólogos. En la Tabla 1 se presentan algunas de las pruebas *in vivo* que se deben hacer, así como el tiempo mínimo que el material debe estar implantado.

En la Tabla 2 se mencionan algunos biomateriales y el tipo de tejido al que sustituyen. Los materiales son de grado médico (alta pureza) y se encuentran en la forma apropiada para su uso.

El éxito de un implante no depende únicamente de la calidad del material y de su forma, también hay que considerar el cirujano que lo lleve a cabo, ya que si es una mala cirugía es probable que el

implante deba ser retirado; también depende del paciente, ya que si su salud general es mala, el implante no tendrá éxito.

Las ventajas de contar con implantes obtenidos a partir de biomateriales y no con implantes naturales (como podrían ser hueso, corazón o mano) son fundamentalmente tres: son totalmente biocompatibles con el paciente, se encuentran disponibles en el momento en que se requieren y en la cantidad necesaria. Esto es muy importante porque el médico no depende de si está disponible el órgano o tejido natural ni de si éste es o no compatible con la persona a la que se le tiene que colocar. Además, como muchas personas pueden requerirlos, es necesario contar con implantes a gran escala y bajo costo, lo cual por ahora sólo ocurre en los países del primer mundo y no siempre con costo bajo.

### Clasificación de biomateriales

Los biomateriales o materiales biocompatibles pueden clasificarse en inertes y bioactivos. Los primeros son materiales

Tejido o función a sustituir	Material de sustitución
Oreja y partes del oído	Acrílico, polietileno, polivinil-cloruro (PVC), hidroxiapatita.
Dentadura	Acrílico, epoxi, polietileno de alto peso molecular (UHMWPE), titanio, aleaciones de titanio, acero inoxidable.
Prótesis faciales	Acrílico, hidroxiapatita, poliuretano (PUR), biovidrios, dacrón, nylon.
Tubos traqueales	Acrílico, silicón, nylon, dacrón.
Componentes del corazón y corazón	Poliéster, silicón, PVC.
Marcapasos cardíaco	Polietileno, silastic.
Partes de pulmón, riñón e hígado	Poliéster, polialdehídos, PVC.
Segmentos de esófago	Polietileno, polipropileno, PVC.
Vasos sanguíneos	PVC, poliéster.
Suturas biodegradables	PUR.
Segmentos gastrointestinales	Silicones, PVC, nylon.
Uniones de dedos	Silicón, UHMWPE.
Uniones de rodilla	Polietileno.
Huesos	Acero inoxidable, aleaciones de cobalto, titanio y aleaciones de titanio, hidroxiapatita, cerámicas de fosfatos de calcio.

Tabla 2. Materiales más comunes empleados en la sustitución de tejidos o funciones.

que no provocan ningún tipo de reacción en el organismo, se podría decir que el organismo “no los ve”, mientras que los materiales bioactivos son aquellos que provocan en el organismo reacciones favorables para lo que se quiere mejorar o sustituir. Estos materiales se pueden clasificar a su vez en estables y reabsorbibles; los estables son aquellos que permanecen en el organismo en la misma forma y tamaño durante todo el tiempo que están implantados, por ejemplo los implantes de cadera. Los reabsorbibles, como su nombre indica, se van degradando en el organismo a medida que pasa el tiempo y se favorece con ello la función que realizan, como en el caso de las suturas de tejidos internos, que deben desaparecer a medida que el tejido se restaura.

Es importante reconocer que pequeños cambios en la composición de un biomaterial pueden determinar las propiedades para hacerlo bioactivo, bioinerte y reabsorbible, por lo que es primordial tener una técnica de obtención bien determinada, así como un estudio exhaustivo de sus propiedades mecánicas y fisicoquímicas.

### Comportamiento de biomateriales

Una vez que se ha implantado un material en el organismo, tiene tres opciones en cuanto a su comportamiento: producir el desarrollo de una cápsula de tejido fibroso alrededor del material implantado, que será menos gruesa a medida que el material sea más biocompatible (material bioinerte), crear uniones con el tejido vivo (material bioactivo) o ser reabsorbido por el organismo (material reabsorbible).

En el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, el Laboratorio de Biomateriales se ha dedicado especialmente a obtener materiales cerámicos que puedan reemplazar hueso; sin embargo, éstos pueden emplearse también como relleno de cavidades de tejido conjuntivo blando sin perder sus cualidades.

Supongamos que queremos sustituir hueso, que es un tejido conjuntivo especializado y está formado por una

parte inorgánica, la hidroxiapatita (HA) y una orgánica, fundamentalmente constituida por colágena tipo I, está innervado y tiene irrigación sanguínea que se encarga de mantener vivas las células del

## Los huesos se regeneran y cada siete años tenemos un esqueleto diferente.

tejido. Los huesos pueden ser corticales o compactos y trabeculares o porosos y tienen varias funciones en el organismo: sirven para la locomoción, como reservorio de elementos químicos, protegen órganos y sentidos importantes como el corazón, pulmones, oído y cerebro, en el interior de los huesos largos se produce la sangre y los huesecillos del oído medio transmiten el sonido.

El hueso tiene la capacidad de regenerarse; de hecho cada siete años tenemos un esqueleto totalmente diferente del que teníamos, ya que células especiales, los osteoclastos, se encargan de deshacer el hueso viejo y los osteoblastos se encargan de segregar hueso nuevo. El tejido óseo es el único que se regenera sin dejar cicatriz, una herida en

él se regenera siempre, pero la velocidad de regeneración es mucho más lenta cuanto más avanzada sea la edad del organismo, un niño regenera sus huesos varias veces más rápido que un anciano,

por eso se requieren implantes óseos que ayuden a la regeneración del tejido. Es interesante observar que la regeneración se produce hasta que el hueso vuelve a tener su forma original y no se regenera más allá.

Cuando la función que se quiere sustituir es la de locomoción, un material metálico es el adecuado, como titanio o una aleación de titanio-6 aluminio-4 vanadio, o aleaciones de cromo-cobalto-molibdeno, o aceros inoxidables especiales como el 316L. Si es otra la función que se quiere sustituir, se pueden emplear cerámicas de fosfatos de calcio, entre las cuales la más empleada es la hidroxiapatita (HA), cuya fórmula química es:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , que forma un cristal mostrado en la Figura 1. Si el hueso que se quiere sustituir es trabecular, se recomienda emplear una cerámica de fosfato de calcio con una porosidad semejante a la del hueso. La HA se emplea en muchas formas: bloques compactos o porosos, polvo o gránulos y prácticamente sustituye cualquier hueso o falta del mismo en el organismo.

### Biocerámicas

Hace miles de años que la humanidad descubrió que el fuego convertía la arcilla en cerámica, lo cual representó una mejora considerable en la calidad de vida. Durante las últimas décadas ha ocurrido una segunda revolución en el mundo de las cerámicas y los nuevos materiales, llamados cerámicas tecnológicas, son de especial interés en la reparación y reconstrucción de tejidos y partes enfermas o dañadas del cuerpo humano. Los primeros estudios en el

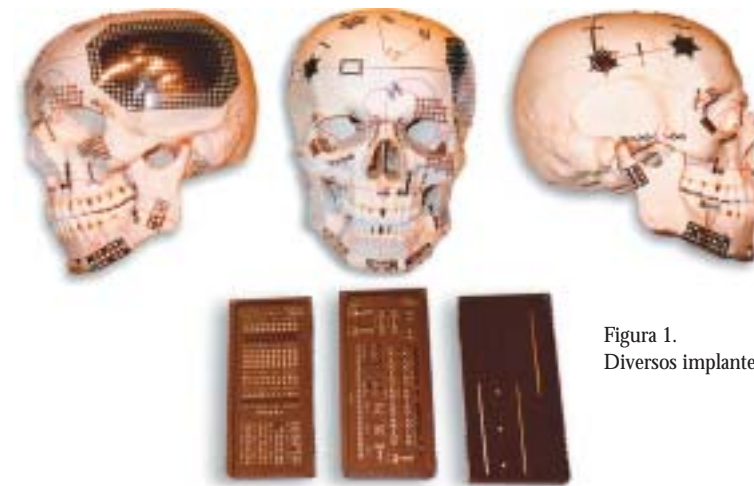


Figura 1.  
Diversos implantes.

campo de las biocerámicas empezaron hace unas tres décadas.

La idea inicial se basa en el hecho de que muchas cerámicas son de tipo oxidico, es decir óxidos metálicos, con lo cual su capacidad de oxidación y corrosión posterior en un medio biológico queda totalmente anulada y se evitan así los problemas causados por la existencia de iones sueltos (que ocurre cuando se emplean materiales metálicos). Por otra parte, las cerámicas son muy duras, con lo cual se evitan problemas de fricción y desgaste, por lo que su aplicación en prótesis articulares es muy viable. Existen cerámicas bioinertes como el óxido de aluminio o alúmina y bioactivas con características osteoconductoras que se enlazan químicamente con el hueso, entre éstas la más empleada es la hidroxiapatita.

El potencial de las biocerámicas como biomateriales es enorme, tanto por la gran cantidad de aplicaciones en las que se pueden utilizar como por el elevado número de materiales candidatos a dichas aplicaciones. En la actualidad puede hablarse de un mercado mundial de un millón de prótesis articulares al año además de que por lo menos un tercio de la población mundial sufre problemas dentales.

Las biocerámicas pueden presentarse en forma de monocristales como el zafiro, de policristales como la alúmina y la hidroxiapatita, vidrios, vitrocerámicas, carbonos y composites.

Si se considera la respuesta del tejido

al implante, los materiales pueden caracterizarse en cuatro tipos: a) si el material es tóxico, el tejido circundante muere, b) si el material no es tóxico y es biológicamente no activo, se forma tejido fibroso de espesor variable y el material es bioinerte, c) si el material no es tóxico y es biológicamente activo, se forma un enlace interfacial, ya que el material es bioactivo y d) si el material no es tóxico y se disuelve, el tejido circundante lo sustituye ya que el material es bioabsorbible.

### Hidroxiapatita

La HA es el material que se emplea con más frecuencia para la reparación y/o sustitución de hueso; su obtención se logra por varios métodos: a través de reacciones químicas por métodos húmedos con hidróxido de calcio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y una solución de ácido fosfórico  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o bien a través de métodos de sol-gel, que producen la HA en polvo de la cual se parte para conseguir tabletas o bloques compactos si así se requiere. Al conseguir los bloques porosos, se pueden emplear mecanismos ingeniosos para lograr que los poros sean del orden de 100 µm o mayores, que es el tamaño necesario para que las células del tejido vivo puedan entrar a través de los bloques y los colonicen o bien puede usarse un hueso poroso de bovino al que se le ha retirado todo material orgánico para evitar su rechazo. Su sinterización se lleva a cabo por arriba de los 1,200 °C.

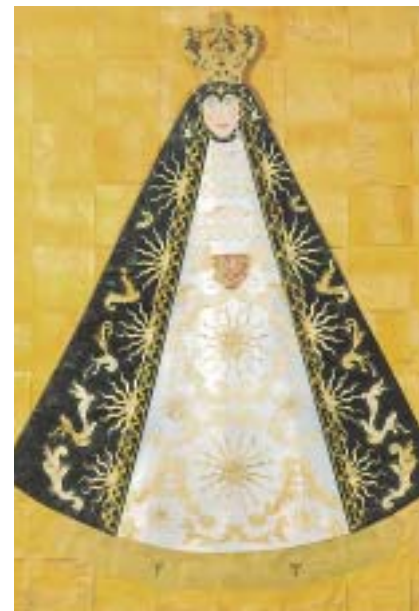
La HA es una biocerámica de tipo tres, es bioactiva, su superficie es reactiva y se enlaza directamente al hueso. Sus aplicaciones incluyen implantes dentales, sistemas percutáneos, tratamientos periodontales, aumento de la cresta alveolar, ortopedia, cirugía maxilofacial, otorrinolaringología, cirugía plástica y cirugía espinal. Una de las aplicaciones más importantes que tiene la HA es el recubrimiento de superficies metálicas para la fijación de prótesis ortopédicas y dentales, la técnica más empleada es la proyección por plasma del polvo de HA.

### Aluminofosfatos

Debido a la cantidad de veces que la piel sufre diferentes tipos de heridas o alteraciones, como quemaduras, abrasiones, contusiones, laceraciones y punciones, entre otros, es de gran importancia el estudio de medicamentos y materiales que ayuden en su reparación. Es importante que el proceso de cicatrización sea rápido y eficiente, por lo que se ha propuesto el empleo de aluminofosfatos enriquecidos con Ca y Zn. Estas cerámicas son aluminofosfatos hidratados que tienen en su estructura cavidades que pueden ser ocupadas por los iones de Ca y Zn, elementos que desempeñan un papel importante en la regeneración de la piel y que tienen un efecto evidente en la rápida reepitelización, en la formación del tejido de granulación y proveen un mejor proceso de cicatrización del tejido, además de estimular el crecimiento de pelo normal.

### Bioeutéticos

Los materiales bioeutéticos se han desarrollado a partir de vidrios en el sistema  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ , para ser usados en el reemplazo de tejido duro. Tienen la característica de estar formados por dos fases, una bioactiva y otra bioabsorbible, esta última se disuelve al estar en contacto con los fluidos fisiológicos y deja huecos que son colonizados por las células óseas: una vez que se disuelve en líquidos fisiológicos la zona correspondiente al material bioabsorbible, quedan huecos en donde caben las células del



Virgen de la Soledad. 1990. Humberto Spindola.  
Técnica mixta y papel picado (100 x 80 cm).



tejido óseo y comienzan a colonizar este material, el material bioactivo se enlaza al tejido óseo y con el tiempo se transforma en hueso. El inconveniente de usar este tipo de material es que su costo es sumamente elevado por ahora.

#### Cementos óseos cerámicos

Cuando se coloca una prótesis de metal para reemplazar la cabeza del fémur, parte de ella se mete en el fémur del paciente y esta parte de la prótesis debe estar perfectamente fija, para impedir que su movimiento logre romper el hueso. Para eso se recurre al uso de cementos óseos que “pegan” la prótesis al hueso. Los cementos están hechos de materiales de fosfatos de calcio y de silicatos, tienen la particularidad de fraguar cuando se les añade agua y, en presencia de líquidos fisiológicos, se endurecen mucho, se unen al hueso y algunos de ellos, dependiendo de su formulación, con el tiempo se transforman en tejido óseo.

#### El mercado de los biomateriales

Es importante mencionar que el mercado de los biomateriales es enorme y muy importante, pues se trata de la recuperación de la salud y la integridad del cuerpo humano. Va desde un lente de contacto hasta tramos de venas y arterias pasando por válvulas de corazón, prótesis de cadera, de rodilla, nariz, orejas, dedos, huesos, piel, ojos, catéteres, etcétera. Debido a que el procesamiento de estos materiales involucra alta tecnología, se multiplica mucho su ganancia; tan sólo en biomateriales ortopédicos, en el año 2001, la venta en Estados Unidos generó ganancias por encima de los 980 millones de dólares.

#### Bibliografía

B. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemons (comps.), *Biomaterials Science, an introduction to materials in Medicine*, Academic Press, Nueva York, 1996.  
D. Muster (comp.), *Biomaterials*, North Holland, Amsterdam, 1992.  
D.F. Williams (comp.), *Fundamental aspects of biocompatibility*, CRC Press Inc., Boca Ratón, Florida, 1981.

F.H. Silver, *Biomaterials medical devices and tissue engineering*, Chapman & Hall, Nueva York, 1994.

Internet: <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1361>.

G.W. Hastings (comp.), *Natural and living materials*, CRC Press Inc., Boca Ratón, Florida, 1984.

D.F. Williams (comp.), *Biocompatibility of Implant Materials*, Sector Publishing Limited, Londres, 1976.

D. F. Williams, “Tissue–Biomaterial Interactions”, *J. Mat. Sci.*, **22** (1987) 3421-3425.

D.F. Williams (comp.), *Techniques of Biocompatibility testing*, CRC Press Inc., Boca Ratón, Florida, 1989.

ASTM, Books of Standards, Vol. 13.01, 1991.

C. Piña Barba, *La física en la medicina*, La ciencia desde México, Fondo de Cultura Económica, México, 2002.

A. Tejeda, C. Piña, S. Martínez, G. Ávila, “Cerámicas bioeutéticas”, *Rev. Mexicana de Física*, 2004.

C. Piña, E. Villarreal, S. Martín, B. León, G. Torres–Villaseñor, P. Bosch, “Bone Response to Zinalco Implants”, *Journal of Applied Biomaterials and Biomechanics*, 2004.

C. Piña Barba, A. Tejeda, M.A. Regalado, I. Arenas, S. Martín, C. Montalvo, “Cerámicas mexicanas para la regeneración de piel”, *Gaceta Médica de México*, Revista de la Sociedad Médica de México, 2004.

A. Quinto Hernández, C. Piña Barba, “Caracterización física y química de pastas de cementos óseos con  $ZrO_2$ ”, *Revista Mexicana de Física*, **49** (2003) 123-131.

C. Piña, F. Alvarado, G. Torres–Villaseñor, J. Genescá, F.J. Gil, A. Planell, “Comportamiento a la corrosión y liberación de iones del zinalco y del acero inoxidable 316L en soluciones cloruradas”, *Afinidad, Revista de química teórica y aplicada*, tomo LVII, **486** (2000) 101-108.

Á. Aguilar, S. Espinosa, L. Rodríguez, C. Piña, “Biocompatibility *in vitro* tests of Zinalco”, *Mutation Research: Genetic, Toxicology Environmental Mutagenesis*, **446** (1999) 129-134.

M.P. Izquierdo Uribe, C. Piña Barba, N.S. Pérez Gallardo, A.E. Olivera Ayub, J. Luna del Villar Velasco, N. Munguía Acevedo, “Evaluación radiográfica de implantes zinalco en fémur de perros”, *Revista Veterinaria México*, **30** (1999) 189-191.

N. Pérez, C. Piña, A. Olivera, J. Luna del Villar, P. Izquierdo, R. Palma, K. Torres, G. Torres–Villaseñor, “Estudio preliminar de la biocompatibilidad del zinalco”, *Revista Veterinaria México*, **4** (1996) 325-329.

C. Piña Barba, “Biomateriales”, *Cuadernos de Posgrado*, **35** (1995) 35-48.

P. Ducheyne y J. Lemons, *Bioceramics: material characteristics vs in vivo behaviour*, The New York Academy of Sciences, Nueva York, 1988.

L.L. Hench, “Bioceramics: From concept to clinic”, *J. Am. Ceramics Soc.*, **74** (1991) 1487-1510.

Syrett y Acharya (comps.), *Corrosion and degradation of Implants Materials*, American Society for Testing Materials, STP 684, 107-127, 1979.

P. Ducheyne y G.W. Hastings (comps.), *Functional behaviour of orthopaedic biomaterials*, CRC Press Inc., Boca Ratón, Florida, 1984.

J.B. Park, *Biomaterials Science and Engineering*, Plenum Press, Nueva York, 1984.

\*mcpb@servidor.unam.mx



*Insectos de Tepoztlán*. 1990. Humberto Spíndola. Técnica mixta y papel picado (54 x 75 cm), (detalle).

# La ciencia de las proteínas en el siglo XXI

Edgar Vázquez-Contreras,\* Instituto de Química, Departamento de Bioquímica, UNAM.

#### Introducción

En la actualidad existe una amplia gama de información sobre los seres vivos. Sabemos de qué están hechos y tenemos una idea clara de cómo funcionan, es decir de su fenotipo, que originalmente es la manifestación de la información que se almacena en el genoma, que no es otra cosa que el conjunto de todas las instrucciones —genes— necesarias para producir un organismo de cada una de las especies que habitamos en este planeta. Está claro, entonces, que un ser humano es diferente de otro porque tiene un fenotipo ligeramente distinto, esta diferencia disminuye entre familiares, pero aumenta vertiginosamente en cuanto uno sale de su casa, a pesar de que en general todos los humanos tenemos las partes del cuerpo en el mismo lugar y con una estructura muy semejante. Estas dife-

rencias nos pueden dar una idea de la diversidad de la información que se almacena en los genomas, piénsese en tipos de orejas, manos, cabello, etcétera; de hecho, en el caso de nuestra especie existen posibilidades infinitas para producir organismos, todos ellos fenotípicamente diferentes, pero al fin y al cabo relacionados genéticamente. Esto último no tiene que ver únicamente con nuestra apariencia física, sino con el metabolismo, que es la suma de las reacciones químicas que nos mantienen vivos. Todo lo anterior ocurre de la misma forma para las cebras, las bacterias o cualquier otro tipo de organismo.

#### Las proteínas

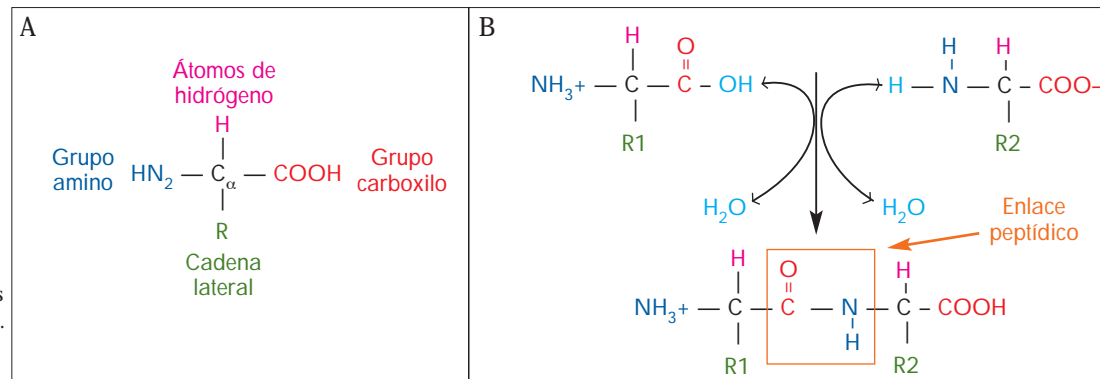
Los seres vivos estamos constituidos de arreglos de moléculas complejas a las cuales denominamos genéricamente biomolé-



*Cabeza grande*. Paul Nevin, 1993. Escultura en metal (86 x 117 x 19 cm).



