

# Revista cubana de Física

Vol. 25, No. 2B, 2008

Sociedad Cubana de Física  
Facultad de Física, Universidad de La Habana



La Revista Cubana de Física (*RCF*), publica artículos originales de investigación, revisión y divulgación en el campo de la Física.

**Editor**

María Sánchez Colina  
Facultad de Física,  
Universidad de la Habana 10400  
San Lázaro y L, Vedado  
Ciudad de la Habana. Cuba  
maruchy@fisica.uh.cu

**Editores asociados**

Víctor Fajer Ávila  
Ernesto Altshuler  
Augusto González  
Oscar Díaz Rizo  
Roberto Mulet  
Arnaldo González

**Edición WEB**

Arnaldo González  
arnaldo@fisica.uh.cu



## Instrucciones a los autores

1. Los manuscritos enviados a la RCF son contribuciones originales que no están bajo la consideración de otra revista. La revista publica artículos de tres categorías (a) de revisión, conciliados previamente con el Consejo Editorial, con una extensión máxima de 10 páginas; (b) de investigación, con un máximo de 6 páginas; (c) de divulgación, con extensión no mayor de 6 páginas. Se aceptan artículos en español e inglés.
2. El manuscrito deberá ajustarse a las instrucciones y formato de la plantilla que se proporciona, a descargar del sitio [www.fisica.uh.cu/biblioteca/revcubfi/index.htm](http://www.fisica.uh.cu/biblioteca/revcubfi/index.htm), usando cualquier versión de Microsoft Office Word. No se aceptan otros formatos. También es posible solicitar el envío de la plantilla por correo electrónico al editor correspondiente.
3. Hay una plantilla para artículos/revisiones y otro para divulgación. Las instrucciones en el cuerpo de la plantilla **se deben leer detenidamente** para evitar retrasos posteriores. *Los manuscritos que no se ajusten a las especificaciones de la plantilla serán devueltos sin iniciar proceso.*
4. El procedimiento de arbitraje consta de un sólo paso. El Comité Editorial, oído el criterio de los árbitros, aceptará o rechazará el artículo de forma definitiva. En caso de aceptación, y de acuerdo al arbitraje, el artículo podrá ser remitido al autor para correcciones.
5. Enviar el manuscrito por correo electrónico a [rcf@fisica.uh.cu](mailto:rcf@fisica.uh.cu). Las figuras en formato .jpg ó .gif, ancho no mayor de 8.0 cm (instrucciones en la plantilla). Posibles excepciones en el tamaño a conciliar con el Consejo Editorial.

*Correo ordinario:*

Editor Revista Cubana de Física  
Facultad de Física  
Universidad de la Habana  
San Lázaro y L, La Habana 10400  
Cuba.

|   |     |
|---|-----|
| <b>Lo cierto y lo falso en el tratamiento magnético del agua y los combustibles</b><br>A. González Arias  | 101 |
| <b>Propiedades electrónicas de la hoja de grafeno vs. hoja de nitruro de boro: una investigación por simulación</b><br>E. Chigo Anota y A. Juárez Rodríguez                           | 106 |
| <b>Teoría cuántica de campos escalares masivos en el espacio-tiempo de una cuerda negra</b><br>Owen Pavel Fernández Piedra  | 111 |
| <b>Síntesis y caracterización de nanopartículas magnéticas basadas en la <math>MnFe_2O_4</math> tipo espinela</b><br>A. Alvarez-Paneque , S. Díaz, P. Santiago-Jacinto , y E. Reguera | 117 |
| <b>Evaluación del estado de hidratación en pacientes de hemodiálisis mediante espectroscopia de impedancias</b><br>A. Peláiz Barranco, E. Barranco Hernández, Y. Febles Muñoz.        | 123 |
| <b>Estudio de hueso trabecular mediante espectrometría infrarroja</b><br>M. Rada, F. Rodríguez, J. Soto, L. Buelta, O. Díaz Arado, O. Díaz Rizo                                       | 128 |
| <b>Instalación semiautomática para medir el lazo de histéresis en materiales ferroeléctricos</b><br>D. Rivero, J. Portelles, J.I. Benavides, M. Hernández, F. J. Quiles , M. Díaz.    | 133 |
| <b>Estudio de la distribución de nanocristales de Ag en clinoptilolita natural</b><br>B. Concepción-Rosabal, A. Pentón-Madrigal, E. Estévez-Rams, N. Bogdanchikova, M. Avalos-Borja   | 136 |
| <b>Microfluidos: ¿cuánto hay de nuevo?</b><br>D. Fernández Rivas  | 141 |