Figura 1. Representación de un aminoácido y del enlace peptídico.  
A) Estructura de un aminoácido; para R en las proteínas existen 20 tipos.  
B) Formación del enlace peptídico.



culas. Únicamente existen cuatro tipos de estas moléculas: los ácidos nucleicos —ADN y ARN— que son los componentes del genoma, los carbohidratos —glucosa—, los lípidos —colesterol— y las proteínas.

El arreglo específico de las biomoléculas da origen a la unidad de la vida: las células. Las biomoléculas más abundantes y diversas en cuanto a función son las proteínas, de hecho la suma de sus

múltiples y diversas funciones, más el efecto del ambiente sobre ellas, es la responsable del fenotipo. Resulta curioso que a pesar de su importante papel en la vida, las proteínas no son moléculas muy complejas desde el punto de vista estructural. Podemos imaginar estas biomoléculas como collares de cuentas abiertos, que pueden construirse a partir de arreglos de 20 tipos de cuentas diferentes. El número de cuentas y las combinaciones de éstas en cada uno de los collares es lo que hace que cada proteína posea una función biológica específica. Es probable que el conjunto de protei-

nas laterales en no polares y polares; los aminoácidos polares a su vez pueden estar o no cargados (para más información se sugiere consultar [http://bq.unam.mx/~evazquez/0403/estructura\\_proteinas.html](http://bq.unam.mx/~evazquez/0403/estructura_proteinas.html)).

#### La estructura de las proteínas

La estructura de las proteínas se clasifica en varios niveles; el primero es la simple secuencia de aminoácidos, es decir el orden en el que se encuentran las cuentas del collar —afortunadamente contamos con una tabla de conversión: “el código genético”, que nos permite tra-

## A pesar de su importancia, las proteínas no son moléculas muy complejas desde el punto de vista estructural.

nas o proteoma de un humano se encuentre entre 20,000 y 40,000 tipos diferentes.

De manera más concreta, cada una de las cuentas de los collares imaginados está representada en la realidad por un aminoácido (Figura 1A). Los aminoácidos, están unidos entre sí por medio del enlace peptídico (Figura 1B). Como se puede observar en la Figura 1, la estructura de los 20 tipos de aminoácidos presentes en las proteínas es constante a excepción del grupo R. De ahí que los aminoácidos se clasifiquen de acuerdo con la naturaleza química de las cade-

ducir el idioma de los ácidos nucleicos o nucleótidos al idioma de las proteínas o aminoácidos—; de lo anterior podemos deducir que si las proteínas son las principales responsables del fenotipo y este último está compuesto básicamente por la expresión del genoma y las condiciones ambientales, y que si conocemos todo el genoma de un organismo, eventualmente tendremos control sobre cada una de sus proteínas; así, podríamos idealmente modular el metabolismo para hacer más o menos eficiente cierta ruta metabólica o crear incluso una no existente, ya sea con fines industriales o biomédicos.



Poeta caminando II. Paul Nevin, 1994. Escultura en metal (116 x 57 x 43 cm).

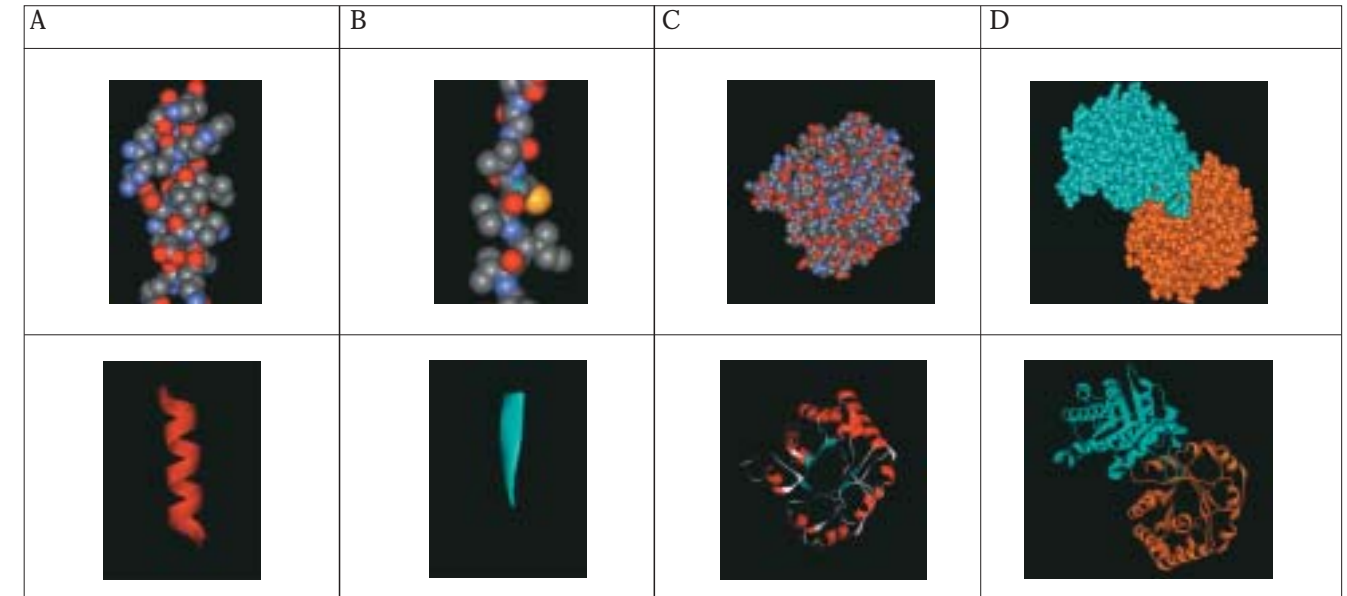


Figura 2. Representación de los diferentes niveles estructurales de las proteínas.

A)  $\alpha$ -hélice. B) Lámina  $\beta$ . C) Estructura terciaria. D) Estructura cuaternaria. El panel superior muestra la posición de todos los átomos; abajo, una caricatura.

Hoy en día sabemos cómo se producen los flujos de información genética en los seres vivos y también cómo se expresa la información contenida en un gen particular para producir una protei-

na dada. Desafortunadamente conocer el genoma de una especie y contar con el código genético no resuelve todas las preguntas relacionadas con su fenotipo, como se verá más adelante.

Los sucesivos niveles estructurales de las proteínas únicamente se obtienen si el collar de aminoácidos se dobla sobre sí mismo para obtener una estructura tridimensional específica (Figura 2). En los sistemas biológicos la estructura y la función son propiedades insepara-

estructuras repetitivas de formas helicoidales o planas (Figura 2A y B respectivamente), que forman la estructura secundaria; estos elementos están unidos por regiones no repetitivas que se denominan asas (estructuras blancas de la Figura 2C). El empaquetamiento de la estructura secundaria se conoce como la estructura terciaria (Figura 2C y D abajo). Algunas proteínas sólo funcionan cuando dos o más cadenas de aminoácidos independientes se unen para formar

## Cuando el collar de aminoácidos se dobla sobre sí mismo se obtiene una estructura tridimensional específica.

bles y esto ocurre desde los niveles atómicos más grandes, como las orejas de los elefantes, hasta los moleculares que aquí se discuten, de ahí que la correcta distribución espacial de la cadena de aminoácidos sea de vital importancia.

#### La estructura tridimensional

La estructura tridimensional de las proteínas está formada por un arreglo de

un dímero (Figura 2D), trímero, etc. Estas proteínas poseen estructura cuaternaria.<sup>1</sup>

#### El plegamiento de las proteínas

El avance en el desarrollo tecnológico aplicado a la ciencia del estudio de las proteínas nos ha permitido conocer, por ejemplo, la estructura tridimensional de todas las proteínas que participan en al-



Chamartín. Paul Nevin, 1996. Escultura en metal (69 x 39 x 17 cm).



Florero I. Paul Nevin, 1995. Escultura en metal (67 x 31 x 14.5 cm).

gunas vías metabólicas como la glucólisis (Figura 3). Pero, a pesar de que contamos con esta tecnología poderosa, no sabemos cómo se adquiere esta conformación funcional. No podemos prede-

cir la estructura con actividad biológica de las proteínas a partir de la información almacenada en el genoma. Este interesante problema se llama plegamiento y, dado que para muchas proteínas ocurre de manera espontánea, también se denomina segunda parte del código

## Saber cómo se produce el plegamiento de las proteínas es un reto.

genético, pues toda la información necesaria para realizar la transición tridimensional está almacenada en la simple secuencia de aminoácidos; el plegamiento se estudia desde hace casi cincuenta años y aunque sabemos mucho sobre los factores que están involucrados en el proceso, no sabemos cómo ocurre. Lo que sí se sabe es que en enfermedades humanas neurodegenerativas como el Alzheimer o bien en la enfermedad de las "vacas locas", algunas proteínas se pliegan anormalmente.<sup>2</sup>

Contestar a la pregunta de cómo se pliegan las proteínas, tiene relación incluso con aplicaciones directas que trae-

rán beneficios al hombre. Así, resolver el tema del plegamiento es un verdadero reto intelectual y tal vez experimental, pues además de lo anterior existe un código más, el del reconocimiento intermolecular, llamado la tercera parte del código genético. Esta parte del código

go genético existe debido a que cualquier actividad biológica realizada por una proteína involucra necesariamente asociación molecular de alta especificidad y afinidad.

### Las proteínas como materiales de construcción para nuevas proteínas

En la actualidad resolver el plegamiento de las proteínas es un campo de estudio muy dinámico que involucra aspectos de biología, química, bioquímica, ciencias de la computación y biofísica, debido a que los principios fundamentales de este proceso biológico tienen aplicaciones prácticas inmediatas directamen-

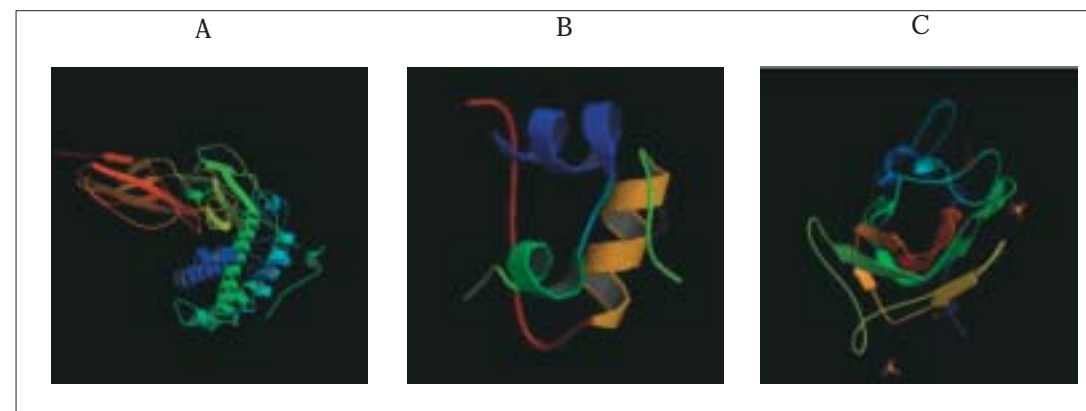


Figura 4. Las estructuras tridimensionales de la hormona del crecimiento (A), la insulina (B) y el factor VIII antihemorrágico humano (C).

te relacionadas con la información contenida en el genoma, con la elucidación y control de muchas patologías, con la ingeniería de proteínas y con el diseño de proteínas novedosas con funciones especiales y no naturales.

### Plegamiento y negocios

Algunas proteínas de interés farmacéutico, como la hormona del crecimiento, la insulina o el factor VIII antihemorrágico humano (Figura 4), pueden obtenerse directamente de bacterias manipuladas genéticamente; por desgracia este proceso a menudo produce cuerpos de inclusión, que son agregados inespecíficos de las proteínas así fabricadas.<sup>2</sup>

pues necesitamos proteínas modificadas por medio de la ingeniería genética que posean una estabilidad mayor, lo que permitirá incrementar su capacidad de transporte y almacenamiento, procesos de gran importancia económica.

### La ingeniería de proteínas y el diseño de novo

La ingeniería de proteínas provee las herramientas necesarias para rediseñar proteínas ya existentes, de tal forma que puedan llevar a cabo sus funciones en condiciones diferentes a aquellas para las cuales han sido diseñadas; por ejemplo que funcionen más rápido en el caso de catalizar reacciones químicas o que lo

geometría del sitio de unión sea la adecuada para llevar a cabo la reacción.

Algunos plegamientos, como los barriles ( $\beta/\alpha$ )<sub>8</sub> o TIM (Figuras 2C y D), aparecen frecuentemente en las proteínas. Esto quiere decir que múltiples secuencias de aminoácidos pueden adoptar estructuras tridimensionales casi idénticas.<sup>4</sup> El hecho es que el arreglo

## Con el diseño de novo se busca producir proteínas con funciones no naturales.

Desde luego, conocer los fenómenos involucrados en el plegamiento está relacionado directamente con la obtención de proteínas biológicamente activas para reestablecer algunas funciones en personas con fenotipos afectados, como por ejemplo un tipo de diabéticos. Estas proteínas se necesitan en grandes cantidades para ponerlas a disposición de un gran número de personas, por lo que también existe un interés económico en el problema. Conforme se desarrolla el conocimiento sobre este tema, la demanda de proteínas alteradas genéticamente (ver más adelante) se acrecienta,

hagan a temperaturas más altas o más bajas o en ambientes utilizados en la industria.<sup>4</sup> Por otra parte, en el diseño *de novo* se busca producir proteínas con funciones no naturales. Para tal fin, el primer paso es seleccionar la función y elegir los aminoácidos capaces de generarla, esto puede significar, en el futuro, la utilización de aminoácidos no naturales; luego debe seleccionarse un esqueleto proteico capaz de sostener los grupos reactivos en la orientación adecuada. El siguiente paso consiste en poseer una cadena de aminoácidos que pueda pliegarse en una conformación tal que la

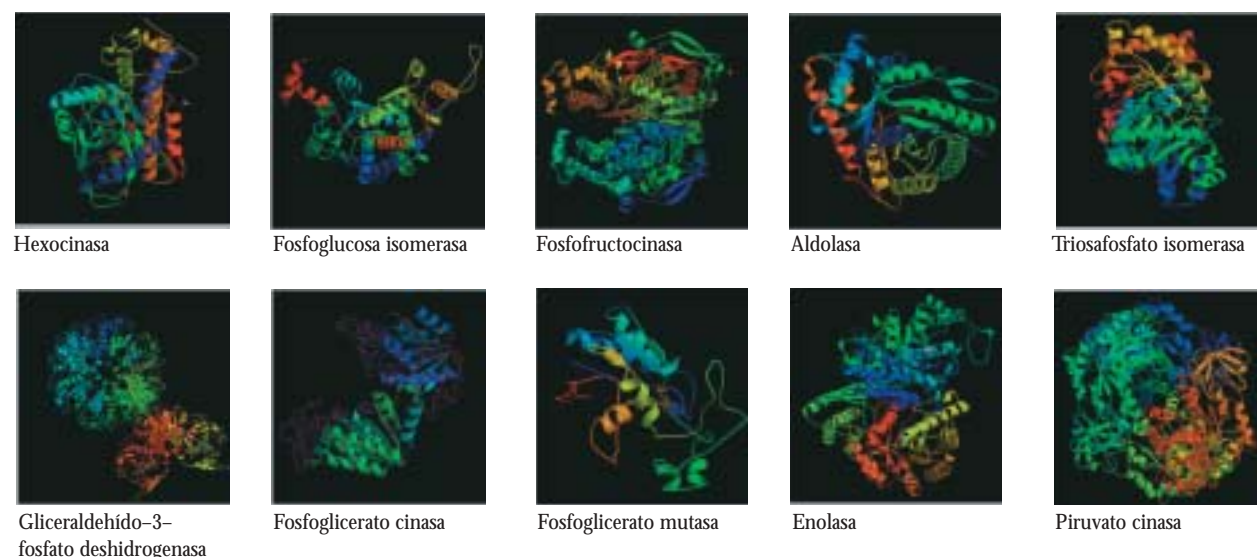


Figura 3. La estructura tridimensional de las 10 enzimas de la glucólisis. Para más información sobre la estructura tridimensional de las proteínas se sugiere consultar el "protein data bank" (<http://www.rcsb.org/pdb/>).



Cena. Paul Nevin, 1995. Escultura en metal (91 x 70 x 15 cm).





*Parientes*. Paul Nevin, 1996. Escultura en metal (60 x 45 x 10 cm).

espacial seleccionado puede modificarse en su secuencia de aminoácidos sin perturbar gravemente la estructura tridimensional. En este nivel existen dos estrategias, la primera es local y consiste en utilizar un esqueleto con propiedades semejantes a las deseadas; la otra es global y consiste en el diseño de una nueva estructura, con base en una secuencia de aminoácidos para la cual se conozcan las coordenadas de todos sus átomos en el espacio; por ejemplo, alguna de las mostradas en las figuras anteriores.

#### Biología molecular, matemáticas y cómputo, herramientas de la ciencia de las proteínas

Con los métodos de manipulación genética existentes es posible estudiar una gran cantidad de secuencias de aminoácidos que se pliegan en una estructura tridimensional específica. Por otra parte, el desarrollo de algoritmos combinatoriales resueltos por supercomputadoras es una herramienta poderosa para analizar una inmensa variedad de secuencias. El proceso incluye una función de la energía potencial que se utiliza como parámetro de selección. La combinación de métodos genéticos y matemáti-

co-computacionales es una estrategia recurrente para la generación de nuevas proteínas. De hecho existe un proceso automatizado de producción de proteínas funcionales, que se generan a partir de una secuencia conocida compatible

### Las nuevas proteínas se generan a partir de una secuencia conocida.

con determinado plegamiento. Una vez que la proteína deseada se produce, es posible obtenerla en cantidades significativamente mayores a las que normalmente se necesitan para mantener el metabolismo del organismo. Lo anterior se debe a dos factores: el primero es que podemos apoderarnos del sistema de producción natural de proteínas en algunos tipos de bacterias y el segundo, que podemos deducir la secuencia de nucleótidos del gen que codifica la proteína de nuestro interés. Otra estrategia en el diseño de nuevas proteínas se ha centrado en la investigación de la estructura que adoptan algunos péptidos (collares de unos cuantos aminoácidos). El análisis de la estructura tridimensional de estas pequeñas proteínas señala que poseen una estructura secundaria repetitiva como la mostrada en las Figuras 2A y B; así, es posible que estos motivos funcionen como el material de partida para la construcción de nuevas proteínas. Incluso algunas propiedades catalíticas de ciertas enzimas se han obtenido por medio de estas metodologías y un número considerable de proteínas naturales se han modificado genéticamente con fines de investigación o industriales.

#### Consideraciones finales

No debemos olvidar que actualmente todavía obtenemos las proteínas de interés comercial en sistemas vivos modelo, como la bacteria *Escherichia coli*, y que es muy reciente la producción de proteínas más complejas en sistemas animales como gusanos o peces. La fabricación de proteínas artificiales apenas está empezando y habrá que ver qué

nuevos materiales pueden producirse en el futuro, cuando podamos modificar a placer todo el fenotipo de un mamífero e incluso el de un hombre. A la velocidad con que se genera información en este sentido, los resultados deben obte-

nerse en este siglo, en el que ya echamos mano del fenotipo de diversas especies para resolver problemas puramente humanos.

#### Bibliografía

<sup>1</sup> A. Gómez-Puyou, "La complejidad de las proteínas: relación entre estabilidad, flexibilidad y catálisis", en O. Flores Herrera, H. Riveros Rosas, A. Sosa Peinado y E. Vázquez-Contreras (comps.), *Mensaje bioquímico*, Vol. XXVII, UNAM, México, 2003, (<http://bq.unam.mx/mensajebioquimico>).

<sup>2</sup> M.E. Cháñez, D.A. Cisneros, L. del Pozo, B. Becerril y D.A. Fernández, "Enfermedades relacionadas al plegamiento anómalo de las proteínas", en A. Cea Bonilla, I.P. del Arenal Mena, H. Riveros Rosas, E. Vázquez-Contreras (comps.), *Mensaje bioquímico*, Vol. XXVI, UNAM, México, 2002, (<http://bq.unam.mx/mensajebioquimico>).

<sup>3</sup> D.A. Fernández Velasco, H. Nájera Peña, L. Ramírez-Silva y E. Vázquez-Contreras "Enzyme behavior in non-conventional systems", en *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Marcel Dekker, Inc. (2002) 2140-2151. (<http://www.dekker.com/servlet/product/DOI/101081EESCS120000603>).

<sup>4</sup> M.E. Cháñez-Cárdenas y E. Vázquez-Contreras, "Two notably similar proteins follow different unfolding pathways", *Revista de la Sociedad Química de México*, **46** (2002) 219-222.

\*[vazquezc@servidor.unam.mx](mailto:vazquezc@servidor.unam.mx)  
<http://www.iquimica.unam.mx/evazquez.html>

# Dendrímeros: imitando a la naturaleza

Jorge Armando Cruz Morales y Patricia Guadarrama Acosta,\* Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Tradicionalmente la química de los polímeros se ha centrado en el desarrollo de polímeros lineales que tienen diversas aplicaciones. Estas macromoléculas lineales a veces contienen algunas ramificaciones como parte de su estructura. En los últimos años se ha descubierto que las propiedades de las macromoléculas altamente ramificadas pueden diferir mucho de las de los polímeros convencionales. La estructura de estos materiales tiene gran importancia desde el punto de vista de las aplicaciones.

En los años ochenta uno de los pioneros en el estudio y síntesis de estas moléculas muy ramificadas fue Donald Tomalia,<sup>1</sup> quien llamó a estos compuestos dendrímeros. La palabra dendrímero proviene del griego *dendron*, que significa árbol, y se emplea debido a su forma, pues su patrón estructural es

semejante al de las copas de los árboles, lo que describe gráficamente la arquitectura de esta nueva clase de compuestos (Figura 1).

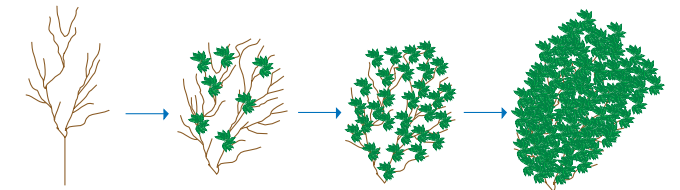
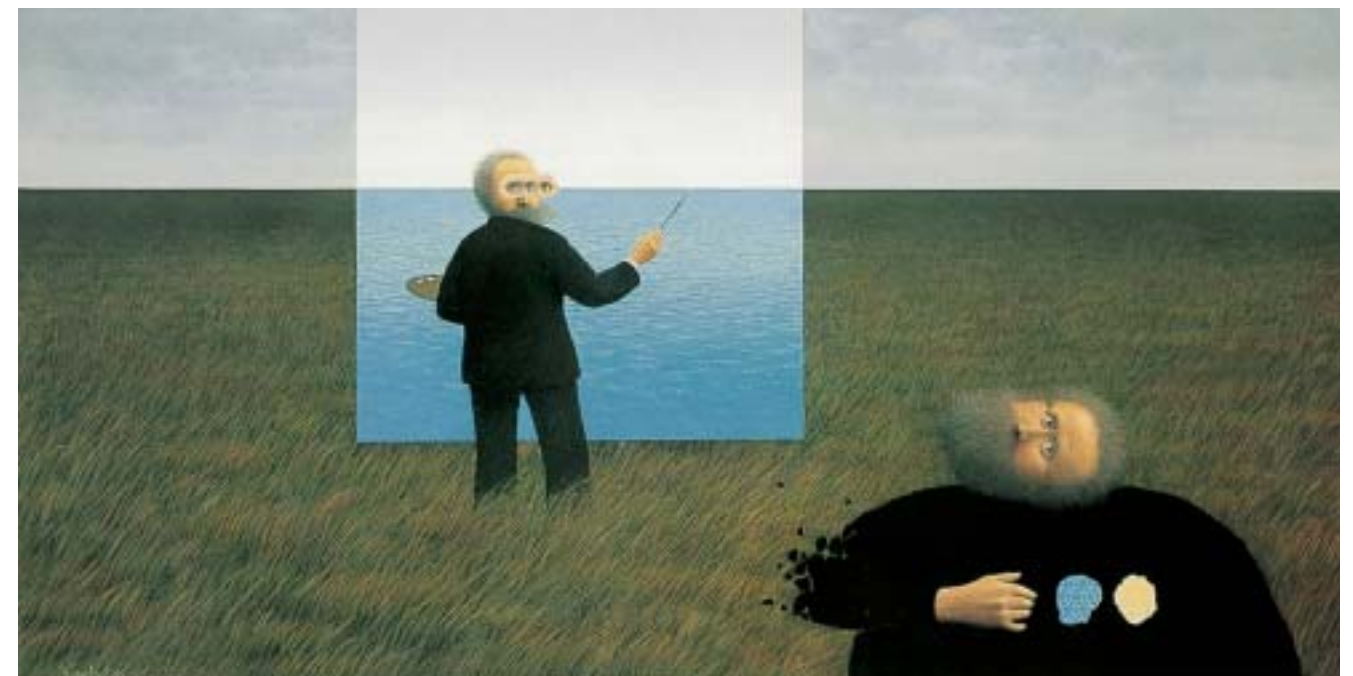


Figura 1. Semejanza estructural entre lo natural (árboles) y lo sintético (dendrímeros).



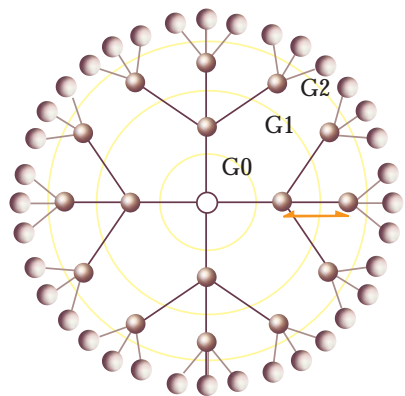
*El pintor y su modelo*. Alfredo Castañeda, 1997. Óleo sobre tela (120 x 160 cm), (detalle).

En general los dendrímeros son globulares, altamente ramificados, tienen una estructura tridimensional bien definida y presentan un elevado número de grupos funcionales en su periferia. Los métodos de síntesis de los dendrímeros permiten un buen control estructural y la obtención de materiales esencialmente monodispersos, es decir con todas las moléculas de exactamente el mismo peso molecular, estructura y dimensiones. Estas características diferencian a los dendrímeros de las llamadas moléculas hiperramificadas y de los polímeros convencionales.

En la Figura 2 se describe esquemáticamente un dendrímero típico en el que pueden distinguirse el núcleo, del cual emergen las ramas (cuatro en este ejemplo), el nudo en el que se separan las ramas (tres en cada nudo en este caso) y los grupos terminales localizados en la periferia.

Los parámetros esenciales de un dendrímero son: *a)* número de ramas que surgen del núcleo, *b)* número de ramas que surgen de cada nudo, *c)* longitud *l* de cada rama (longitud del patrón fractal) y *d)* número de capas de ramas nacidas en los nudos.

A cada capa de crecimiento de un dendrímero se le llama generación. Todos estos parámetros están relacionados entre sí y deben ser considerados en el



○ NÚCLEO  
● NUDO  
● TERMINAL

Figura 2. Descripción esquemática de un dendrímero de segunda generación (G2).



En busca del corazón. Alfredo Castañeda, 1997. Óleo sobre tela (120 x 120 cm).

diseño de materiales dendriméricos, ya que por ejemplo la elección errónea de la longitud del patrón fractal (ramas demasiado cortas) o un excesivo número de ramificaciones en cada nudo puede llevar a una congestión de la superficie que impida el posterior crecimiento, dando lugar a defectos estructurales y por consiguiente a materiales polidispersos.

## A cada capa de crecimiento de un dendrímero se le llama generación.

El estudio de la geometría molecular es una de las herramientas más poderosas para entender muchas de las propiedades físicas en los compuestos químicos. Con esta base, los dendrímeros, debido a su arquitectura, muestran una gran mejoría en sus propiedades físicas y químicas cuando se comparan con sus análogos lineales. Algunas de estas propiedades son: *a)* baja temperatura de

transición vítrea, *b)* baja viscosidad intrínseca, *c)* alta solubilidad y *d)* capacidad de formar sistemas huésped-anfitrión (debido a sus cavidades).

Los dendrímeros poseen una geometría que nos resulta muy familiar, ya que presentan el mismo patrón estructural que se observa en varios sistemas en la naturaleza. A dicho patrón se le conoce también como patrón fractal, que

viene del latín *fractus*, que significa irregular. Los fractales poseen longitud infinita, no son diferenciables y exhiben una dimensión fraccional.<sup>2</sup> Una forma intuitiva de ver lo que es un fractal es mediante la autosimilitud que presenta, es decir si ampliamos o disminuimos la escala tanto como queramos, la estructura será similar y presentará el mismo detalle.



Figura 3. Algoritmo de crecimiento de un patrón fractal.

Podemos encontrar ejemplos de este patrón en fenómenos tales como los rayos producidos durante una tormenta eléctrica o en sistemas biológicos; en estos últimos, el patrón dendrítico puede encontrarse en distintas escalas —en metros en el caso de los árboles, tanto en las ramas como en las raíces (Figura 3), en centímetros, milímetros o micrómetros, como en el caso de las neuronas. También la localización geográfica de los epicentros de los temblores presentan un patrón fractal. La razón de la existencia de estas topologías dendríticas en todos los tamaños es aún desconocida, sin embargo existe una teoría que concibe estas estructuras como arquitecturas evolucionadas que han sido optimizadas con el paso de varios millones de años para lograr el máximo aprovechamiento de energía (extracción-distribución de nutrientes en plantas, distribución-almacenamiento en neuronas, etcétera).

### Síntesis

Los dendrímeros se construyen por etapas mediante la repetición de una secuencia de reacciones, lo que también se conoce como síntesis en cascada, que permite la multiplicación del número de unidades repetitivas y de grupos funcionales terminales; existen dos métodos constructivos básicos: divergente y convergente.

En el método divergente,<sup>3</sup> el dendrímero crece hacia afuera desde un centro multifuncional. El centro de la molécula posee funcionalidades que reaccionan con moléculas de un monómero que contiene un grupo reactivo y dos o más grupos inactivos, el resultado es la pri-

mera generación dendrimérica. La nueva periferia formada vuelve a activarse y está lista para reaccionar con otras moléculas de monómero. El proceso se repite y se obtienen varias generaciones dendriméricas, capa tras capa (Figura 4 A). El método divergente es exitoso en la producción de grandes cantidades de dendrímeros.

Los problemas que presenta esta síntesis se deben a reacciones incompletas y a reacciones colaterales de los grupos funcionales terminales, que ocasionan defectos estructurales. Para prevenir dichas reacciones y obtener buenos resultados es necesario usar una gran cantidad de reactivos, lo cual resuelve en parte el problema pero dificulta mucho los procesos de purificación.

El método convergente<sup>4</sup> fue desarrollado como una respuesta a la debilidad de la síntesis divergente. En este método el dendrímero se construye me-

dianete el acoplamiento de entidades dendriméricas, llamadas dendrones, en un núcleo multifuncional y precisamente este método se llama convergente porque dichos dendrones convergen en un punto común llamado punto focal (Figura 4 B). Este tipo de síntesis disminuye los defectos estructurales y facilita la purificación, en comparación con la síntesis divergente. No obstante, el método convergente no permite la formación de generaciones superiores debido a que ocurren problemas estéricos (falta de espacio) que dificultan las reacciones entre los dendrones y el núcleo.

En la práctica se emplean ambas aproximaciones sintéticas o bien alguna otra que resulta de ciertas modificaciones a dichos métodos.

### Aplicaciones

Hoy en día existen más de cincuenta familias de dendrímeros, cada una con propiedades únicas, debidas a funcionalidades que se encuentran tanto en la superficie como en el interior o en el centro de la molécula. Estas propiedades pueden vincularse con varias clases de aplicaciones. Estas posibles aplicaciones de los dendrímeros (por ejemplo en biomedicina, catálisis, reconocimiento molecular, etc.) están relacionadas con la uniformidad molecular que poseen, su superficie multifuncional y la presencia de cavidades internas.

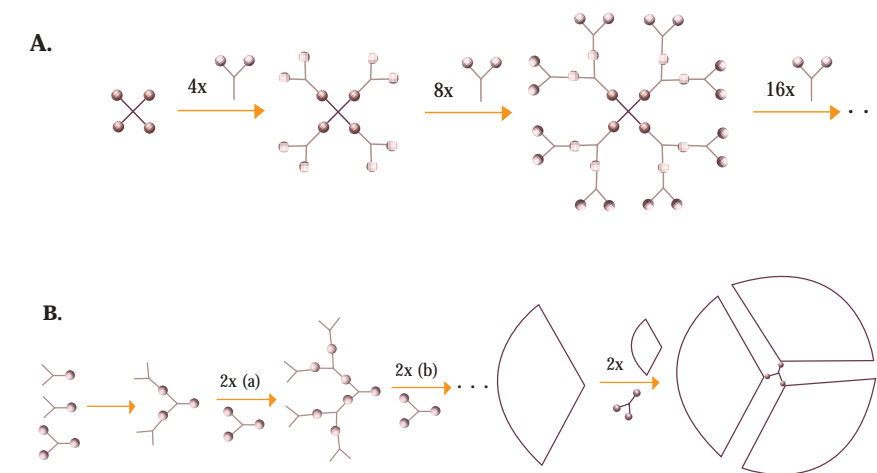


Figura 4. Síntesis dendrímica: A) método divergente, B) método convergente.



### En medicina

Existe una gran variedad de aplicaciones en este campo debido a que la investigación, cuando se trata de algo tan importante como la salud, no se detiene y avanza a grandes pasos.

Así, los dendrímeros como el PAMAM se han usado en diagnósticos *in vitro*.<sup>5</sup> DADE International Inc. ha desarrollado, en Estados Unidos, un nuevo método para pruebas cardíacas en el que las proteínas presentes en una muestra de sangre, tales como la inmunoglobulina, se mezclan con dendrímeros sobre una superficie de vidrio. Los resultados muestran si existe algún daño en las fibras musculares del corazón. Este método reduce significativamente el tiempo de espera de los resultados del análisis (aproximadamente a ocho minutos, contra los 40 minutos requeridos cuando se usan soluciones convencionales de inmunoglobulina). Además, las mezclas de dendrímeros con anticuer-

pos mejoran la precisión y sensibilidad del análisis.

Otra aplicación no menos importante es el empleo de dendrímeros como agentes de transfección (los llamados vectores) en la terapia genética. Los

## Los usos de los dendrímeros son cada día más y de mayor importancia.

vectores transfieren los genes a través de la membrana celular hasta el núcleo. Actualmente se usan sobre todo liposomas y algunos virus modificados mediante ingeniería genética para este fin, pero los polímeros de PAMAM se han probado con éxito como portadores de material genético.<sup>6,7,8</sup> El PAMAM es un dendrímero que posee grupos terminales amino, que interaccionan con los grupos fosfato de los ácidos nucleicos,

lo que asegura la formación consistente de complejos de transfección. Un reactivo de transfección comercial es el llamado Superfect, que consiste en su mayoría de dendrímeros activados que pueden transportar cantidades más

grandes de material genético que los virus empleados hasta ahora.

Estas propiedades no sólo se producen gracias a la arquitectura dendrímica, también influye el bajo valor de pK de las aminas (3.9 y 6.9), que permite que el dendrímero actúe como búfer ante los cambios de pH generados en los compartimientos estructurales.<sup>6</sup>

### En catálisis

La combinación de una gran área superficial y una alta solubilidad hacen que los dendrímeros puedan comportarse como catalizadores a nanoescala.<sup>9</sup> Éstos combinan las ventajas de los catalizadores homogéneos y heterogéneos. Los catalizadores homogéneos son efectivos debido a la gran accesibilidad de sitios activos, pero a menudo son difíciles de separar de una corriente de reacción. Por otro lado, los catalizadores heterogéneos son más fáciles de separar de la mezcla de reacción, pero desafortunadamente la cinética de la reacción está limitada por el transporte de masa. Los dendrímeros tienen superficies multifuncionales y todos los sitios catalíticos están siempre expuestos hacia la mezcla de reacción. Al final del proceso los dendrímeros pueden recuperarse de la mezcla de reacción por métodos fáciles de ultracentrifugación. El primer ejemplo de un catalizador dendrímérico fue descrito por Van Koten.<sup>10</sup>

### Como nanoestructuras

Una aplicación alternativa de los dendrímeros que ha llamado mucho la atención es la de formar nanoestructuras. Los dendrímeros tienen la capaci-

dad de encapsular materiales insolubles, como los metales, y transportarlos dentro de su interior para producir nanoestructuras.

Con base en este principio, investigadores como A.I. Cooper y J.D. Londoño<sup>11</sup> sintetizaron dendrímeros fluorados solubles en CO<sub>2</sub> supercrítico y demostraron que pueden usarse en la extracción de compuestos altamente hidrofílicos: del agua hacia CO<sub>2</sub> líquido. Esto sin duda contribuirá al desarrollo de nuevas tecnologías "limpias" que harán factible la sustitución de disolventes orgánicos de alta toxicidad por CO<sub>2</sub> líquido, en el caso de la extracción de contaminantes en líquidos.

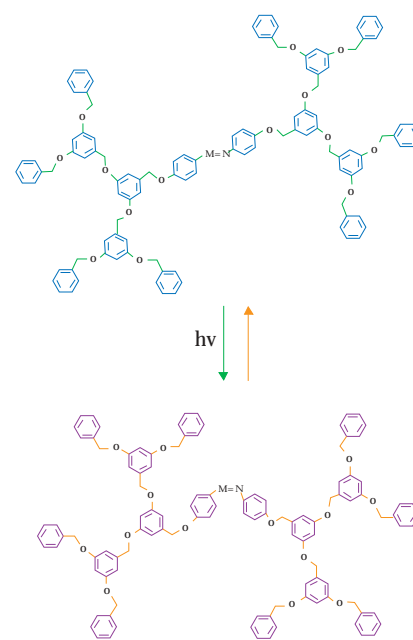


Figura 5. Fotoisomerización del grupo azobenceno como parte de un dendrímero.

### En óptica

La aplicación en este campo es ya muy prometedora, pues pueden usarse dendrímeros fotoactivos para el almacenamiento de información, el recubrimiento de fibras ópticas y la liberación de fármacos fotoactivos, entre otros.

Algunos sistemas moleculares pueden manipularse rápida o lentamente y con frecuencia de manera reversible mediante la luz. Un ejemplo de este ti-

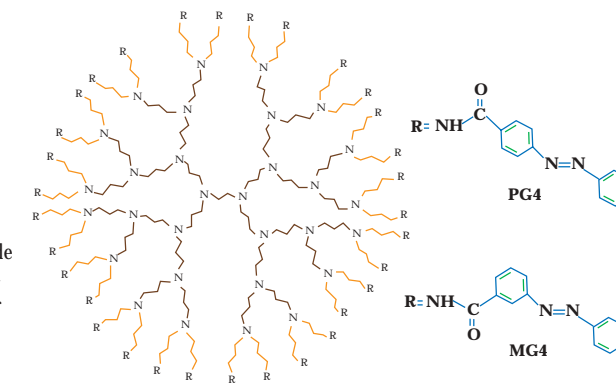


Figura 6. Dendrímero de cuarta generación sustituido en la periferia por grupos azobenceno.

po de sistemas es el que se muestra en la Figura 5. Dendrones de poli(ariléter) de primera y segunda generaciones se unieron a un núcleo de azobenceno bisfenólico para producir dendrímeros fotosensibles.<sup>12</sup> Esta respuesta frente a la luz es responsabilidad del grupo azobenceno, debido a su isomerización reversible *cis-trans*, y se detecta mediante la absorción diferenciada en UV (irradiación a 313 nm para la forma *cis* e irradiación a 254 nm para la forma *trans*).

El grupo azobenceno también puede incorporarse en la periferia de un dendrímero (Figura 6). En este caso se observa que el esqueleto dendrímérico de poli(propilenimina) con terminales tipo azo en conformación *trans* produce mejores resultados para la transferencia de energía en comparación con el isómero *cis*.<sup>13</sup> Gracias a sus propiedades, los dendrímeros debidamente funcionalizados pueden usarse como materiales para el almacenamiento de datos en general.

Es posible crear dendrímeros que reorienten la luz<sup>14</sup> gracias a la adición de grupos cromóforos (moléculas con deslocalización de carga que producen la coloración). Esto sucede cuando el dendrímero capta la luz por medio de los grupos que se encuentran en la periferia y la transmite hacia el centro, desde donde la emite con una reorientación característica (Figura 7). La habilidad de reorientar la luz se incrementa con el número de generaciones debido al mayor número de grupos cromóforos en la periferia.

### El reconocimiento molecular y los dendrímeros

El reconocimiento molecular se define como la energía y la información involucradas en la unión y selección de uno o más sustratos por una molécula receptora dada. Los sistemas de reconocimiento molecular por excelencia son los sistemas biológicos, como las enzimas, que están consideradas como cata-

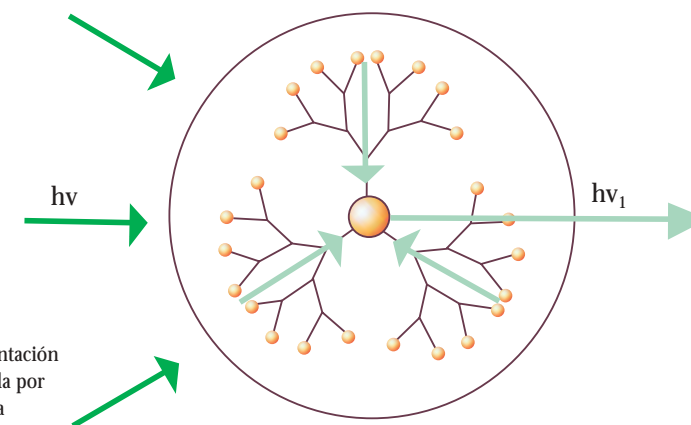


Figura 7. Reorientación de la luz irradiada por cromóforos en la periferia.