*RCF*

# REVISTA CUBANA DE FÍSICA

---

UNIVERSIDAD DE LA HABANA

Publicación de dos números al año



## ACEPTAMOS CANJE EN GENERAL

Dirija la correspondencia a:  
**UNIVERSIDAD DE LA HABANA**  
Dirección de Información Científico Técnica  
Departamento de Selección y Adquisición  
Sección de Selección y Canje  
San Lázaro y L, Vedado  
Ciudad de La Habana 10400, Cuba

*RCF*

## Lo cierto y lo falso en el tratamiento magnético del agua y los combustibles

A. González Arias

Dpto. Física Aplicada, Facultad de Física, Universidad de La Habana, Cuba; arnaldo@fisica.uh.cu

Recibido el 11/08/2008. Aprobado en versión final el 15/11/08.

**Sumario.** El tratamiento magnético del agua reduce la formación de costras de carbonato de calcio en calderas y tuberías. Factores importantes a tomar en cuenta son la intensidad y distribución de los elementos magnéticos, la velocidad del agua y el material con que está hecha la tubería. Sin embargo, a veces el procedimiento ha sido designado como 'pseudociencia', quizás porque junto a los reportes fundamentados también aparecen a menudo reportes ficticios. Una revisión de artículos recientes ilustra la validez del procedimiento cuando se aplica para reducir las costras. Se comentan algunos reportes sobre otros tratamientos magnéticos no demostrados.

**Abstract.** Magnetic water treatment causes a decrease of calcium carbonate crusts in pipes and boilers. Main parameters to take into account are the intensity and distribution of magnetic elements, water velocity and pipe material. However, sometimes the procedure has been labeled as 'pseudoscience', maybe because together with the proved reports, fictitious ones often also appear. A review on recent papers show the validity of the procedure when applied to suppress crusts. Some reports about other non-demonstrated magnetic treatments are mentioned.

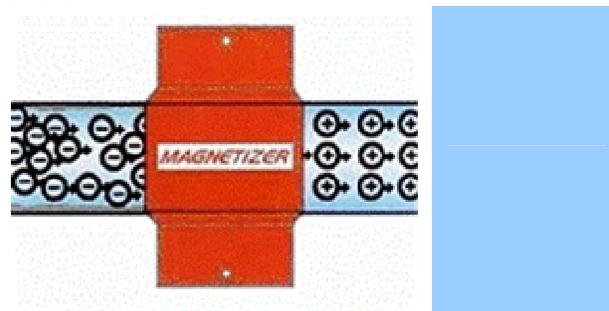
**Palabras clave.** Electromagnetic fields, 03.50.De, 41.20.-q, effects on material flow, 83.60.Np

### 1 Antecedentes

Es conocido que el tratamiento magnético del agua afecta el comportamiento físico de las incrustaciones en las calderas y tuberías, aunque a veces el procedimiento se critique como 'pseudociencia' en algunos sitios WEB escépticos. Una posible causa de las críticas es que, junto a los reportes sobre efectos demostrados, en ocasiones aparecen otros reportes sobre supuestos efectos no demostrados; se echa en el mismo saco lo ficticio junto a lo real.

Algunos de estos efectos no demostrados son el reforzamiento de la resistencia del hormigón hasta en un 50%, el incremento de la eficiencia de la flotación de minerales en procesos industriales y muy diversas aplicaciones médicas y sanitarias. El efecto de los campos magnéticos en la germinación y desarrollo de las etapas tempranas del maíz ha sido estudiado recientemente en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos

de Madrid, obteniéndose efectos detectables en la germinación.<sup>1</sup>



**Figura 1.** Según este anuncio comercial, las partículas 'negativas' del agua se vuelven 'positivas' tras el tratamiento, y se ordenan como si fueran soldados marchando al unísono.

Cuando los autores compararon los grupos tratados con los grupos de control, encontraron que un por ciento es-

tadísticamente significativo de semillas germinó antes, y las plantas alcanzaron un mayor desarrollo en las primeras etapas de crecimiento. A los 10 días de la germinación se obtuvo un mayor incremento de tamaño y peso en las semillas tratadas, resultados que coinciden con los de otros investigadores (se citan 10 referencias). Sin embargo, tales resultados no garantizan de manera alguna un posterior incremento de las cosechas, como se alega en otros sitios. El artículo no propone un mecanismo que explique los efectos observados.