Hombre con laberinto. Alfredo Castañeda, 1997. Óleo sobre tela (50 x 50 cm).

lizadores biológicos. Las enzimas normalmente son proteínas capaces de promover un proceso químico sin sufrir alteración o destrucción propias; son catalizadores extremadamente eficientes, específicamente vinculados con reacciones particulares. En este importante campo los dendrímeros también demuestran su gran potencial de aplicación.

#### Imitando a la naturaleza: catálisis

El tamaño de los dendrímeros es comparable con el de muchas enzimas y, al igual que éstas, los dendrímeros son capaces de crear “microambientes” alrededor de un sitio reactivo. Mientras que la naturaleza ha tenido una amplia oportunidad para optimizar enzimas a través de procesos evolutivos, una de nuestras mejores herramientas para la optimización de dendrímeros es la imitación, aun cuando se trate sólo de modelos muy simplificados.

En los últimos años se han producido avances significativos en la producción de moléculas dendriméricas muy sofisticadas, capaces de realizar operaciones catalíticas específicas. Numerosos reportes demuestran el uso de los dendrímeros como reactores a escala molecular, de tal suerte que las superes-

## Las moléculas dendriméricas que hoy se producen son tan sofisticadas que pueden realizar operaciones catalíticas específicas.

estructuras dendriméricas podrían proveer una herramienta que asegure y refuerce la actividad y selectividad de sitios activos.<sup>15,16</sup>

Uno de los retos más interesantes en el área de los dendrímeros es la imitación de la oxidación catalítica natural, en

particular la que realiza el grupo proteínico conocido como Heme en la respiración.<sup>17</sup>

Al estudiarse las porfirinas con manganeso como ion metálico central, unidas a dendrones de poli(fenil-éster), se ha descubierto que tiene verificativo un proceso catalítico estructural-selectivo

de epoxidación de alquenos cuando se emplea iodobenceno como agente oxidante.<sup>18</sup>

La catálisis dendrimérica mostró excelente estabilidad oxidativa como consecuencia de la presencia de varios grupos funcionales que “protegen” el centro activo de manera muy eficiente. Así, en general, las estructuras dendriméricas en catálisis pueden, por un lado, proveer de un gran número de sitios reactivos si la periferia ha sido funcionalizada para reaccionar, o bien “proteger” un sitio reactivo mediante sus ramas, si dicho sitio se encuentra en el centro.

#### Electroactividad

Durante décadas los biólogos y químicos han estado fascinados por la transferencia de electrones en proteínas y en diseños superiores que permiten la transferencia de carga de manera efectiva a través de largas distancias.

El citocromo c-reductasa (proteína transportadora de electrones), que se encuentra en el espacio intermembranal de la mitocondria, y la ferredoxina, que también es una proteína, son sustancias que participan en el proceso respiratorio entregando la cantidad necesaria de electrones para la reacción que lleva a cabo la reducción del oxígeno.

Las metaloporfirinas dendríticas encapsuladas se han estudiado, desde el punto de vista electroquímico, como un simple modelo sintético que imita a la proteína citocromo c. Investigadores co-

mo Diederich han cambiado el “microambiente” del centro de la molécula al variar el número de generaciones, con objeto de entender más a fondo el papel que desempeña la coraza proteínica para lograr potenciales de oxidación notablemente altos.<sup>18</sup>

En un esfuerzo para imitar la transferencia de electrones en proteínas como la ferredoxina, Gorman y sus colaboradores estudiaron agregados cúbicos entre hierro y azufre,<sup>19</sup> preparados mediante reacciones de intercambio de ligandos usando dendrones de poli(ariléter). A medida que aumentan los efectos estéricos en altas generaciones, se vuelve más difícil la reducción del centro, lo que implica una transferencia muy baja de electrones entre el centro y



Guerrero. Alfredo Castañeda, 1997. Óleo sobre tela (60 x 60 cm), (detalle).

rínicos se llaman también compuestos de fotosíntesis artificial. En los estudios fotoquímicos realizados por Aida y sus colaboradores<sup>20</sup> se observa que la fluorescencia de estos compuestos decrece a medida que se incrementa el número de generaciones. Esto lo atribuyeron al efecto de encapsulamiento, es decir los dendrones actúan como trampas para pequeñas moléculas con las cuales tienen afinidad y este “ambiente” produce un acceso restringido para el movimiento de electrones (Figura 8).

#### Compuestos dendriméricos “colectivos”

Como ya se mencionó, se ha observado que un dendrímero puede llevar a cabo

## Se pueden producir dendrímeros que actúen como antenas moleculares capaces de absorber y distribuir energía.

el diodo como consecuencia del aislamiento que provocan las ramas dendriméricas.

#### Antenas dendriméricas

Otro proceso natural interesante es la fotosíntesis. Los organismos que en el curso de la evolución aprendieron a usar la energía solar y a transformarla en energía química son los llamados autótrofos, que están representados por bacterias y organismos del reino vegetal.

Como se sabe, la fotosíntesis es un proceso que ocurre en dos fases: fase luminosa y fase oscura. En la primera, cuando se capta la luz y se transforma en energía, la función determinante de los pigmentos —moléculas que actúan como antenas— es conducir la energía que absorben hacia el centro de reacción. Una molécula como la clorofila en el centro de reacción puede transferir la luz absorbida como energía útil para reacciones biosintéticas.

Si se toma en cuenta este principio, pueden producirse dendrímeros que actúan como antenas moleculares capaces

de absorber energía y distribuirla, gracias a los grupos cromóforos que se encargan de “transmitirla” a través de la molécula hasta los grupos en la periferia, o bien simplemente que puedan absorber luz a determinada longitud de onda y emitirla a otra longitud de onda diferente. Además, hay que considerar que el ambiente de un cromóforo es capaz de afectar las propiedades físicas tales como la absorción, la emisión y también el comportamiento fotoquímico y entonces, si se crean diferentes “ambientes” alrededor de los cromóforos, es posible manipular las propiedades ópticas resultantes.

Como ya sabemos, la naturaleza es perfecta cuando crea medios idóneos para el transporte de electrones mediante arreglos espaciales muy específicos de múltiples cromóforos, lo que permite una perfecta armonía. Una aproximación relativamente simple para estudiar los efectos debidos a la existencia de “microambientes” sobre las propiedades observadas es el encapsulamiento.

Los dendrímeros con centros porfi-

procesos de reconocimiento molecular tanto en su interior como en la periferia, exactamente como lo hacen las proteínas en la naturaleza. El diseño y construcción de moléculas anfitrión capaces de albergar de manera selectiva moléculas huésped requiere un control preciso de la geometría, así como la presencia de

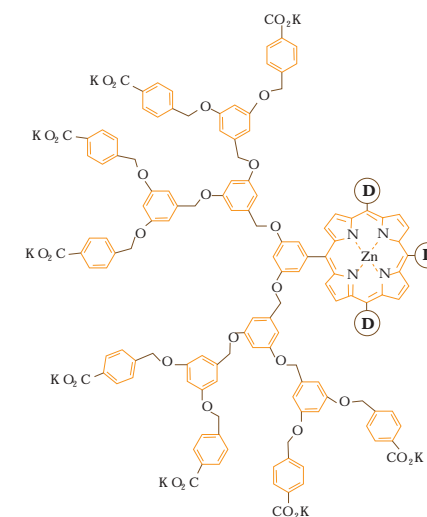
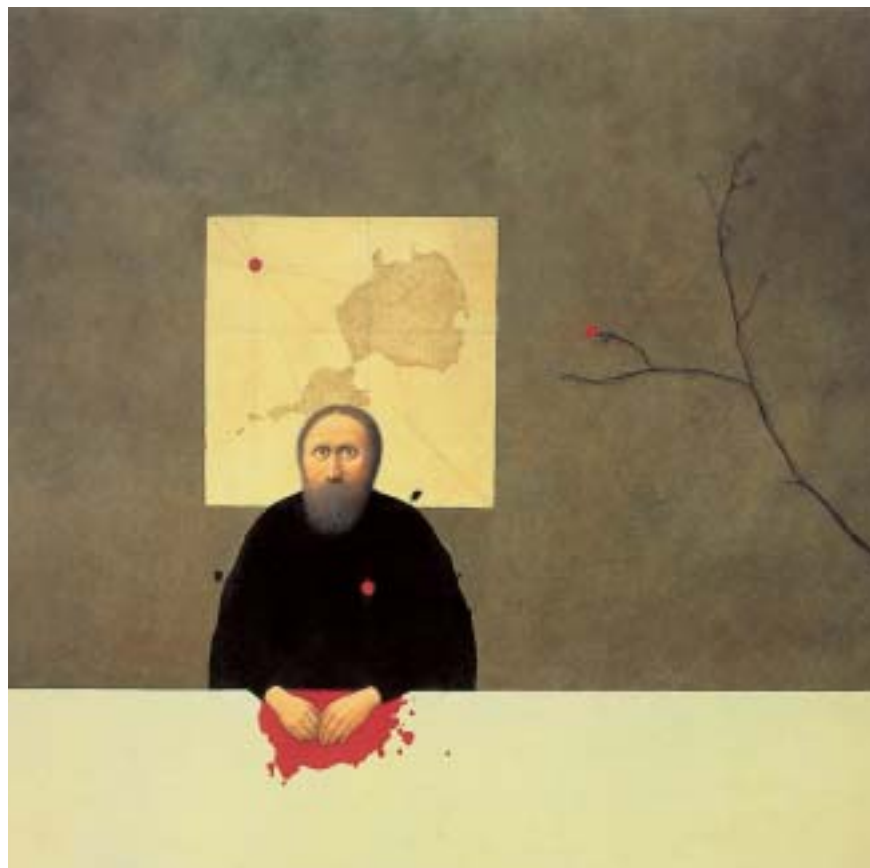


Figura 8. Dendrimer con un centro porfirínico.



De Summitatis Cordis. Alfredo Castañeda, 1997. Óleo sobre tela (120 x 120 cm).



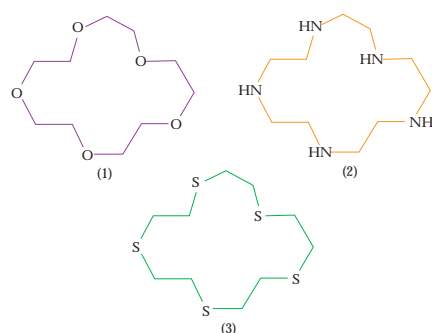


Figura 9. Macrociclos: 1) éteres corona, 2) azacoronados y 3) tiocoronados.

grupos funcionales que den cabida a la complementariedad huésped-anfitrión. Además de los dendrímeros, ya se conocían moléculas capaces de realizar procesos de encapsulamiento; un ejemplo

## Al acoplar varias macromoléculas se espera como resultado un efecto global diferente del provocado por las partes.

son los ciclos como éteres corona, azacoronados o tiocoronados<sup>21</sup> (Figura 9).

Si consideramos el concepto de colectividad molecular inicialmente propuesto por F.M. Menger,<sup>22</sup> resulta interesante acoplar varias macromoléculas en una sola entidad supramolecular y esperar como resultado un efecto global diferente del efecto provocado por las partes individuales. Esta reactividad colectiva no se conoce *a priori*, por lo que debe evaluarse para, posteriormente, poder proponer nuevos sistemas supramoleculares que realicen funciones específicas que incidan en áreas como el encapsulamiento y el acarreamiento de fármacos o en catálisis homogénea. La química computacional<sup>23</sup> se ha convertido en una herramienta muy poderosa para el diseño de sistemas supramoleculares y en nuestro grupo de investigación hemos echado mano de ella para proponer nuevas supramoléculas. Los sistemas que nos interesan son los macrocíclicos y los dendriméricos y su aco-

plamiento para obtener entidades multifuncionales.

### Dendrímeros y macrociclos acoplados

Mientras que la capacidad de encapsulamiento de los macrociclos depende de los heteroátomos presentes y del número de miembros que los forman, la capacidad de encapsular moléculas huésped dentro de un dendrímero depende de las características del patrón fractal y de la naturaleza de los grupos funcionales colocados tanto en las ramificaciones como en la periferia del mismo.<sup>24</sup> Si se toman en cuenta estas variables, pueden diseñarse supramoléculas con características específicas. En general, los tipos de interacciones involucradas en sistemas supramoleculares de encapsula-

miento son electrostáticas, hidrofóbicas, puentes de hidrógeno e interacciones metal-ligante.<sup>25</sup>



La casa verde. Alfredo Castañeda, 1997. Óleo sobre tela (46 x 60 cm).

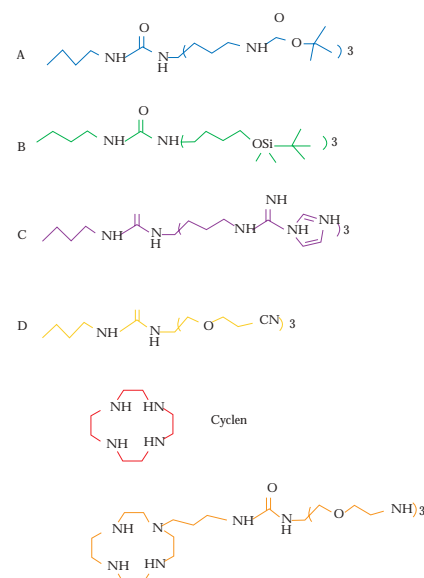
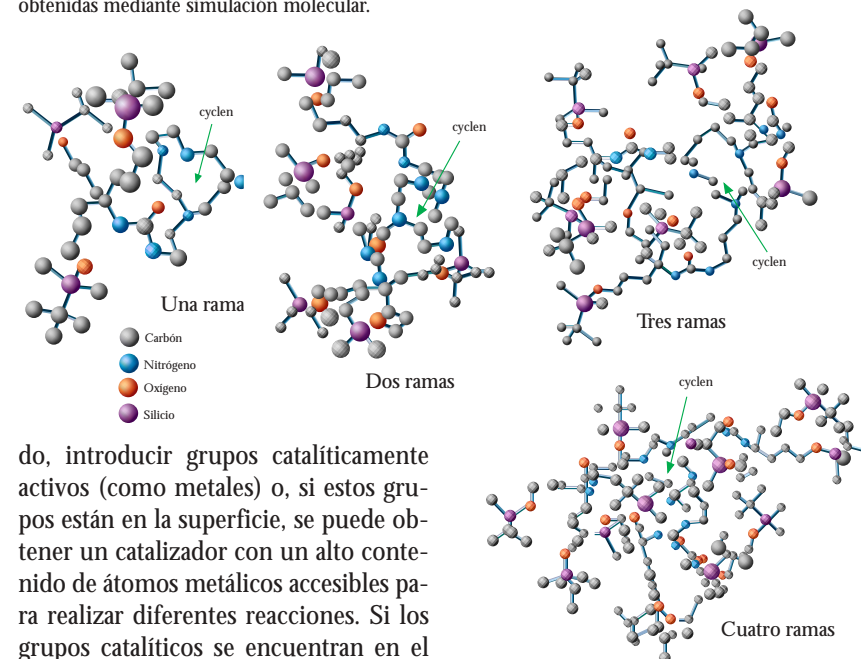


Figura 10. Acoplamiento de un macrociclo (cyclen) con ramas dendriméricas.

Si consideramos lo anterior, al acoplar dendrímeros y macrociclos se proponen sistemas supramoleculares como los que se muestran en la Figura 10, con propiedades de encapsulamiento en procesos catalíticos.<sup>26</sup>

De acuerdo con el análisis conformational de estos sistemas, las estructuras dendriméricas permiten, por un la-

Figura 11. Mono a tetra-sustitución del cyclen con ramas dendriméricas B (ver Figura 10). Estructuras obtenidas mediante simulación molecular.



do, introducir grupos catalíticamente activos (como metales) o, si estos grupos están en la superficie, se puede obtener un catalizador con un alto contenido de átomos metálicos accesibles para realizar diferentes reacciones. Si los grupos catalíticos se encuentran en el interior del dendrímero (entre las ramas, en el núcleo o en el interior del ciclo) es posible manipular la selectividad catalítica.

Conforme se lleva a cabo la sustitución múltiple sobre el macrociclo conocido como cyclen, la estructura se vuelve más globular (Figura 11), sin embargo el macrociclo nunca se encuentra suficientemente colapsado como para volver inaccesible su cavidad, siendo éste un sitio de interacción más para el metal en cuestión.

Al calcular las energías de interacción entre sistemas "colectivos" y metales de la primera serie de transición (Fe, Ni, Cu y Zn) se observa que en general existen tres sitios de reconocimiento molecular: a) el macrociclo, b) las ramas dendriméricas y c) la combinación de ambos. En la Figura 12 se muestra el encapsulamiento de  $\text{Ni}^{2+}$ . Las energías de interacción para cada sistema ponen de manifiesto que la supramolécula C es la más estable, lo cual se explica debido al efecto de colectividad, es decir a las interacciones en conjunto del macrociclo y las ramas dendriméricas con el  $\text{Ni}^{2+}$ .

### Perspectivas

El creciente interés en la química de dendrímeros se observa desde que se

sintetizaron los primeros dendrímeros. Al principio los trabajos se concentraron en métodos de síntesis e investigaciones de sus propiedades como macromoléculas y poco después aparecieron las primeras aplicaciones. En este último rubro sólo existen unos pocos casos en los cuales los dendrímeros superan la prueba "costo-beneficio" para la producción

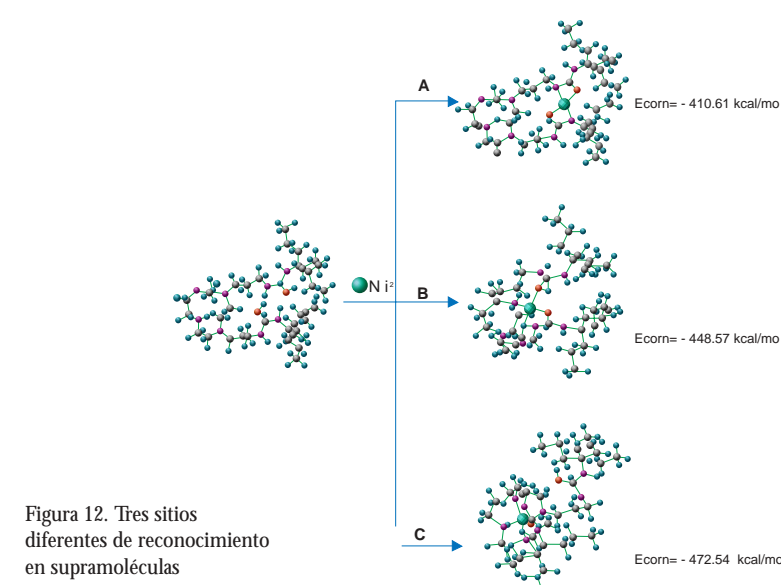


Figura 12. Tres sitios diferentes de reconocimiento en supramoléculas "colectivas".

a escala industrial; sin embargo, la investigación en esta área no se detiene debido al enorme potencial que este tipo de compuestos puede llegar a tener. Actualmente la química computacional se ha convertido en una herramienta muy útil pues permite diseñar sistemas con propiedades muy específicas para después enfocarse en el diseño de una ruta de síntesis adecuada para su obtención.

### Bibliografía

- <sup>1</sup> D.A. Tomalia, H. Baker, J.R. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, "A new class of polymers: Starburst-dendritic macromolecules". *Polym. J.*, **17** (1985) 117-132.
- <sup>2</sup> V. Talanquer, *Fractus, fracta, fractal. Fractales de laberintos y espejos*, La ciencia desde México, 147, Fondo de Cultura Económica, México, 1996.
- <sup>3a</sup> E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, "Cascade and Nonskid-chain-like Synthesis of Molecular Cavity Topologies", *Synthesis*, **2** (1978) 155-158;
- <sup>b</sup> G.R. Newkome, Z.Q. Yao, G.R. Baker, V.K. Gupta, "Cascade molecules", *J. Org. Chem.*, **50** (1985) 2003-2004.
- <sup>4a</sup> M. Sayaraman, J.M.J. Fréchet, "A convergent route to novel aliphatic polyether dendrimers", *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998) 12996-12997;
- <sup>b</sup> C.J.



# Las sepiolitas o espumas de mar: un tipo de arcilla fibrosa

Nancy Martín,\* Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

Las propiedades fundamentales requeridas en un material para usarlo como adsorbente o catalizador son áreas grandes, capacidad de intercambio iónico y estabilidad térmica. En mayor o menor medida, estas propiedades se encuentran en las arcillas y en especial en las laminares y fibrosas. En el presente artículo se muestran algunas características de uno de estos materiales arcillosos, las sepiolitas.

El nombre de sepiolita proviene de la palabra *sepia*, con la que se designa a un molusco de concha interna similar a un calamar; el mineral recibe este nombre debido al parecido de sus masas con los endoesqueletos muy ligeros de estos animales.

La sepiolita es un mineral de origen sedimentario propio de las regiones del periodo Terciario superior, cuando los cursos de agua no llegaban al mar. Se forma como mineral secun-

dario por la acción de aguas alcalinas sobre depósitos arcillosos ricos en magnesio que se encuentran en climas áridos.

Se presenta en forma de agregados finamente terrosos, ligeros o porosos, con apegamiento a los labios. Se confunde con la fosforita ferrosa, pero ésta pesa más y no se pega a los labios. En estado húmedo, la sepiolita es jabonosa y blanda, y se endurece al secarse. Es de color blanco amarillento opaco, por su baja densidad ( $\rho = 2 \text{ g/cm}^3$ ) flota en el agua y hace honor a su nombre: "espuma de mar". Su dureza corresponde a la del yeso, que es dos en la escala de Mohs. Es un magnífico aislante térmico; también es fluorescente a los rayos ultravioleta.

Turquía es el principal productor mundial de sepiolitas, aunque España también posee yacimientos importantes ubicados en la cuenca del Tago, en las proximidades de Madrid.



Sin título. Daniela Bojórquez, 2003. Fotografía blanco y negro (35 mm), (detalle).

Hawker, J.M.J. Fréchet, "Preparation of polymers with controlled molecular architecture. A new convergent approach to dendritic macromolecules", *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 7638-7647.

<sup>5</sup> R.X. Zhuo, B. Du, Z.R. Lu, "In vitro release of 5-fluorouracil with cyclic core dendritic polymer", *J. Controlled Release*, **57** (1999) 249-257.

<sup>6</sup> J. Haensler, F.C. Szoka, "Polyamidoamine cascade polymers mediate efficient transfection of cells in culture", *Bioconjug. Chem.*, **4** (1993) 372-379.

<sup>7</sup> T.V. Chirila, P.E. Rakoczy, K.L. Garrett, X. Lou, I. J. Constable, "The use of synthetic polymers for delivery of therapeutic antisense oligodeoxynucleotides", *Biomaterials*, **23** (2002) 321-342.

<sup>8</sup> A.U. Bielinska, A. Yen, H. Liang Wu, K.M. Zahos, R. Sun, N.D. Weiner, J.R. Baker Jr., B.J. Roessler, "Application of membrane-based dendrimer/DNA complexes for solid phase transfection *in vitro* and *in vivo*", *Biomaterials*, **21** (2000) 877-887.

<sup>9</sup> D.A. Tomalia, P.R. Dvornic, "What promise for dendrimers?", *Nature*, **372** (1994) 617-618.

<sup>10</sup> J.W.J. Knapen, A.W. van der Made, J.C. de Wilde, P.W. van Leeuwen, P. Wijkens, D.M. Grove, G. van Koten, "Homogenous catalysts based on silane dendrimers functionalized with arylnickel(II) complexes", *Nature*, **372** (1994) 659-663.

<sup>11</sup> A.I. Cooper, J.D. Londono, G. Wignall, J.B. McClain, E.T. Samulski, J. S. Lin, A. Dobrynin, M. Rubinstein, A.L. Burke, J.M.J. Fréchet, J.M. DeSimone, "Extraction of a hydrophilic compound from water into liquid CO<sub>2</sub> using dendritic surfactants", *Nature*, **389** (1997) 368-371.

<sup>12</sup> D.M. Junge, D.V. McGrath, "Photoresponsive dendrimers", *Chem. Commun.*, **9** (1997) 857-858.

<sup>13</sup> A. Archut, G.C. Azzellini, V. Balzani, L. De Cola, F. Vögtle, "Toward photoswitchable dendritic hosts. Interaction between azobenzene-functionalized dendrimers and Eosin", *J. Am.*

*Chem. Soc.*, **120** (1998) 12187-12191.

<sup>14</sup> A. Adronov, S.L. Gilat, J.M.J. Fréchet, K. Ohta, F.V. Neuwahl, G.R. Fleming, "Light harvesting and energy transfer in laser-dye-labelled poly(aryl ether) dendrimers", *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 1175-1185.

<sup>15a</sup> Y. Murakami, J. Kikuchi, Y. Hisaeda, O. Hayashida, "Artificial enzymes" *Chem. Rev.*, **96** (1996) 721-758; <sup>b</sup> R.H. Holm, E.I. Solomon, "Preface: Bioinorganic enzymology", *Chem. Rev.*, **96** (1996) 2237-2238.

<sup>16</sup> H.F. Chow, T.K.K. Mong, M.F. Nongrum, C.W. Wan, "The synthesis and properties of novel functional dendritic molecules", *Tetrahedron*, **54** (1998) 8543-8660.

<sup>17a</sup> M. Dekker, "Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations", R.A. Sheldon (comp.), M. Dekker, Nueva York, 1994; <sup>b</sup> F. Montanari y L. Casella (comps.), "Metalloporphyrin Catalyzed Oxidations", Kluwer Academy Publisher, Dordrecht, Países Bajos, 1994; <sup>c</sup> M. Sono, M.P. Roach, E.D. Coulter, J.H. Dawson, "Heme-containing oxygenases" *Chem. Rev.*, **96** (1996) 2841-2887; <sup>d</sup> K.S. Suslick, S. van Deusen-Jeffries "Comprehensive Supramolecular Chemistry", Vol. 5, Elsevier, Londres, 1996.

<sup>18</sup> P.J. Dandliker, F. Diederich, M. Gross, C.B. Knobler, A. Louati, E.M.

Sanford, *Angew. Chem.*, **106** (1994) 1821-1824.

<sup>19</sup> C. B. Gorman, B.L. Parkhurst, W.Y. Su, K.Y. Chen, "Encapsulated Electroactive Molecules Based upon an Inorganic Cluster Surrounded by Dendron Ligands", *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1997) 1141-1142.

<sup>20</sup> D.L. Jiang, T. Aida, "Photochemical dendrons", *Chem. Commun.*, **13** (1996) 1523-1524.

<sup>21</sup> F. Vogtle, *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, 1997.

<sup>22</sup> F.M. Menger, "Groups of Organic Molecules that operates collectively", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30** (1991) 1086.

<sup>23</sup> A.R. Leach, *Molecular Modelling. Principles and applications*, Pearson Education Limited, Inglaterra, 2001.

<sup>24</sup> M. Maciejewski, "Concepts of trapping topologically by shell molecules", *J. Macromol., Sci. Chem.*, **17A** (1982) 689.

<sup>25</sup> K. Muller-Dethlefs, P. Hobza, "Noncovalent interactions. A challenge for experiment and theory", *Chem. Rev.*, **100** (2000) 143-167.

<sup>26</sup> P. Guadarrama, S. Fomine, R. Salcedo, "Cyclen substitution with urea-containing dendrimeric branches. Theoretical study considering the concept of collectivity", *J. Mol. Mod.*, **9** (2003) 273-282.

\* [patriciagua@correo.unam.mx](mailto:patriciagua@correo.unam.mx)



Corazonada. Alfredo Castañeda, 1997. Óleo sobre tela (30 x 30 cm).



Otros yacimientos se encuentran en: Australia, Austria, Canadá, Alemania, Grecia, Estados Unidos, México, Noruega, Reino Unido, Rusia, Sudáfrica, Suecia, Argentina y Venezuela. En México, los yacimientos se localizan en los estados de Durango y Zacatecas.

### Estructura

La sepiolita es un mineral con estructura tipo filosilicato (Figura 1). La unidad estructural básica de los filosilicatos es el tetraedro de silicio y oxígeno  $[(\text{SiO})_4]^{4-}$ . Dichos tetraedros se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos y forman capas de extensión infinita y de fórmula  $[(\text{Si}_2\text{O}_5)]^{2-}$  (capa tetraédrica o capa T); esta capa constituye la unidad fundamental de los filosilicatos. Tal estructura dota a este grupo de minerales de un aspecto laminar. La disposición de los tetraedros en la lámina da lugar a anillos de seis lados. En el centro de cada anillo de seis tetraedros, a la misma altura que los oxígenos de los vértices libres, entra un ion  $\text{OH}^-$ . Ahora un catión puede situarse en coordinación seis, con dos oxígenos y un hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ), de cada una de las dos capas de tetraedros que se encuentran frente a frente. Por lo tanto, la coordinación es octaédrica (capa oc-

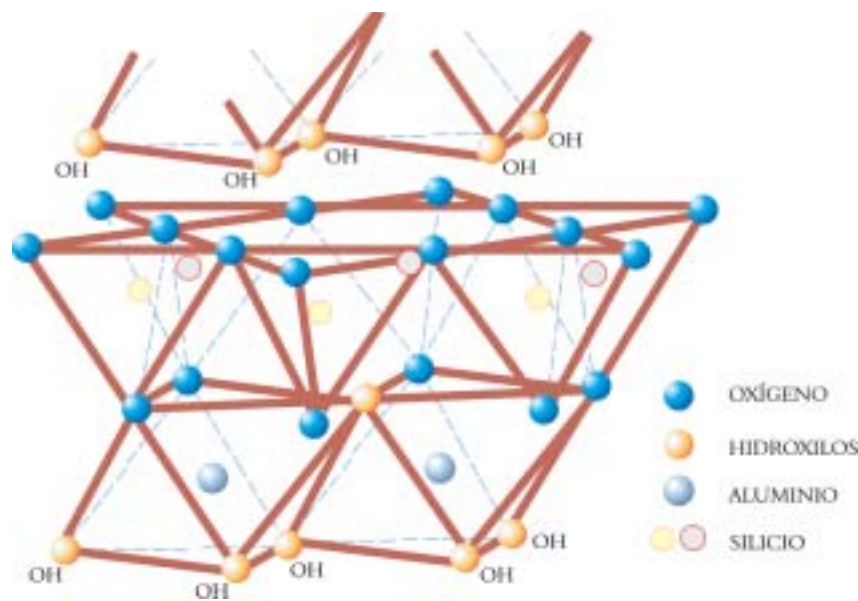


Figura 1. Estructura ideal de un filosilicato 1:1 dioctaédrico.

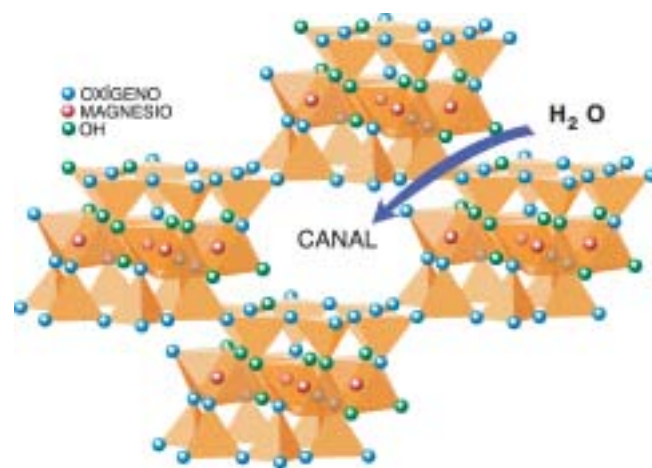


Figura 2. Estructura de la sepiolita.

taédrica o capa tipo O). En consecuencia, la estructura básica de los filosilicatos consiste de capas alternas de tipo "T-O" o de tipo "T-O-T", unidas entre sí a veces tan sólo por fuerzas de tipo van der Waals. En el centro de la coordinación del octaedro se ha representado

el catión como una esfera de color azul; este catión puede ser  $\text{Al}^{+3}$  o  $\text{Mg}^{+2}$ . Si se trata de magnesio divalente, éste puede ocupar las tres posiciones posibles y se tiene entonces una capa trioctaédrica, mientras que si entra aluminio trivalente, sólo se ocuparán dos posiciones en

*La sepiolita es un mineral de color blanco amarillento, poroso, de aspecto laminar y baja densidad, de ahí que se llame "espuma de mar".*

cada anillo y se tendrá una capa dioctaédrica.

La estructura de las sepiolitas pertenece a los filosilicatos trioctaédricos, dentro del grupo de las cloritas. En su estructura se presentan capas similares tipo T-O-T (Figura 2), donde la capa octaédrica está ocupada por iones  $\text{Mg}^{+2}$  trioctaédrico, que ocupan las tres posiciones posibles. Estas capas están dispuestas alternativamente por encima y por debajo de una capa hexagonal de oxígenos. Al sustituir el aluminio por el magnesio se contraen ligeramente las dimensiones de la lámina tipo O y se origina una pequeña distorsión en la capa T-O, la cual permite acomodar el esfuerzo, pero ocasiona que los cristales se formen en estructuras fibrosas o corrugadas. Así, los tetraedros de sílice alternan su orientación a ambos lados de la

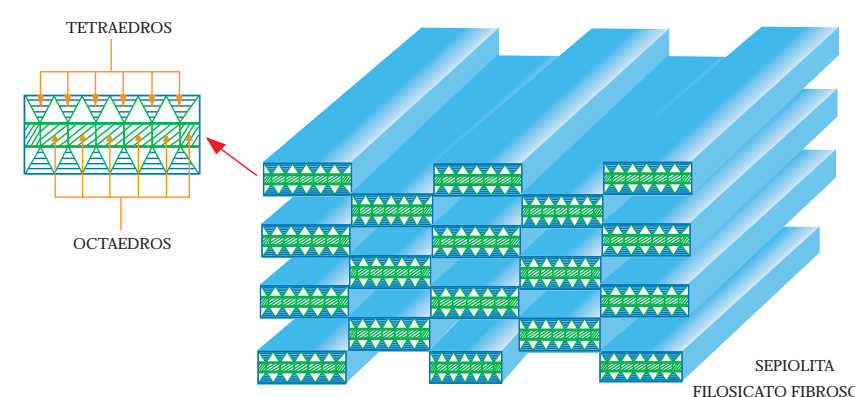


Figura 3. Corte longitudinal de la estructura de la sepiolita.

capa tetraédrica, con inversión de los vértices en cada eje, en grupos de seis pares de tetraedros, formando capas discontinuas de octaedros de magnesio. Esta discontinuidad de la capa octaédrica origina canales infinitos a lo largo del eje de la fibra con una sección de corte

$\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , el aluminio es la impureza mayoritaria.

### Propiedades

La morfología de las sepiolitas es laminar discontinua y el tamaño de sus partículas es menor de dos micras. Estas

*La base de muchas de las aplicaciones industriales es el intercambio catiónico.*

de  $10.8 \times 4.0 \text{ \AA}^2$ . Los iones magnesio de los bordes de las capas octaédricas completan su coordinación con dos moléculas de agua (agua de cristalización) que se disponen en los canales y no poseen carácter ácido. Esto crea en la estructura amplios canales o cavidades llamadas zeolíticas, que lo dotan de su gran capacidad adsorbente y escasa densidad.

La estructura presenta, en un corte longitudinal, el aspecto de un ladrillo hueco con sistema de cristalización rómbica (Figura 3). A diferencia del resto de los filosilicatos, que son laminares, las sepiolitas son fibrosas.

La simetría de sus cristales corresponde a la clase bipiramidal del sistema ortorrómbico. Concretamente la clase es  $2/m2/m2/m$  y el grupo espacial es  $\text{PPnan}$ ,  $a = 13.515 \text{ \AA}$ ;  $b = 29.960 \text{ \AA}$ ;  $c = 5.249 \text{ \AA}$ ;  $Z = 4$ .

Típicamente contiene de 0 a 10 por ciento de  $\text{Al}^{+3}$  y de 90 a 100 por ciento de  $\text{Mg}^{+2}$ . Su composición es:

características producen en estos minerales un valor elevado de la superficie específica (alrededor de  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y una cantidad considerable de superficie activa con enlaces no saturados. Por eso pueden interaccionar con una gran di-

versidad de sustancias, en particular con especies polares, de las cuales la más importante es el agua.

La consecuencia inmediata de este fenómeno es el comportamiento plástico en mezclas sepiolitas-agua con elevada proporción sólido/líquido, es decir el hinchamiento o *swelling* cuando absorben agua, lo que permite que las láminas puedan deslizarse entre sí y el desarrollo de propiedades plásticas o reológicas en suspensiones acuosas.

Por otra parte, la existencia de cargas en las láminas se compensa con la entrada, en el espacio entre capas, de cationes débilmente ligados y con estados variables de hidratación, que pueden ser intercambiados fácilmente mediante la puesta en contacto del sólido con una solución saturada de otros cationes. Esta capacidad se conoce como capacidad de intercambio catiónico y es la base de muchas aplicaciones industriales.

Esta capacidad de intercambio le confiere a las sepiolitas características como las siguientes: a) tienen cristalitas muy pequeños, b) tienen la capacidad de variar su composición química al absorber iones y/o agua, c) pueden alojar moléculas en el interior de sus láminas y d) la superficie de las láminas presenta actividad química debido a la diferencia de cargas, pero los cambios físicos que puedan sufrir las moléculas son reversibles.

Existen, sin embargo, ciertas limitaciones en la sepiolita en su forma natu-



Sin título. Daniela Bojórquez, 2003. Fotografía blanco y negro (35 mm), (detalle).





Figura 4. Pipa de espuma de mar (Turquía).

ral, como la dificultad de difusión de moléculas poco polares, la baja capacidad de intercambio, la baja acidez y la poca estabilidad térmica.

No obstante, dadas las características de su estructura, las sepiolitas pueden

sódica o alcalina. De igual forma, a través de tratamientos con soluciones ácidas se pueden romper las fibras que están unidas por puentes Si-O-Si y extraer los magnesios de los bordes. Un incremento en la concentración de ácido aumenta la extracción de magnesios y disminuye la cristalinidad, apareciendo una fase amorfa de sílice; con un tratamiento suave, en cambio, se logra una extracción selectiva de magnesios y se aumenta la capacidad de intercambio. Así, el tratamiento es controlable: se inicia con el ataque de la superficie externa de la partícula y avanza hacia el interior, dejando atrás la estructura de la sílice.

### Aplicaciones

Sus múltiples características hacen que este mineral tenga enorme importancia económica.

Algunas variedades muy compactas,

dores de craqueo catalítico (FCC) para que actúen como trampas de vanadio, metal que, aun en cantidades muy pequeñas, desactiva los catalizadores de FCC. En otros procesos, por ejemplo en el hidrotratamiento de fracciones pesadas de petróleo, se usan como soportes de catalizadores; de igual forma, se utilizan como catalizadores para el tratamiento de gases emitidos por las centrales térmicas u otras instalaciones de combustión; g) en la fabricación de pinturas, bitúmenes, paneles aislantes, construcciones, pisos, cauchos, plásticos, pavimentos asfálticos, filtros para cigarrillos, pipas, lodos de perforación, bentonitas, etc., aunque su aplicación más conocida es como lecho para gatos.

### Conclusión

En resumen, las sepiolitas naturales pueden y deben considerarse como materiales con propiedades físicas y químicas susceptibles de ser modificadas, siempre y cuando sus propiedades estén bien establecidas. Si se considera la versatilidad y el bajo costo de este material en su forma modificada, sus aplicaciones serán cada día mayores.

### Bibliografía

- <sup>1</sup> [www.ucm.es](http://www.ucm.es)
  - <sup>2</sup> A. Bachamonte, C. Barteley, C. Chacón, J.M. Ramos, J. Blanco y P. Ávila, Patente CSIC ES2 010849 (1989).
  - <sup>3</sup> [www.montes.upm.es](http://www.montes.upm.es)
  - <sup>4</sup> [www.platea.pntic.mec.es/~marti3/-INSTAL/TOLSA/mineral.htm](http://www.platea.pntic.mec.es/~marti3/-INSTAL/TOLSA/mineral.htm)
  - <sup>5</sup> A. Corma, A. Mifsud y J. Pérez Pariente, Patente U.S. 4542002 (1985).
  - <sup>6</sup> F.V. Melo, E. Saus, A. Corma y A. Mifsud, "Hydrotreating NiMo/sepiolite catalysts", en *Preparation of catalysts*, Vol. IV, Elsevier, Amsterdam, 1987.
  - <sup>7</sup> N. Martín y F. Melo, "Catalizadores NiMo soportados en sepiolita para reacciones de HDT", en *Comunicación Personal*, ITQ-UPV, España, 2001.
  - <sup>8</sup> J.M. Domínguez e I. Shifter, *Las arcillas: el barro noble*, La ciencia desde México, FCE/SEP/Conacyt, México, 1992.
- \*[mgnc@xanum.uam.mx](mailto:mgnc@xanum.uam.mx). A.P. 55534.

# Uso de modelos matemáticos en el área de polimerización

Eduardo Vivaldo Lima,\* Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química, UNAM.

## Introducción

Nos guste o no, los polímeros sintéticos están presentes en cualquier lugar en el que fijemos la vista, en cualquier parte del mundo. Aun en los lugares más remotos del planeta es posible encontrar evidencias desagradables de la presencia de los miembros "más desarrollados" de la especie "más evolucionada" de este planeta (el ser humano): desperdicio polimérico (botellas vacías de agua "purificada", envolturas de golosinas, pañales desechables, etc.). Como sucede con cualquier desarrollo tecnológico, lo que obtengamos de los polímeros sintéticos depende de cómo los usemos. Los polímeros pueden emplearse para producir materiales inservibles e irracionales con grandes desperdicios de polímeros convencionales (*commodities*) pero, por otro lado, los polímeros pueden y están

siendo utilizados para producir materiales que pueden salvar vidas (múltiples aplicaciones en medicina y biotecnología), llevarnos a lugares remotos (por ejemplo al espacio) y mejorar nuestra calidad de vida.