Los anuncios comerciales poco escrupulosos contribuyen en gran medida a divulgar fantasías de todo tipo. En la figura 1 se muestra el esquema de un magnetizador comercial y su supuesto efecto sobre el agua. Según el esquema, las partículas ‘negativas’ –cualesquiera que sean– se vuelven ‘positivas’ tras el tratamiento magnético. Además, se ordenan como si fueran los momentos magnéticos de un sólido ferromagnético saturado, lo que resulta en un absurdo por partida doble.<sup>2</sup>

En el mencionado sitio se afirma que el tratamiento proporciona los siguientes beneficios –ninguno de ellos demostrado: reducción de la irritación de los ojos y la piel en piscinas, acción desodorizante, reducción de los costos de los tratamientos con cloro u otros agentes químicos, reducción de la tensión superficial, estabilización del pH, eliminación más efectiva de las lociones y aceites untados en la piel y una sensación más ‘sedosa’ del agua. Se cita, como último punto, el único realmente comprobado, la reducción de las costras e incrustaciones. Otros alegan que el tratamiento magnético proporciona al agua propiedades curativas o antisépticas, lo que también carece de fundamento.<sup>3</sup>

La supuesta mejora en la eficiencia de los combustibles sometidos a tratamiento magnético merece un comentario aparte, pues este argumento resurge reiteradamente cada pocos años y, aunque existen muchas patentes sobre el tema, la demostración de la efectividad del procedimiento nunca aparece. Una búsqueda efectuada en agosto de 2008 en el sitio WEB especializado [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com) encontró 40 artículos publicados de 1974 a la fecha que se relacionan de alguna manera al tratamiento magnético del agua. No surgió ninguno respecto al tratamiento magnético de combustibles. En el sitio <http://www.csicop.org/si/9801/powell.html>, se reporta una búsqueda anterior con similares resultados. Sólo aparecen resultados anecdóticos.

Por ejemplo, en un artículo publicado en 2008 en la revista *Applied Thermal Engineering*<sup>4</sup> se lee que durante la Segunda Guerra Mundial la fuerza aérea de los EE.UU. ensayó la colocación de imanes e junto a los conductos de combustible en los motores de los cazas P51 Mustang para mejorar su desempeño. Sin embargo, al buscar la fuente original, lo que aparece es la página particular de la familia Shelley, donde se pueden encontrar opiniones y reportes sin referencias sobre casi cualquier cosa.<sup>5</sup>

El método convencional para estudiar la eficiencia de un motor de de combustión interna es mediante un banco

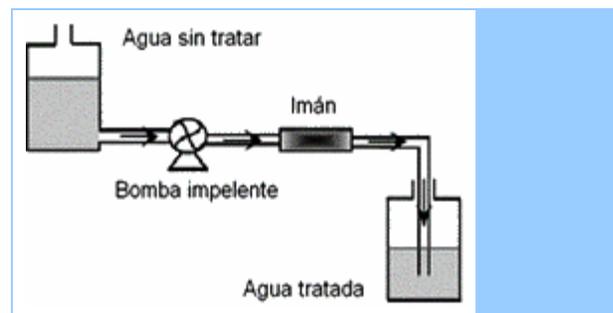
de pruebas como el de la figura 2, donde se controlan los diversos reglajes del motor, su régimen de trabajo a distintas potencias y demás variables de interés, amén del consumo de combustible. Los entusiastas de aplicar el tratamiento magnético a combustibles nunca reportan tales estudios, proponiendo en su lugar resultados donde intervienen de manera esencial factores totalmente subjetivos.<sup>6</sup>



**Figura 2.** Banco de pruebas para motores de combustión interna.<sup>7</sup>

## 2 El tratamiento magnético

La primera patente alegando el efecto del tratamiento magnético del agua sobre las costras data de 1946.<sup>8</sup> A partir de ahí han aparecido muchas otras, así como una gran cantidad de reportes de todo tipo, artículos y dispositivos comerciales. El esquema de un montaje convencional de laboratorio para aplicar tratamientos magnéticos y su posterior estudio aparece en la figura 3.