Los polímeros son macromoléculas constituidas por unidades estructurales más pequeñas, los monómeros, los cuales están unidos entre sí por medio de enlaces covalentes. El tamaño (número de unidades), el tipo de monómero(s) y la configuración espacial de estas macromoléculas dan origen a todo un mundo de propiedades físicas y químicas y, en consecuencia, a un número inimaginable de aplicaciones. Un enfoque en el diseño de materiales poliméricos y en los procesos de polimerización es estudiar todas las posibilidades vislumbradas en forma experimental, a prueba y error, o con técnicas de diseño

modificarse. Así, al someter la sepiolita a un tratamiento de desgasificación a temperaturas elevadas (> 300 °C), su superficie específica decrece irreversiblemente. Este descenso se debe al plegamiento producido por la pérdida gradual de las moléculas de agua de cristalización y a la consiguiente destrucción de la estructura microporosa, lo que hace que sólo se mantenga el área superficial asociada a los mesoporos. Si el tratamiento se realiza a temperaturas menores (< 150 °C), la superficie específica se mantiene.

Por otro lado, la baja capacidad de intercambio catiónico de la sepiolita natural (del orden de 0.07 meq/g) se debe al reducido grado de sustitución isomórfica del silicio por el aluminio de la red y al limitado intercambio de los iones magnesios octaédricos de los bordes. Sin embargo, un tratamiento con hidróxido de sodio ayuda a sustituir la mayor parte de los magnesios de los bordes por sodio: este es el tratamiento tradicional para preparar una sepiolita

como las procedentes de Turquía, se pueden tallar y se emplean en la fabricación de pipas de espuma de mar (Figura 4).

Otras aplicaciones industriales son: a) en la industria farmacéutica: como soporte de principios activos y material filtrante; b) en la industria de cosméticos: como aditivo; c) en la industria en general: como adsorbente, tanto en los procesos productivos como en el tratamiento de residuos; también como detergente para el reblandecimiento de aguas, como decolorante en el filtrado de líquidos y como fluidificante o aditivo reológico en sistemas sometidos a fricción; d) en el sector agroalimentario: como soporte de nutrientes en alimentación animal, como soporte de pesticidas y otros tratamientos fitosanitarios; e) en el control ambiental, pues facilita la extracción de diesel esparcido debido a derrames en áreas afectadas por la marea negra; f) en el campo de la catálisis, pues las sepiolitas se adicionan a los cataliza-



Bosque. Herminia Grootenboer, 1999. Cerámica de alta temperatura.



de experimentos. Los estudios más recientes en esta línea se basan en el uso de equipos automatizados de química combinatoria. Otro enfoque consiste en tratar de modelar todos los fenómenos químicos y físicos que ocurren, al grado de detalle o escala que sea más adecuado, hasta obtener un material con las propiedades teóricas deseadas, un proceso ideal o unas condiciones de operación consideradas como las más idóneas. El enfoque que se vislumbraría como lógico y natural es combinar en forma iterativa el trabajo de conceptualización y modelado con el de diseño y desarrollo de estudios experimentales.

Aunque parezca increíble, todavía es muy común en la comunidad científica nacional (e incluso en algunos grupos de la comunidad internacional), en el ramo químico, que los investigadores con enfoque pragmático experimental desprecien o minimicen a los investigadores que hacen trabajo teórico o computacional y, por el otro lado, que muchos investigadores “teóricos” desprecien y minimicen el trabajo que hacen los investigadores “experimenta-

## Aún es común que los investigadores “teóricos” no aprecien el trabajo de los “experimentalistas”, ni éstos el de aquéllos.

listas”. ¿Acaso será ese un factor que explique en parte el por qué la industria química nacional tiene un retraso enorme en todos sus sectores, incluido el de producción y procesamiento de polímeros? ¿No resulta un poco contradictorio que muchos miembros de la comunidad científica nacional nos quejemos de la miopía o ceguera de los empresarios mexicanos del ramo químico, quienes sólo piensan en el corto plazo y en comprar tecnología existente (tendiente a ser obsoleta) en lugar de desarrollar tecnología propia, cuando no somos capaces de entender o valorar lo que hacen otros miembros de nuestro propio gremio?

En este artículo se mencionan algunos aspectos relevantes sobre la situación actual y el futuro de las ciencias

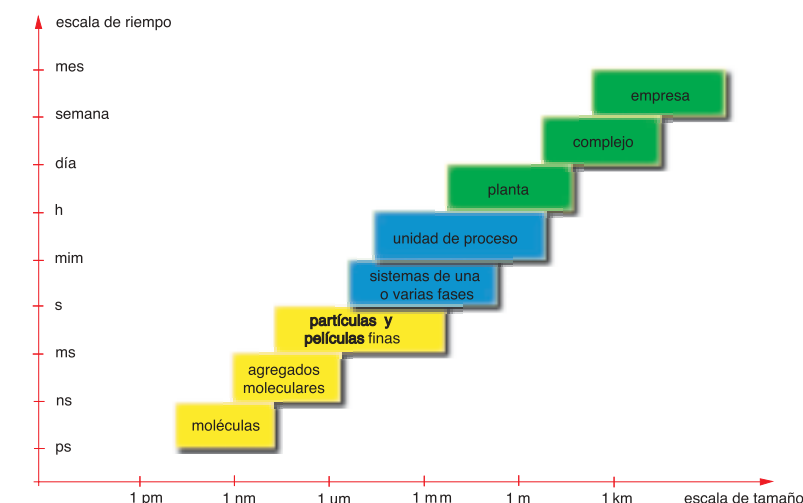


Figura 1. Escalas de tiempo y longitud para fenómenos químicos. Reimpreso con permiso de *Beyond the Molecular Frontier: Challenges for Chemistry and Chemical Engineering* (2003) editado por la National Academies Press.

químicas (englobadas la química y la ingeniería química como una sola disciplina) y en particular sobre el papel que tienen las herramientas de modelado matemático en el diseño, síntesis y producción de moléculas de bajo peso molecular. Posteriormente se profundiza

mité para Retos de las Ciencias Químicas en el siglo XXI, del Consejo de Investigación Nacional de Estados Unidos (Breslow y Tirrell, 2003). En dicho reporte, las disciplinas de química e ingeniería química se analizan en forma conjunta, como una sola disciplina, y

un poco en el estado del arte en el modelado de procesos de polimerización y se mencionan las tendencias en el ámbito mundial, para cerrar con la descripción del uso de algunas de las herramientas descritas para el estudio de un proceso novedoso de polimerización: la polimerización radicalica controlada en dióxido de carbono en condiciones supercríticas.

### Situación y retos de las herramientas de modelado computacional en las ciencias químicas: de la química computacional a la ingeniería de procesos<sup>1</sup>

Esta sección resalta algunas de las conclusiones y recomendaciones del Co-

consideran la investigación, los descubrimientos y las invenciones en todo el espectro de actividades propias de las ciencias químicas (desde la química fundamental a nivel molecular hasta las tecnologías de procesamiento químico a gran escala). Esta organización reconoce que el progreso actual y los retos futuros en las ciencias químicas son el resultado del trabajo interdisciplinario. Incluso en el presente y el futuro próximo se considera cada vez más el carácter multidisciplinario, que abarca ramas de las ciencias naturales, agricultura, ciencias ambientales y medicina, así como ciencias de materiales, física, tecnologías de información y muchos otros campos de la ingeniería. En la actualidad, las áreas de investigación en química

como polímeros, catálisis, biociencia y biotecnología son ejemplos de que las fronteras entre la química y la ingeniería química son cada vez más difusas.

El uso de modelos matemáticos en el ramo químico es muy diverso. Las técnicas y complejidad dependen en gran medida de la escala de tamaño o tiempo que se considere. La Figura 1 muestra las distintas escalas de tamaño y tiempo en que se pueden dividir los distintos fenómenos químicos: en el nivel de lo más pequeño están los fenómenos moleculares, cuyos cambios involucran intervalos de tiempo del orden de pico a nanosegundos y escalas de longitud del orden de picómetros. También hay escalas mayores, que corresponden a los agregados moleculares, las partículas y las películas finas, sistemas de una o varias fases, unidades de proceso, plantas de producción, complejos químicos, hasta llegar a empresas que manejan varios complejos químicos en los que los cambios ocurren en lapsos del orden de semanas o meses (por ejemplo, planeación de la producción). En el esquema tradicional, los “químicos teóricos” se concentraban en los cambios que ocurren desde el nivel molecular hasta el de partículas, mientras que los “ingenieros químicos” se enfocaban al modelado en la escala de sistemas de una o varias fases, hasta llegar a la ingeniería de procesos, que implica plantas o complejos industriales.

Las ciencias químicas están basadas en un conjunto de teorías matemáticas

## El empleo de modelos matemáticos para la química es muy variado y los utilizan tanto los químicos como los ingenieros químicos.

fundamentales cuya utilidad ha aumentado con el desarrollo de herramientas de *hardware* y *software* cada vez más poderosas. Como base del cálculo de la estructura electrónica de las moléculas, la mecánica cuántica permite calcular (basada en aproximaciones razonables) la



Nubes. Herminia Grootenboer, 1997. Cerámica de alta temperatura.

estructura y propiedades de las moléculas, así como la reactividad y los mecanismos de reacción en los que participan. La ecuación de onda de Schrödinger puede predecir en principio los estados electrónicos de cualquier especie química, pero en la práctica su uso para moléculas de tamaño significativo puede considerarse tan sólo como una

aproximación a la realidad. Los cálculos basados en la mecánica cuántica son precisos sólo para moléculas pequeñas y aisladas. No obstante, algunos ingenieros químicos usan cálculos basados en la mecánica cuántica para predecir fenómenos prácticos que dependen de in-

teracciones electrónicas (por ejemplo, la formación y ruptura de enlaces en problemas de adhesión y fractura).

Los cálculos cuánticos son el punto de partida para otro objetivo importante de la química computacional: los cálculos a nivel multiescala. El objetivo global es entender y predecir fenómenos en gran escala, tales como la deformación en sólidos o el flujo en medios porosos, comenzando con cálculos fundamentales de la estructura electrónica y sus interacciones, para después usar los resultados de esos cálculos como datos de entrada en el modelado de fenómenos en el siguiente nivel de escala, considerando una aproximación granular. Otro objetivo relacionado es la capacidad de predecir la actividad catalítica de una superficie determinada para una reacción particular. Con la química cuántica computacional es posible predecir, con una precisión aceptable, las barreras energéticas y los estados de transición de las moléculas que reaccionan en la superficie, lo que proporciona información sobre las expresiones de rapidez. Esta ruta es el inicio de una nueva forma de diseñar catalizadores, ya que puede desechar muchos de ellos y evaluar sólo los candidatos de alta prioridad.

Otra herramienta muy útil en las ciencias químicas es la mecánica molecular. En este caso, los enlaces de una molécula se tratan como objetos clásicos, con potenciales de interacción continuos (también llamados campos de fuerza) que pueden desarrollarse en forma empírica o calcularse a partir de la teoría cuántica. Este es un método muy poderoso que permite aplicar la teoría predictiva a sistemas mucho más grandes en escala de tamaño, siempre que se puedan desarrollar campos de fuerza robustos y precisos. Un objetivo muy importante es la predicción de las estructuras de polímeros y proteínas, pero actualmente se requieren tiempos de cómputo prohibitivos para realizar este tipo de cálculos. La principal herramienta para el desarrollo de modelos moleculares para dinámica de polímeros ha sido la mecánica molecular con potenciales de interacción clásicos. Actual-

mente se pueden modelar con facilidad las estructuras de moléculas de polímero en forma aislada (en solución diluida), pero aún es un reto el desarrollo de modelos de mecánica molecular para sistemas de moléculas enmarañadas de polímero (*entangled polymers*).

El modelado y la simulación son herramientas muy importantes en las ciencias químicas. El entendimiento y estudio ingenieril de procesos químicos complejos, tales como la química y los fenómenos de transporte en las ciencias de la atmósfera, la combustión o los procesos de polimerización, dependen en gran medida y cada vez con mayor importancia del modelado matemático y la simulación computacional. No obstante, las predicciones y precisión de los resultados que arrojan los modelos no pueden ir más allá de las suposiciones usadas en su formulación. Otra limitación es que aún no es posible seguir un fenómeno o proceso en todo el rango de duración que sería deseable (muchos incrementos de tiempo, principalmente en la escala de pico o nanosegundos o cuando se quiere cubrir un intervalo que incluya dos o más escalas de tiem-



Marea. Herminia Grootenboer, 1997. Cerámica de alta temperatura.

po) debido principalmente a que el tiempo de cálculo requerido en cada paso es significativo y también a la propagación del error de redondeo. Por ejemplo, en una simulación molecular a nivel atómico, el tamaño de paso típico es del orden de un femtosegundo ( $10^{-15}$  s) de tiempo real. En consecuencia, modelar fenómenos en la escala de tiempo de femtosegundos requeriría  $10^3$  incrementos de tiempo, lo cual no es difícil, y

## *El desarrollo de modelos de mecánica molecular para sistemas de moléculas enmarañadas (entangled polymers) sigue siendo un reto.*

el modelado en la escala de tiempo de picosegundos (que requieren  $10^6$  incrementos de tiempo) es rutina. Sin embargo, muchos fenómenos de interés (como el tiempo de desdoblamiento de una proteína) están en la escala de milisegundos o más y serían necesarios  $10^{15}$  o más incrementos de tiempo (pasos de integración) para modelar un fenómeno en todo su rango de interés. Estos ejemplos ilustran casos de modelado en las escalas “pequeñas” de tiempo, es decir avanzan de femto a microsegundos, pero se presentan las mismas dificultades cuando se estudian problemas en escalas mayores.

Por ejemplo, modelar un fenómeno de la escala de segundos a días, semanas o meses, pensando en tiempo de reacción para producción de materiales o tiempos requeridos para abastecer la producción de un material también puede requerir una cantidad de tiempo de cómputo (incrementos de tiempo) excesiva.

Una forma de abordar el problema de la cantidad excesiva de pasos de integración es usar modelos estocásticos basados en métodos de

Monte Carlo escogidos en forma adecuada; otra ruta es reducir el grado de detalle en un determinado nivel de modelado.

Algunas veces la ruta teórica o computacional para describir la estructura, propiedades y reactividad moleculares no puede basarse en ecuaciones determinísticas que puedan resolverse analíticamente o con métodos computacionales. Las propiedades de una molécula

o de un ensamble de moléculas podrían ser conocidas o descritas sólo en términos estadísticos. Las moléculas y los ensambles de moléculas existen en distribuciones de configuración, composición, momento y energía. Este carácter estadístico puede captarse y estudiarse en algunas ocasiones a través de experimentos computacionales: dinámica molecular, dinámica browniana, dinámica de Stokes y métodos Monte Carlo. Los potenciales de interacción se especifican con base en cálculos de mecánica cuántica, mecánica clásica de partículas, mecánica continua o expresiones empíricas, siguiendo la evolución en el tiempo del sistema a través de la simulación de los movimientos resultantes de estas fuerzas interparticulares, estocásticas o de mecánica de fluidos. Cuanto mayor sea el tamaño del sistema analizado, más adecuada será la aproximación estadística del sistema.

La mecánica estadística es la ciencia que estudia las propiedades promedio de las moléculas, átomos o partículas elementales en movimiento aleatorio de un sistema de muchas de esas partículas y relaciona esas propiedades con las propiedades termodinámicas y otras propiedades macroscópicas del sistema. El uso de la mecánica estadística refleja la

visión de que las características generales de un sistema pueden ser representadas en forma más adecuada como una descripción de la distribución estadística de los elementos dentro de una población, más que como una descripción precisa de los elementos individuales de la población. La simulación y la mecánica estadística son herramientas clave para químicos e ingenieros físicos que trabajan en la comprensión del comportamiento reológico, fenómenos de transporte, modelado de dispositivos para microflujo, flujo de material granular y comportamiento de suspensiones concentradas de partículas.

La mecánica de fluidos y otros métodos de mecánica continua, útiles para el modelado de sistemas en una escala de tamaño mayor, son áreas con uso intenso de teoría y desarrollos computacionales; por ejemplo, las áreas de electrorreología y magnetorreología han tenido avances muy importantes en la última década.

Muchos de los problemas mencionados resaltan la necesidad de ser capaces de conectar cálculos a través de varias escalas de longitud y tiempo. Por ejemplo, las reacciones químicas implican cambios en las moléculas y, por lo tanto, el modelado es inherente al del tipo de la mecánica cuántica. No obstante, una reacción en solución a temperatura finita implica que la reacción estará influida por el ambiente dinámico de las moléculas de disolvente que rodean a las

## *Es necesario conectar cálculos a través de varias escalas de longitud y tiempo, ya que en el caso de proteínas no es trivial.*

moléculas reaccionantes, lo cual puede describirse en forma más adecuada con los métodos de simulación molecular. Así, es necesario contar con un método de “conexión” entre escalas para describir el efecto de la dinámica del disolvente que rodea a los reactivos en la estructura electrónica de los mismos, en varias



Aire. Herminia Grootenboer, 1997. Cerámica de alta temperatura.

conformaciones, así como el efecto de los reactivos en el movimiento de las moléculas de disolvente que los rodean. El problema de conexión entre escalas de tiempo va más allá de la transición entre estructura electrónica y escala molecular. Los procesos químicos a escala comercial involucran escalas de longitud del orden de metros y escalas de tiempo (asociadas con los tiempos de procesamiento en los reactores y equipos de separación) que van de segundos a horas y, en algunos casos, días o semanas. Para algunas situaciones la interco-

nexión entre escalas es trivial (por ejemplo, cálculos de naturaleza cuántica o de simulación molecular pueden servir como datos de entrada para modelos de simulación de cinética o de procesos en una escala mayor), pero en otras situaciones, como el caso de proteínas y polímeros, no siempre es posible desacoplar

las propiedades a nivel molecular del desempeño a nivel proceso de producción o de las propiedades finales del producto terminado.

En los párrafos anteriores se han descrito los problemas para interconectar escalas, partiendo del nivel menor (propiedades electrónicas de los átomos) hasta el nivel macroscópico (desempeño y evolución de los procesos de producción de materiales). La situación inversa puede ser en muchas ocasiones más importante; por ejemplo, si se parte de una restricción de proceso (como la disponibilidad o conveniencia de un determinado disolvente, diferente al de rutina o diseño), diseñar una molécula que cumpla los objetivos (por ejemplo, reactividad selectiva hacia un producto determinado en el nuevo medio de reacción). Estos aspectos resaltan la importancia de fomentar el diseño integrado de proceso y producto, es decir la habilidad de diseñar y optimizar con modelos matemáticos la estructura y propiedades de un producto (ya sea un compuesto químico nuevo, un medicamento o un material de alto desempeño), así como el proceso de manufactura que permita obtenerlo en escala piloto o comercial.



El reporte de Breslow y Tirrell (2003) ahonda en la situación actual y los retos a corto y mediano plazos que será necesario vencer para que sean factibles las situaciones que aquí se plantean, es decir para poder diseñar en forma integrada productos y procesos, con ayuda de modelos matemáticos, considerando todas las escalas de tiempo y longitud, desde nivel atómico hasta la planeación de la producción de un complejo químico. En la siguiente sección se abordan aspectos específicos del modelado matemático aplicado a procesos de polimerización.

### Ingeniería en reacciones de polimerización

Aunque los procesos industriales de polimerización han existido desde principios del siglo XX, no fue sino hasta la década de los sesenta de ese siglo cuando los problemas ingenieriles asociados con la producción de polímeros en las plantas industriales empezaron a abordarse con principios de ingeniería por profesionales con formación de ingenieros. No obstante, los ingenieros químicos de entonces no tenían formación en aspectos de química de polímeros o termodinámica de soluciones poliméricas

ni estaban familiarizados con las propiedades especiales de los polímeros. A diferencia de los materiales convencionales “pequeños”, los polímeros tienen una “distribución de pesos moleculares” (moléculas con la misma naturaleza química, pero de distintos tamaños), pueden tener una distribución de composición (en el caso de copolímeros), arreglos diversos de las unidades mono-

## La ingeniería en polimerización es un campo relativamente “joven”, muy amplio, multidisciplinario y en desarrollo.

méricas en las cadenas en copolímeros y también pueden tener arquitecturas muy variadas (cadenas lineales, ramificadas, reticuladas, estrellas, dendrímeros, etc.). Toda esa variación explica las propiedades tan interesantes de los polímeros, así como la dificultad para medirlas experimentalmente y modelar su producción y su desempeño como material (propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas, entre otras).

La ingeniería en reacciones de poli-

merización o, más propiamente, ingeniería en polimerización es un campo del conocimiento relativamente “joven”, muy amplio, multidisciplinario y en constante desarrollo. Es la combinación de ciencia en polímeros, química y tecnología, con principios de ingeniería de procesos. Los problemas típicos en este campo incluyen cualquiera o todos los siguientes tópicos: polimerización

y pospolimerización (modificación química), cinética de polimerización, modelado matemático y simulación de procesos, diseño y escalamiento de reactores de polimerización, desarrollo de sensores en línea y monitoreo de procesos, optimización de reactores, estimación de estados y control computarizado de procesos de polimerización. En el espectro de la ingeniería en reacciones de polimerización, la fase fundamental consiste en estudios detallados de la cinética de polimerización, guiados con técnicas rigurosas de diseño y análisis de experimentos. Por el otro lado del espectro, la fase aplicada consiste en estudios de simulación computarizada y estudios experimentales sobre diseño de configuraciones de reactores, optimización, monitoreo y control de procesos de polimerización (Penlidis, 1994).