**Figura 3.** Esquema de un dispositivo de laboratorio para obtener agua tratada magnéticamente (ref. [16]).

El agua se hace pasar por una tubería a determinada velocidad a la vez que se aplica un campo magnético externo. Usualmente se estudia la dependencia del efecto en función de la velocidad del agua y la intensidad del campo aplicado, además de la influencia de otros posibles parámetros como la temperatura.

Un artículo resumen de 1996 lista más de 80 referencias con reportes que indican la reducción en la formación de costras, la aparición de costras menos tenaces, la remoción de las ya existentes y el mantenimiento de las propiedades durante horas (hasta 130) tras aplicar el tra-

tamiento. Se citan investigaciones que tanto confirman como rechazan estas conclusiones, sin llegar a un resultado concreto. Los mecanismos propuestos para explicar estos efectos comprenden a) interacciones intraionicas o intramoleculares, b) efectos causados por la fuerza de Lorentz, c) disolución de contaminantes d) efectos de interfase y e) cambios en la morfología de los cristales.<sup>9</sup> Se ha considerado incluso la posibilidad de un efecto puramente mecánico, a causa de la influencia del campo magnético al crear turbulencias en el flujo líquido.<sup>10</sup>

Una gran parte de las dudas que existían sobre el tratamiento se disiparon cuando Coey y Cass, tras examinar más de 100 muestras, reportaron en una revista especializada en magnetismo que los sedimentos de *calcita* obtenidos usualmente al evaporar el agua con iones  $\text{Ca}^{2+}$  se convertían en *aragonita* al aplicar el tratamiento. Calcita y aragonita son diferentes fases cristalinas del carbonato de calcio  $\text{CaCO}_3$ . Una ilustrativa discusión crítica acerca de las propiedades de las fases sólidas del  $\text{CaCO}_3$  y del ion  $\text{Ca}^{2+}$  en disolución ha sido publicada recientemente por Prisyazhniuk.<sup>11</sup>

Tras el tratamiento magnético, Coey y Cass almacenaban el agua durante un intervalo de tiempo  $t_i$  previo a su calentamiento en un beaker a  $80^\circ\text{C}$  para formar los sedimentos. Las fases sólidas se recolectaban posteriormente del fondo del beaker y se analizaban mediante DRX y microscopía electrónica (figura 4). La relación de fases calcita/aragonita se evaluó midiendo el área de los picos de difracción de la calcita (104) y los (111) y (102) de la aragonita.

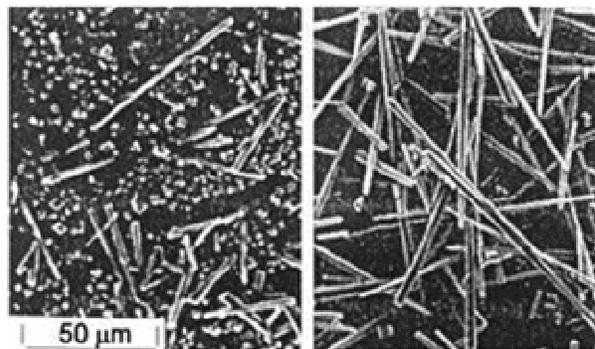
El tiempo de almacenamiento previo  $t_i$  varió de 0 a 200 horas, y la velocidad de flujo en la tubería entre 0.04 y 1.2 m/s. Se encontró un incremento notable del cociente aragonita/calcita con el tratamiento magnético, alcanzando un máximo para  $t_i \sim 40$  horas. A partir de ahí el cociente se mantuvo invariable hasta las 200 horas. No encontraron diferencias al variar la velocidad de flujo durante el tratamiento<sup>12</sup>, lo que coincide con reportes posteriores de otros autores<sup>13</sup>, aunque otros lo contradicen.<sup>14</sup>

Kobe et al. han confirmado los resultados acerca de las fases que cristalizan, reportando además la presencia de *vaterita*, una modificación cristalina metaestable que a menudo precipita primero para transformarse rápidamente a calcita.<sup>15</sup>

Gabrielli et al. midieron la concentración de iones  $\text{Ca}^{2+}$  por métodos electroquímicos a la salida de un dispositivo magnetizador, usando electrodos selectivos al  $\text{Ca}^{2+}$ . Encontraron que a velocidades tan bajas como 7.4 cm/s se observa una reducción apreciable de la concentración de iones Ca (15% en la figura 5), que alcanza un valor de 25% cuando la velocidad es de 1.8 m/s, sin que haya mayor reducción a partir de ese valor de velocidad (figura 5).<sup>16</sup>

Lo anterior indica que el tratamiento magnético activa de alguna manera la precipitación del carbonato, que queda en suspensión en el líquido y no puede contribuir a la conductividad ni cristalizar posteriormente en las pa-

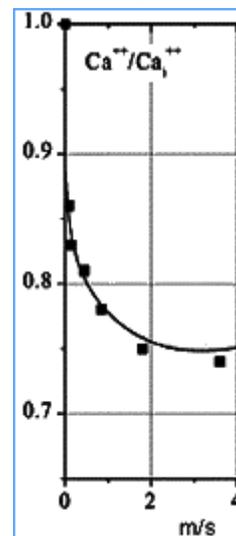
redes de la tubería.



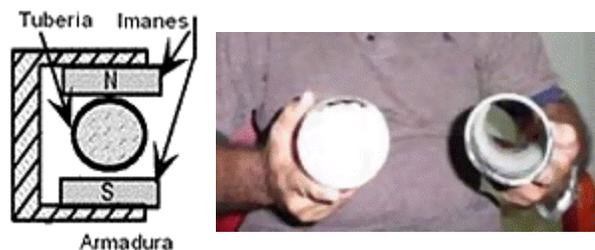
**Figura 4.** Diferencias en los sedimentos a partir de agua no tratada (izq., calcita) y tratada (der., aragonita) (ref.[12])

Para regular el tiempo de exposición al campo magnético a una velocidad determinada se utilizaron hasta 5 pares de imanes consecutivos como el de la figura 6, con una separación (gap) de 40 mm y espaciados a 12 mm a lo largo del tubo. Se emplearon diversas configuraciones (alternando o no la polaridad de los imanes colocados consecutivamente).

En el caso de la geometría alternada la variación de la inducción magnética  $\mathbf{B}$  en el gap fue de + 200 hasta - 200 mT. Cuando todos los imanes se colocaron con la misma polaridad la variación fue de 175 mT. Se observó una clara mejoría de la eficiencia del dispositivo cuando se incrementó la longitud de la sección sometida al campo magnético, que fue aun más marcada cuando los imanes se colocaron con la polaridad alternada.



**Figura 5.** Concentración de iones calcio ( $\text{Ca}^{++}$ ) en el agua a la salida de un dispositivo magnético en función de la velocidad de flujo, con relación a la concentración a la entrada ( $\text{Ca}_i^{++}$ ) (ref. [16]).



**Figura 6.** Sección transversal de la tubería y ubicación de los imanes permanentes (izq). Incrustación en tuberías industriales sin y con el tratamiento magnético aplicado (CIEGOPLAST, Ciego de Ávila) (der).

Para medir la efectividad de sus tratamientos Gabrielli et al. introducen un ‘poder incrustante’ (scaling power) sin definirlo previamente. Lo expresan en  $\text{mg}/\text{cm}^3$  a partir de mediciones realizadas con una microbalanza de cuarzo, y los gráficos de ese parámetro en función del tiempo muestran variaciones apreciables. Sin embargo, al tomar los valores reportados en  $\text{mg}/\text{cm}^3$  y dividirlos por los correspondientes intervalos de tiempo en el gráfico ( $\text{mg}/\text{cm}^3/\text{min}$ ) para las diferentes velocidades de flujo, los resultados muestran una variación muy pequeña de ese parámetro. Para el agua no tratada se obtienen  $0.020 \text{ mg}/\text{cm}^3/\text{min}$ , y se mantiene prácticamente sin variación para un flujo de  $7.4 \text{ cm}/\text{s}$  reduciéndose a  $0.014 \text{ mg}/\text{cm}^3/\text{min}$ , cuando el flujo aumenta a  $88.5 \text{ cm}/\text{s}$ . La diferencia reportada en  $\text{mg}/\text{cm}^3$  se debe a que la deposición se inicia más tardíamente cuando se aplica el campo magnético, lo que no se discute en el artículo. De ahí que no quede clara la utilidad del ‘poder incrustante’ como parámetro para evaluar la eficacia de los tratamientos magnéticos.