### Modelado de reactores de polimerización

Un objetivo primordial de la ingeniería en reacciones de polimerización es entender el efecto que tienen el mecanismo de reacción, los fenómenos de transporte físico (transferencia de calor y masa, mezclado), el tipo de reactor y las condiciones de operación en la calidad del producto polimérico final. El término “calidad del producto polimérico” incluye todas las propiedades estructurales de las moléculas (distribu-

ción de pesos moleculares, distribución de composición en copolímeros, distribución de ramificación, estereorregulación, etc.) y también las propiedades morfológicas del polímero (por ejemplo, distribución de tamaños de partículas, porosidad, densidad, etc.). Todos estos fenómenos físicos y químicos que ocurren en un reactor de polimerización se pueden clasificar en tres niveles: microescala —que considera el modelado de la cinética química—, mesoescala —que incluye el modelado de fenómenos físicos y de transporte— y macroescala —que involucra el modelado dinámico del reactor.

### Estado del arte en el modelado cinético en la microescala

Las reacciones de polímeros, definidas por el mecanismo de reacción, ocurren en la escala micro. Si se conocen las reacciones elementales del mecanismo de polimerización, es posible calcular las distribuciones de propiedades moleculares, en términos de constantes cinéticas y concentraciones, usando distintas técnicas matemáticas. Los métodos matemáticos se pueden clasificar en dos ca-

ceptos estadísticos para tener éxito con esta metodología. Por lo tanto, es más difícil adaptar este método al caso de distintas configuraciones de reactores, ya que no es fácil encontrar —o quizá no exista— el esquema estocástico correspondiente. Por otro lado, cuando los métodos estadísticos funcionan, se obtienen expresiones matemáticas generalmente simples y a veces revelan aspectos importantes del sistema de polimerización que un balance de masa no podría brindar.

No obstante, la herramienta más poderosa para modelar la cinética de polimerización es el uso de métodos de balance de especies detallados, es decir el empleo de métodos cinéticos. Con base en la ley física de la conservación de la masa se puede derivar un conjunto infinito de ecuaciones diferenciales o ecuaciones algebraicas en diferencias, que dependen del tipo de reactor, para las diferentes especies moleculares (monómeros, cadenas de polímero crecientes, cadenas de polímero inactivas y cadenas durmientes si el mecanismo es por radicales libres pseudovivientes) presentes en la mezcla de reacción.

## Los fenómenos físicos y químicos que ocurren en el reactor de polimerización pueden dividirse en tres niveles.

tegorías: métodos estadísticos y métodos cinéticos basados en ecuaciones detalladas de balance.

En los métodos estadísticos se representa el crecimiento de las cadenas del polímero como un proceso de selección de monómeros en la mezcla de reacción, de acuerdo con alguna distribución estadística. El éxito de este método depende de una adecuada y correcta correspondencia entre el proceso de polimerización y el proceso estocástico postulado. Se requiere una gran habilidad intuitiva, un buen entendimiento de los fenómenos que ocurren en el sistema de reacción y una sólida formación en con-

### Modelado físico en la mesoescala

En esta escala son importantes la transferencia de calor y masa interfaciales, el equilibrio interfacial, el micromezclado, la distribución de tamaños de partícula (DTP) y la morfología, porque todas estas variables tienen efectos importantes en las propiedades finales de los productos terminados. El artículo de Kiparissides (1996) describe los avances en este nivel de modelado.

### Modelado de reactores en la macroescala

En el nivel macro es importante desarrollar modelos que describan los efec-



Sin título. Herminia Grootenboer, 1994. Cerámica de alta temperatura.



Sin título. Herminia Grootenboer, 2001. Cerámica de alta temperatura.

tos de macromezclado en el reactor, los balances globales de masa y energía, los balances de poblaciones de partículas en sistemas dispersos, la transferencia de calor y masa desde el reactor, así como la dinámica y control del reactor.

Las propiedades moleculares del polímero (por ejemplo, distribución de pesos moleculares, distribución de composición de copolímero, distribución de densidad de ramificación) producido en reactores de polimerización continuos dependerán tanto del mezclado macroscópico de diferentes elementos de volumen (distribución de tiempos de residencia) como del mezclado a nivel mo-

Reacciones comunes (FRP convencional)	
Descripción	Reacción
Iniciación térmica	$M + M \xrightarrow{k_{dim}} D$ $D + M \xrightarrow{k_{thi}} D\bullet + M$
Primera propagación	$R\bullet + M \xrightarrow{k_i} RM_1\bullet$ $M\bullet + M \xrightarrow{k_i} MM_1\bullet$ $D\bullet + M \xrightarrow{k_i} DM_1\bullet$
Propagación	$RM_s + M \xrightarrow{k_p} RM_{s+1}\bullet$
Transferencia al monómero	$RM_s + M \xrightarrow{k_{fm}} RD_{s+1} + M\bullet$
Terminación por desproporción	$RM_s + M_n\bullet \xrightarrow{k_{fn}} RD_s + RD_n$
Terminación por combinación	$RM_s + RM_n\bullet \xrightarrow{k_{tc}} RD_{s+n} R$

Figura 2. Reacciones presentes en polimerización convencional por radicales libres.

lecular microscópico (el estado de agregación de fluido). En Kiparissides (1996) se reportan avances significativos en el modelado de fenómenos en esta escala macroscópica.

Pasado y presente en aplicaciones de PRE

Los problemas clásicos de ingeniería en reacciones de polimerización incluían el desarrollo de modelos cinéticos y el cálculo de distribuciones de pesos moleculares para reacciones simples (homopolimerizaciones lineales), el modelado de efectos difusionales en estas reacciones, la medición de la cinética de reacción, la simulación de procesos de polimerización en tanques agitados para mecanismos por radicales libres y la policondensación; en una etapa posterior, las aplicaciones incluyeron la extensión de estas actividades al caso de copolimerización, considerando dos o más monómeros. Las polimerizaciones en fase dispersa (emulsión, suspensión, dispersión), el procesamiento reactivo y el modelado de entrecruzamiento, entre otros, fueron el foco de atención en los años ochenta. En los primeros años de la década de los noventa hubo una revolución tecnológica con el desarrollo de catalizadores solubles para producción de poliolefinas (cambio que no se ha dado en México). Durante la segunda mitad

de los noventa y los primeros años del siglo XXI ha aumentado la importancia del desarrollo de tecnologías de polimerización radicalica “viviente”, para producir materiales con estructura controlada a precios bajos. La tecnología de polimerización en fluidos supercríticos se ha vuelto relevante como un área novedosa desde el punto de vista de la ingeniería en polimerización. Cada vez es más importante abordar el diseño del producto, más que el diseño de procesos —que actualmente está mucho mejor entendido— e incursionar en aplicaciones novedosas, a la par de los químicos poliméricos, pero con la formación y las herramientas del ingeniero químico. Para trascender en el área de polímeros, tanto en el ámbito de la investigación como del desarrollo tecnológico y comercial, es imperativo trabajar en equipo, en un entorno multidisciplinario y con la mente abierta al cambio y a los nuevos desafíos del futuro.

Caso de estudio: polimerización radicalica controlada en dióxido de carbono en condiciones supercríticas

Las aplicaciones modernas de materiales poliméricos requieren cada vez más de un alto grado de control estructural de las moléculas (tamaño de cadena, composición, grado y densidad de ramifica-

ción, tamaños de bloques, tamaños y distribución de injertos, grado y densidad de entrecruzamiento, distribución de secuencias de cadena, tamaño y número de ramas en polímeros en estrella, etc.). La ruta comercial más importante en la actualidad para producir polímeros con estructura controlada es la polimerización aniónica, en la que se eliminan las reacciones de terminación y transferencia, pero la sensibilidad a las impurezas hace de éste un proceso caro. Por otro lado, la polimerización por radicales libres es un método relativamente insensible a las impurezas, muy versátil en cuanto al tipo de monómeros que pueden polimerizarse y, en general, un proceso barato y sencillo de operar comparado con la polimerización aniónica; sin embargo, el grado de control estructural que se obtiene con la polimerización por radicales libres es muy pobre.

La necesidad de contar con un proceso económico e insensible a las impurezas, pero que al mismo tiempo proporcione un nivel adecuado de control de la microestructura de las moléculas de polímero, promovió el desarrollo de investigaciones cuyos principales frutos han derivado en lo que se conoce como polimerización radicalica “viviente”/



Humo. Herminia Grootenboer, 1997. Cerámica de alta temperatura.

Reacciones propias de CRP		
Descripción	RAFT	NMRP
Iniciación química	$I \xrightarrow{k_d} 2R_{in}\bullet$	$I \xrightarrow{k_d} 2R_{in}\bullet$
Otras reacciones con controlador		$N_{OE} \xrightleftharpoons[k_{d_2}]{k_{a_2}} R_{noe}\bullet + \bullet ON_x$
Radicales poliméricos con controlador	$RM_n\bullet + AB \xrightleftharpoons[k_{-a}]{k_a} RM_nAB \xrightleftharpoons[k_{-b}]{k_b} RM_nA + B\bullet$	$RM_n\bullet + \bullet ON_x \xrightleftharpoons[k_a]{k_d} RM_nO_{NX}$
Equilibrio polímero vivo/polímero durmiente	$RM_n\bullet + RM_mA \xrightleftharpoons[k_{-a}]{k_a} RM_n\bullet ARM_m \xrightleftharpoons[k_a]{k_{-a}} RM_m\bullet + RM_nA$	$RM_n\bullet + RM_mO_{NX} \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} RM_m\bullet + RM_nO_{NX}$
Otras reacciones con moléculas de polímero	$RM_p \bullet ARM_q + RM_r\bullet \xrightarrow{k_{tir}} RM_p (A) \begin{smallmatrix} RM_q \\ RM_r \end{smallmatrix}$	

Figura 3. Reacciones específicas para los procesos RAFT y NMRP de CRP.

controlada, o CRP por sus siglas en inglés. La Figura 2 muestra las reacciones de un proceso convencional de polimerización por radicales libres. En la Figura 3 se ilustran las reacciones específicas para los procesos controlados tipo polimerización radicalica por transferencia de adición–fragmentación reversible (RAFT, por sus siglas en inglés) y polimerización radicalica controlada mediada con nitróxidos (NMRP, por sus siglas en inglés), que son dos de las cuatro tecnologías más importantes en CRP. Además, NMRP y RAFT pueden considerarse como las tecnologías más cercanas al nivel de producción comercial. En dichas figuras, I representa una molécula de iniciador, M una molécula de monómero, D una molécula de dímero,  $R_{in}\bullet$  un radical libre primario,  $RM_r\bullet$  un radical libre polimérico de tamaño r,  $RD_r$  o  $RD_rR$  una molécula de polímero inactivo o muerto, AB una molécula de agente de transferencia de cadena tipo RAFT,  $NO_x\bullet$  un radical estable tipo nitróxido y Noe un compuesto tipo nitroxietér o alcoxiamina. Los otros dos procesos de CRP más importantes son la polimerización radicalica controlada por

transferencia de átomos (ATRP) y la polimerización radicalica usando compuestos que funcionan simultáneamente como iniciador, agente de transferencia y terminador de cadenas (Iniferter). El libro editado por Matyjaszewski y Davis (2002) proporciona una visión global del estado del arte actual en CRP.

Por otro lado, la necesidad de usar disolventes menos dañinos para el ambiente y la ventaja de reducir costos de remoción de disolventes en el polímero terminado han hecho del dióxido de carbono a condiciones supercríticas (sc-CO<sub>2</sub>) un disolvente muy interesante para procesos de polimerización.



Mar. Herminia Grootenboer, 2001. Cerámica de alta temperatura.



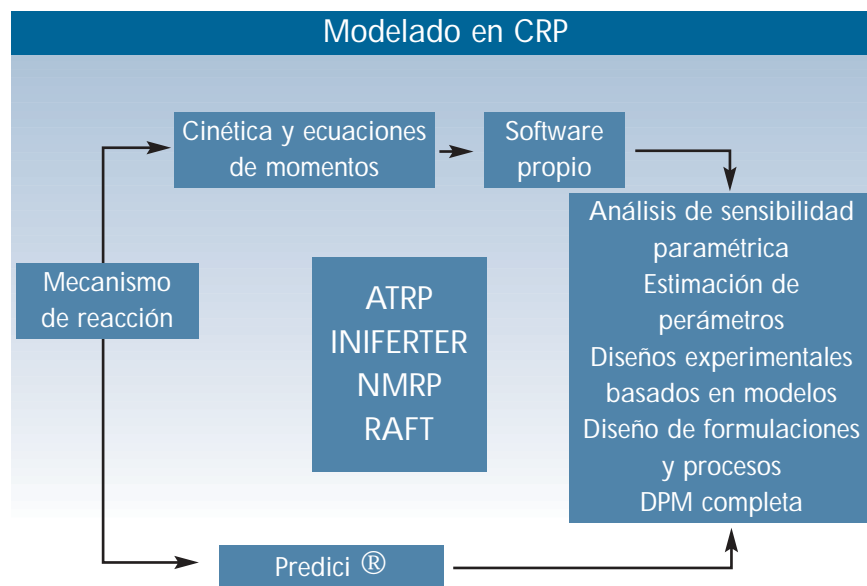


Figura 4. Estrategia de modelado para el caso de CRP.

Además, el dióxido de carbono a condiciones supercríticas ofrece un medio de reacción inusual debido a sus propiedades, que combinan las de un líquido—densidad cercana a la de un disolvente convencional—y las bajas difusividades propias de un gas. Con sólo manipular la presión del sistema puede cambiarse el comportamiento del sistema de

reacción. Kendall y sus colaboradores (1999) presentaron un artículo de revisión muy completo sobre el estado del

## Actualmente trabajamos en el desarrollo de programas de simulación.

arte en procesos de polimerización en dióxido de carbono a condiciones supercríticas.

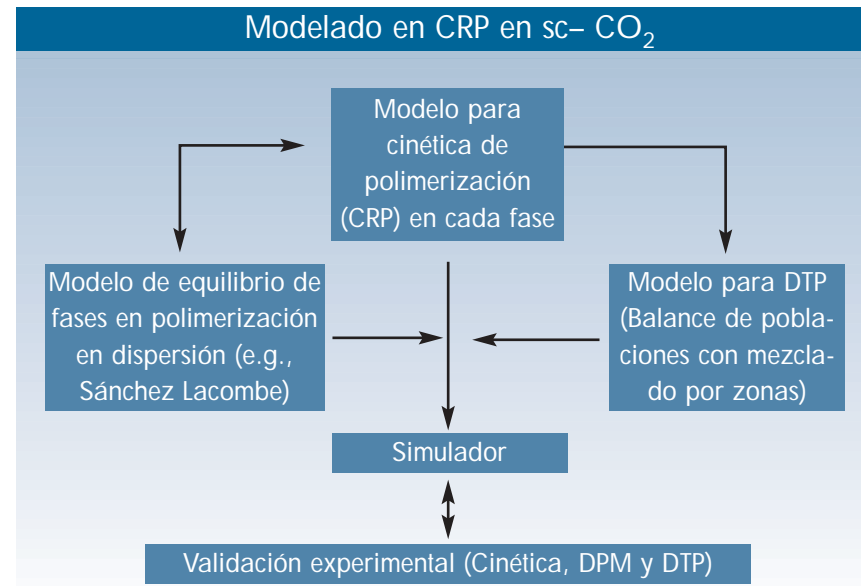
Ahora bien, la idea de producir polímeros con estructura controlada con tecnología de radicales libres, usando un disolvente que ofrezca ventajas ambientales y de proceso, resulta sumamente atractiva. De hecho, los grupos de Matyjaszewski y DeSimone, líderes en las áreas de polimerización radical controlada y polimerización en dióxido de carbono a condiciones supercríticas, respectivamente, unieron esfuerzos y ya han reportado la polimerización de metacrilatos fluorinados con tecnología ATRP, en dióxido de carbono a condiciones supercríticas (Xia *et al.*, 1999).

Tanto las áreas de CRP como la polimerización en  $sc\text{-CO}_2$  tienen actualmente un desarrollo muy importante. No obstante, la mayor parte del esfuer-

zo se ha concentrado en desarrollar y evaluar los controladores, en el caso de CRP, y en la prueba de distintas químicas de polimerización en  $sc\text{-CO}_2$ , en el otro caso. Son muy pocos los estudios de modelado matemático, pero la necesidad de tener esos estudios es cada vez mayor, para la optimización de productos, formulaciones y procesos, y para resolver muchos de los retos tecnológicos que aún impiden que estas tecnologías alcancen el nivel de producción comercial. Las conclusiones del trabajo de Cunningham y Hutchinson (2002) demuestran que el estudio sistemático con enfoque de ingeniería en reacciones de polimerización de CRP y polimerización en  $sc\text{-CO}_2$  es incipiente, aunque los principales grupos del ramo ya están abordando el estudio con un enfoque ingenieril de estos nuevos procesos de polimerización.

El grupo de trabajo del autor de esta contribución realiza un proyecto de investigación sobre modelado matemático

de cinética, distribución de pesos moleculares y otros parámetros estructurales en copolimerización no lineal, con los cuatro procesos de CRP, y modelado de homo y copolimerizaciones por radicales libres en  $sc\text{-CO}_2$ . En el caso de homopolimerización convencional por radicales libres en  $sc\text{-CO}_2$ , el único modelo existente en la literatura es el del grupo de Kiparissides (Chatzidoukas *et al.*, 2003). En un futuro cercano se abordará el modelado matemático de homo y copolimerizaciones controladas en  $sc\text{-CO}_2$ . Este esfuerzo de modelado ha generado herramientas computacionales (programas de simulación) que permiten, entre otras cosas, estudiar el efecto de distintos parámetros cinéticos, variables de operación y formulación en la rapidez de polimerización, distribución de pesos moleculares y densidad de ramificación y entrecruzamiento, en

Figura 5. Estrategia para el estudio de CRP en  $sc\text{-CO}_2$ .

el caso de polimerización no-lineal. También son útiles para la estimación de parámetros cinéticos, para el diseño y optimización de formulaciones y condiciones de operación, así como para guiar estudios experimentales que proporcionen el máximo de información con el mínimo de trabajo experimental.

La Figura 4 ilustra la estrategia seleccionada en el caso de CRP, la cual contempla realizar las actividades descritas con un simulador comercial (Predici®, de CiT Alemania) y, al mismo tiempo, desarrollar programas de simulación y obtener, en el futuro, un simulador propio. El uso del simulador comercial permite generar estudios básicos en forma rápida y validar algunos aspectos del simulador propio. El simulador propio tiene la ventaja de que se pueden considerar en forma más adecuada aspectos (como el modelado de entrecruzamiento y polimerización en fase dispersa) en los que el simulador comercial no es la mejor opción, además de tener control sobre los aspectos numéricos y no pagar costos prohibitivos de licencia si se quisiera usar el simulador para dar servicio externo.

En la Figura 5 se muestra un diagrama de bloques que ilustra la forma en

que se abordará el estudio del caso de CRP en  $sc\text{-CO}_2$ . Puesto que se ha desarrollado un programa de simulación para copolimerización con entrecruzamiento por radicales libres, se modificará el modelo cinético con base en un mecanismo de reacción que considere la adición de alguno de los controladores de CRP. El modelo usado abarca las escalas micro (cinética, distribución de

pesos moleculares y otros parámetros estructurales), meso (fenómenos de superficie) y macro (distribución de tamaños de partícula, DTP). Puede considerarse resolver simultáneamente todas las ecuaciones que modelan los fenómenos en las distintas escalas, con un nivel medio de detalle (por ejemplo, considerar que el mezclado en el tanque es homogéneo), o resolver bloques aislados con mayor nivel de sofisticación de la escala en estudio (por ejemplo, mezclado en zonas), pero con modelos simplificados de los fenómenos de las otras escalas (por ejemplo, correlaciones empíricas para la cinética y DPM, ajustadas a partir de las simulaciones rigurosas al nivel micro). La opción seleccionada dependerá del grado de detalle que se requiera; por ejemplo, puede no ser necesario conocer las características estructurales del material producido, pero sí tener un estimado preciso del tiempo de reacción o de la DTP.

## Conclusiones

El uso de modelos matemáticos es de gran importancia en las ciencias químicas para actividades relacionadas con el diseño, síntesis y producción de materiales de bajo y alto peso molecular. En el caso de materiales poliméricos, tanto



Viento. Herminia Grootenboer, 1997. Cerámica de alta temperatura.



Mar. Herminia Grootenboer, 1994. Cerámica de alta temperatura.

el diseño del producto como el proceso son actividades en las que los modelos matemáticos desempeñan un papel muy importante. Los científicos en el área de polímeros y en las ciencias químicas en general debemos estar convencidos de

fenómenos a nivel molecular, nivel de agregados moleculares, etc., que van desde picosegundos hasta meses, y desde picómetros hasta kilómetros son la causa de la dificultad para modelar sistemas que incluyan cambios en varias es-

## Los modelos matemáticos tienen relevancia en el diseño, síntesis y producción de materiales de bajo y alto peso molecular.

que no hay disciplinas más importantes que otras y de que el trabajo "teórico" y el "experimental" son complementarios. Mantener posiciones de desprecio por actividades diferentes de las nuestras sólo logrará que prevalezca el nivel de subdesarrollo y atraso tecnológico que lamentablemente aún caracteriza a nuestro país.

El modelado de fenómenos químicos, desde la escala de tamaño atómica hasta la de grandes complejos petroquímicos, representa un gran reto en el cual hay avances muy importantes. Las grandes diferencias en escala de tiempo y longitud entre los fenómenos a nivel atómico o subatómico, pasando por los

calas de tiempo y longitud. Los grandes avances en el desarrollo de equipos y estrategias de cómputo, la cada vez mayor relación interdisciplinaria en el trabajo de investigación, el uso de modelos simplificados de escalas menores cuando se estudian fenómenos de escalas mayores, entre otros factores, han permitido obtener avances relevantes en esa dirección.

Algunas tecnologías emergentes en el área de polimerización, como los casos de polimerización radicalica controlada (CRP) y polimerización en fluidos supercríticos, han adquirido un grado de madurez elevado en lo que respecta a la química de estos procesos. El éxito

comercial de estas nuevas tecnologías requiere resolver problemas con enfoque ingenieril, tales como reducción de tiempos de reacción, optimización de formulaciones y de condiciones de operación, diseño de políticas de operación más eficientes, etc., para cuya solución el desarrollo y uso de modelos matemáticos eficientes es un ingrediente muy importante.

### Nota y bibliografía

<sup>1</sup> Esta sección está basada, con permiso de la casa editorial, en algunos segmentos del escrito *Beyond the Molecular Frontier: Challenges for Chemistry and Chemical Engineering*.

<sup>1</sup> R. Breslow y M.V. Tirrell, *Beyond the Molecular Frontier: Challenges for Chemistry and Chemical Engineering*, The National Academies Press, Washington, D.C., 2003.

<sup>2</sup> C. Chatzidoukas, P. Pladis y C. Kiparissides, "Mathematical Modeling of Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42** (2003) 743-751.

<sup>3</sup> M. Cunningham y R. Hutchinson, "Industrial Applications and Processes", en *Handbook of Radical Polymerization*, K. Matyjaszewski y T.P. Davis (comps.), Wiley-Interscience, Nueva York, 2002.

<sup>4</sup> J.L. Kendall, D.A. Canelas, J.L. Young y J.M. DeSimone, "Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide", *Chem. Rev.*, **99** (1999) 543-563.

<sup>5</sup> C. Kiparissides, "Polymerization Reactor Modeling: A Review of Recent Developments and Future Directions", *Chem. Eng. Sci.*, **51** (1996) 1637-1659.

<sup>6</sup> A. Penlidis, "Polymer Reaction Engineering: From Reaction Kinetics to Polymer Reactor Control", *Can. J. Chem. Eng.*, **72** (1994) 385-391.

<sup>7</sup> J. Xia, T. Johnson, S.G. Gaynor, K. Matyjaszewski y J.M. DeSimone, "Atom Transfer Radical Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide", *Macromolecules*, **32** (1999) 4802-4805.

\*[vivaldo@servidor.unam.mx](mailto:vivaldo@servidor.unam.mx)



Mar. Herminia Grootenboer, 2001. Cerámica de alta temperatura, (detalle).

# Las zeolitas naturales de Campania: un recurso de interés ambiental

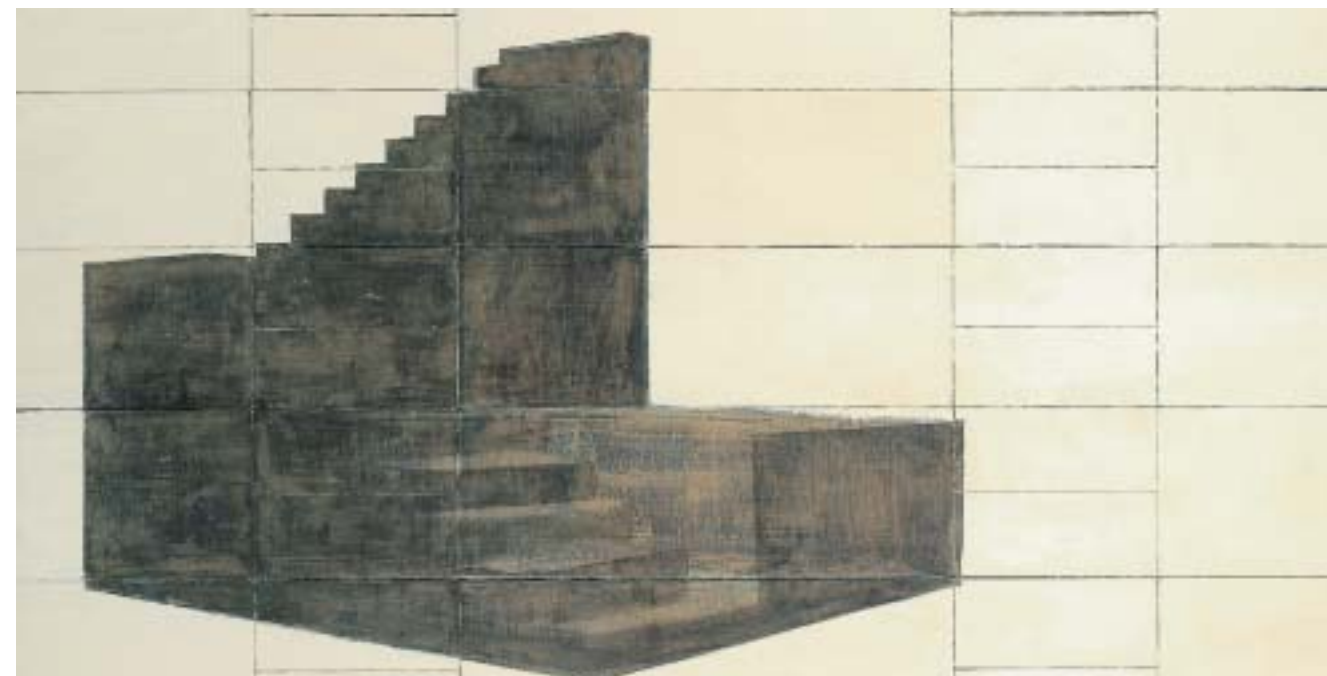
Carmine Colella,\* Facoltà d'Ingegneria dell'Università Federico II di Napoli, Nápoles, Italia.

## Estructura y propiedades de las zeolitas

Las zeolitas son compuestos que se clasifican químicamente como aluminosilicatos hidratados de metales alcalinos (como el sodio y el potasio) o alcalinotérreos (como el calcio). La particularidad de estos compuestos es su estructura poco compacta, atravesada por canales de dimensión molecular que se intersectan con frecuencia y forman amplias cavidades; por esa razón pertenecen a la clase de los "materiales microporosos" (Figuras 1 y 2). Para tener una idea de esta estructura imaginemos una esponja en la que la porosidad apareciera en un nivel de dimensiones mucho menores, muy por debajo de la capacidad de observación del más moderno microscopio electrónico, y en la que el andamiaje no fuese blando como el de la esponja sino rígido y cuyos poros no fuesen de tamaños variables si-

no que tuviesen diámetros de dimensiones fijas del orden de algunas décimas de nanómetro ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ). El espacio disponible dentro de una zeolita, que en algunos casos puede superar 50 por ciento del volumen del material, está generalmente lleno de moléculas de agua. La superficie global expuesta correspondiente a todas las microcavidades alcanza frecuentemente la respetable cifra de  $700-800 \text{ m}^2/\text{g}$ ; hay que decir que en un gramo de polvo de zeolita (que ocupa un volumen de cerca de medio  $\text{cm}^3$ ) ¡cabén cómodamente de siete a ocho departamentos de tamaño promedio! Es precisamente esta estructura particular lo que determina las propiedades de las zeolitas. Dichas propiedades son tres tal y como se expone a continuación.

Primera: si se calienta una zeolita, pierde el agua de consti-



Escalera en escalera sobre escalera. Pedro Escapa, 2004. Óleo sobre madera (100.5 x 172 cm), cinco paneles.





Figura 1. Estructura de la filipsita.

tución y libera los amplios volúmenes y la superficie internos. Diversas moléculas pueden entonces ocupar estos espacios, siempre y cuando sean de tal tamaño que logren entrar en los poros del material. El proceso, que se denomina adsorción, tiene cierta analogía con la absorción de un líquido por una esponja seca, sólo que en el caso de las zeolitas, las moléculas, que tienen normalmente dimensiones del orden de décimas de nanómetro, se seleccionan según su tamaño, por lo que algunas de ellas (las más pequeñas) entran y quedan retenidas en la estructura, otras (las de mayor tamaño) quedan excluidas. Esta propiedad se denomina “de tamiz molecular” y se utiliza frecuentemente en la industria para separar mezclas de gases.

Segunda propiedad: dentro de los canales de las zeolitas están presentes, además del agua, cationes, es decir partículas cargadas positivamente, que están débilmente enlazadas a la estructura (son esencialmente el sodio, el potasio y/o el calcio ya mencionados). Si la zeolita se pone en contacto con una solución que contenga cationes diferentes de los que formaban parte de su estructura, se lleva a cabo un fenómeno de intercambio denominado “intercambio catiónico”, según el cual algunos de los cationes presentes en la zeolita pasan a la solución y se sustituyen por otros que, procedentes de la solución, se incorporan a la zeolita. Tal propiedad se aprovecha normalmente para suavizar el agua, es decir para reducir su contenido de

calcio y de magnesio cuya presencia en muchos casos puede ser deletérea. Por ejemplo, las zeolitas contenidas en los detergentes de uso común en las lavadoras tienen como propósito suavizar el agua usada durante el lavado y hacer que la acción del detergente sea más eficaz.

Tercera: las grandes superficies presentes dentro de las zeolitas y ciertas particularidades químicas han hecho de estos materiales microporosos los más poderosos “catalizadores heterogéneos” actualmente disponibles. Un catalizador es un compuesto que vuelve más fácil y rápido el desarrollo de una reacción química logrando, a menudo, operar a una temperatura más baja que la que sería normalmente necesaria. Esta propiedad se emplea especialmente en petroquímica. Gran parte de los carburantes que empleamos en nuestros automóviles se produce aprovechando las ventajas que el uso de catalizadores zeolíticos procura para transformar algunas “fracciones pesadas” durante el proceso de destilación del petróleo.

### Las zeolitas naturales y su utilización

A la fecha se conocen cerca de doscientos tipos diferentes de zeolitas, en su mayor parte obtenidas por síntesis, con características químicas y estructurales diferentes; de éstas sólo una veintena han encontrado aplicaciones relevantes. Un amplio grupo de tipos zeolíticos (cerca de sesenta) se halla en la naturaleza. El primer tipo zeolítico del que se tiene noticia es una zeolita natural descubierta en el norte de Europa en 1756; su descubridor, el mineralogista sueco Axel F. Cronstedt, fue quien acuñó la palabra “zeolita”, que en griego significa “piedra que hierve”, en evidente alusión al hecho de que un polvo de zeolita, si se trata térmicamente, parece ponerse en ebullición debido al vapor que se desprende de la fase sólida de manera un tanto turbulenta.

Entre las zeolitas naturales resultan de particular interés, por su gran difusión y por lo tanto por su disponibilidad, las que constituyen los componentes fundamentales de los depósitos

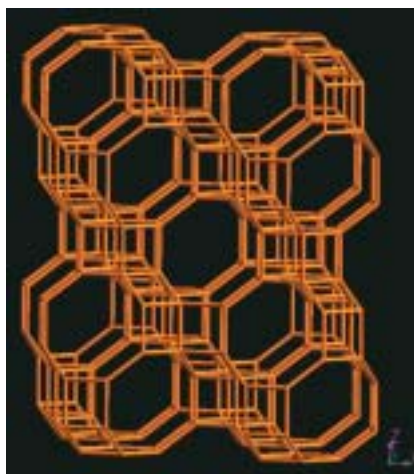


Figura 2. Estructura de la chabasita.

tufáceos. Tales formaciones, presentes en todos los continentes, son el resultado de transformaciones químicas y físicas de productos volcánicos acumulados durante el curso de devastadoras erupciones volcánicas en la época prehistórica (tales materiales son los que comúnmente se designan como puzolanas). Son ejemplo de ello los tufos de la región de Campania y de otras regiones italianas (Lazio, Umbria, Toscana, Basilicata) (Figura 3), tufos muy notables aunque no fuese más que por su histórico uso como cantera en la industria de la construcción (Figuras 4 y 5). Las zeolitas presentes en los más grandes yacimientos de tufo de Campania, o sea el tufo *giallo napoletano*<sup>1</sup> (TGN, difundido en los Campi Flegrei) y la *ignimbrita campana*<sup>2</sup> (IC, que se encuentra especialmente en la planicie de Campania) (Figura 6), son la filipsita y la chabasita (Figuras 1 y 2), con prevalencia de la primera en el TGN y de la segunda en la IC. Estos tipos de zeolita no son los más difundidos entre las zeolitas naturales, pues en los yacimientos ubicados en otros países la zeolita más común es la clinoptilolita.

Desde hace algunos decenios, investigaciones conducidas por el grupo coordinado por el autor de este artículo sobre las propiedades fisicoquímicas y sobre las posibles utilizaciones de los tufos de Campania han revelado, por un lado, el papel que tales materiales han tenido desde tiempos remotos al favore-



Figura 3. Extracción de tufo zeolítico de una cantera para obtener bloques. En el centro puede verse el corte que se forma al sacar los bloques.

cer el establecimiento de centros urbanos en la región y, por otro, el notable potencial del uso de los tufos zeolíticos en múltiples aplicaciones, sobre todo de carácter ambiental. A continuación se reportan las utilizaciones más relevantes o los sectores en los que se avizoran posibilidades significativas de uso, tomando en cuenta, desde luego, lo que se ha llevado a cabo en otros países.

### Potencial de uso de las zeolitas

Utilizaciones de carácter ambiental. Como se señaló en el párrafo concerniente a la estructura y las propiedades, las zeolitas son excelentes intercambiadores de iones. Una aplicación de lo más natural es, por lo tanto, emplearlas para retener los cationes contaminantes de las aguas de desecho industrial o de los reflujos urbanos, antes de que éstos se incorporen a los drenajes. Se ha demostrado que esto es posible en numerosos casos. Existen, de hecho, usos consolidados de las zeolitas en este sector en muchos países, especialmente en Estados Unidos. Las zeolitas presentes en los tufos de Campania se han mostrado selectivas hacia cationes como el amonio y varios metales pesados como el plomo, el cobre y el cinc, entre otros, por lo que se vislumbran perspectivas interesantes de uso en este sector.

Utilización en los sectores agrícola y zootécnico. Los tufos zeolíticos son remediadores del suelo agrícola. En efecto, mediante mecanismos en los que

intervienen las propiedades de intercambio iónico y de adsorción, los tufos zeolíticos, además de contribuir a la fertilización del suelo —ya que están enriquecidos con potasio—, mejoran la dinámica de transferencia de los nutrientes (especies catiónicas esenciales para el desarrollo de la planta) y disminuyen la capacidad del suelo para retener elementos y sustancias nocivos, al sustraerlos del ciclo. Es éste un uso frecuente de las zeolitas naturales, aunque no siempre está respaldado por una investigación básica sólida. Las perspectivas son también muy interesantes en el

sector de la recuperación de áreas degradadas y desertificadas así como en la descontaminación de suelos contaminados (por ejemplo, por descargas abusivas o ilegales de productos contaminantes).

Asimismo, es de interés el uso de los tufos en la disminución del mal olor en ambientes como los establos, ya que retienen del entorno, por adsorción, el amoníaco y los compuestos amoniacales. Además, es relevante su utilización como integrantes de la fórmula alimenticia animal: a través de mecanismos no del todo esclarecidos, pero que implican la propiedad de intercambio iónico y de



Figura 4. Un ejemplo del uso de los tufos zeolíticos para la construcción de edificios. El Castel dell'Ovo, en Nápoles, fue edificado en el siglo XII con tufo amarillo napolitano.



Figura 5. Basílica de Santa Clara, construida en el siglo XIV en el centro de Nápoles con tufo amarillo napolitano.

adsorción, se consiguen notables ventajas tanto en la velocidad de crecimiento de los animales como en la reducción de los decesos y la incidencia de la mortandad. Éste es, por ahora, el uso más frecuente de los tufos de Campania.

Utilizaciones industriales. La estructura poco compacta de las zeolitas y su gran superficie interna hacen de ellas materiales bastante reactivos. De parti-

chos países los materiales tufáceos se usan como aditivos de los cementos normales para obtener lo que se conoce como cementos puzolánicos. Esta práctica no se sigue en Italia debido a la gran disponibilidad de otros materiales puzolánicos, pero sin duda los tufos zeolíticos son un recurso que seguramente dará frutos en este importante sector industrial.

## Las zeolitas tienen gran potencial de uso ambiental e industrial.

cular interés es su propensión a reaccionar con la cal para producir materiales del tipo de los que se denominan genéricamente como “cementos”. Este comportamiento es análogo al que presenta la puzolana, de la que, como ya se mencionó, derivan las zeolitas naturales; por este motivo los tufos zeolíticos se incluyen en una clase de materiales denominados de actividad puzolánica. En mu-

Por último, hay que mencionar una utilización de interés tanto industrial como general: los tufos zeolíticos son importantes desecantes. De hecho, una vez que se les ha extraído el agua de constitución, se vuelven eficaces deshidratantes, pues tienden a recobrarla del vapor de agua del ambiente en el que se encuentran. Las aplicaciones son numerosas: cada vez que hagan falta am-

bientes absolutamente secos —embalajes para aparatos, marcos de cámaras de vidrio, etcétera— o cuando se quiera deshidratar eficazmente mercancías húmedas por naturaleza, como los productos alimenticios.

### Notas y bibliografía

<sup>1</sup> Tufo *giallo napoletano*: tufo amarillo napolitano (nota del traductor).

<sup>2</sup> *Ignimbrita campana*: ignimbrita de la región de Campania (nota del traductor).

R. Aiello y C. Colella, “Materiali microporosi e zeoliti”, en *Manuale dei Materiali per l'Ingegneria*, a cargo de AIMAT, Cap. XII, Mc Graw Hill Libri Italia, Milán, 1996, 629-659.

C. Colella, “Ion exchange equilibria in zeolite minerals”, *Mineralium Deposita*, **31** (1996) 554-562.

C. Colella, “Environmental applications of natural zeolitic materials based on their ion exchange properties”, en *Natural Microporous Materials in the Environmental Technology*, P. Misaelides, F. Macasek, T.J. Pinnavaia y C. Colella (comps.), NATO Science Series E 362 (Applied Sciences), Kluwer A.P., Dordrecht, 1999, 207-224.

C. Colella, “Natural zeolites in environmentally friendly processes and applications”, en *Porous Materials in Environmental Friendly Processes*, I. Kiricsi, G. Pál-Borbély, J.B. Nagy y H.G. Karge (comps.), *Studies in Surface Science and Catalysis* 125, Elsevier, Amsterdam, 1999, 641-655.

C. Colella, M. de'Gennaro y R. Aiello, “Use of zeolitic tuff in the building industry”, en *Natural Zeolites: Mineralogy, Occurrence, Properties, Applications*, D.L. Bish y D.W. Ming (comps.), *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, Mineralogical Society of America, Vol. 45, Washington, D.C., 2001, p. 551-587.

C. Colella, “Application of natural zeolites”, en *Handbook of Porous Solids*, F. Schüth, K.S.W. Sing y J. Weitkamp (comps.), Wiley-VCH, Weinheim, Alemania, 2002, Vol. 2, 1156-1189.

\*E-mail: carmine.coella@unina.it

Traducción: Pedro Bosch.

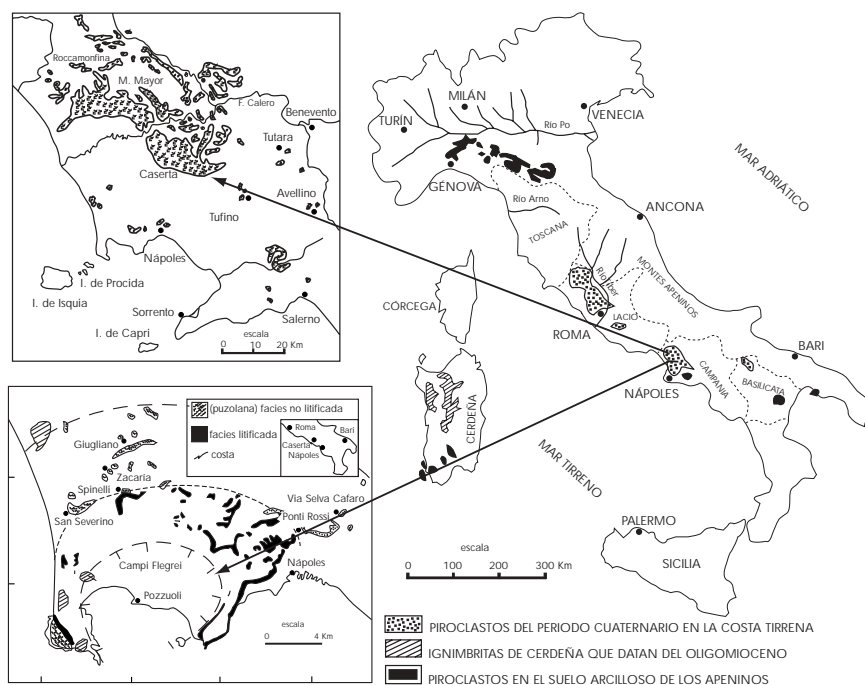


Figura 6. El mapa muestra la localización de Campania en la península itálica y también la ubicación de otras formaciones tufáceas en otros distritos de origen volcánico.