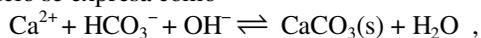
Se ha sugerido que el tratamiento magnético podría ser efectivo sólo a bajos niveles de pH y con una relativa sobresaturación en agua recirculante dentro del sistema de magnetización<sup>17</sup>. Sin embargo, la eficacia del tratamiento se observa no sólo en las nuevas deposiciones de carbonato, sino también en las costras formadas con anterioridad. Existen reportes de que cuando se aplica el tratamiento las costras ya formadas desaparecen<sup>18</sup>. El autor tuvo la oportunidad de asistir, hace ya algunos años, a una reunión resumen nacional sobre las experiencias de la aplicación del tratamiento magnético en diversos centrales o fábricas de azúcar. En algunos casos el efecto fue tal que el desprendimiento de las costras obstruyó las tuberías y fue necesario interrumpir la producción. El tratamiento magnético se aplica regularmente en muchas otras instalaciones nacionales (figura 6).

### 3 La química-física de las costras

Un criterio bastante generalizado sobre lo que ocurre en el agua expresa que el tratamiento magnético favorece la formación de partículas de carbonato en el seno del líquido a partir del carbonato disuelto. Una vez en fase sólida, ese carbonato ya no puede nuclear ni cristalizar en la pared de la tubería. Las micropartículas formadas son arrastradas por el flujo de agua y se pueden eliminar filtrando o extrayendo el lodo resultante.

Otros atribuyen el efecto del tratamiento magnético a la supresión de la nucleación y a la aceleración del crecimiento de los cristales<sup>19</sup>.

El mecanismo global de la precipitación del carbonato de calcio se expresa como



lo que significa que en el seno del líquido los iones de  $\text{Ca}^{2+}$  están rodeados por aniones de carga negativa, formando complejos con una estructura estable, cualquiera sea su distribución espacial.

En el sistema de referencia ligado a los iones en mo-

vimiento, los iones ‘ven’ una inducción magnética  $B$  creciente o decreciente según se acerquen o se alejen del imán ( $\partial B/\partial t \neq 0$ ) y el correspondiente campo eléctrico  $E$  expresado por la ley de Faraday,

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} .$$

Sobre los iones de carga (+) actuará la correspondiente fuerza  $\vec{F} = q\vec{E}$ , mientras que en los de carga (-) la fuerza será de sentido contrario. Si la polaridad del imán se invierte, también se invierten repulsión y atracción. Si se colocan dos imanes consecutivos con la polaridad alternada, sería de esperar un mayor gradiente de  $B$  y un mayor efecto del campo magnético.

La molécula de agua posee un momento dipolo  $\vec{p}$  significativo, por tanto sobre las moléculas no disociadas también se ejercerá el correspondiente torque  $\vec{\tau} = \vec{p} \times \vec{E}$ .

En un sistema de referencia unido a la tubería, la descripción se basa en la relación de Lorentz  $\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B}$  (donde  $v$  es la velocidad de la partícula), que proporciona el mismo resultado. Si la fuerza de interacción es suficientemente intensa será capaz de perturbar o romper el orden a corto alcance entre los iones e iniciar algún tipo de transformación. Este punto de vista se conoce en la literatura como modelo magnetohidrodinámico (MHD).<sup>20,21</sup>

La distribución térmica de velocidades en los iones podría ser la explicación de por qué aun con campos magnéticos pequeños se observen variaciones en la cristalización. Una pequeña fracción de los iones tendría siempre la velocidad adecuada para interactuar sensiblemente con el campo magnético. También sería de esperar que más allá de cierto valor del campo la inducción magnética sea suficiente como para superar la distribución térmica de velocidades en todas las posibles direcciones, y tenga lugar una cierta ‘saturación magnética’ del fenómeno.

Más allá de estas consideraciones generales, no existen modelos detallados que logren abundar en la explicación física de lo que sucede realmente<sup>22</sup>.

### 4 Influencia del material de la tubería

Al aplicar el tratamiento magnético varias veces haciendo pasar el líquido repetidamente por la tubería, Gabrielli et al. han encontrado resultados disímiles utilizando tuberías de acero inoxidable, cobre y dos diferentes tipos de cloruro de polivinilo (uno transparente y flexible y el otro rígido y opaco, del tipo usado en trabajos de plomería). Aparecen reducciones del contenido de  $\text{Ca}^{2+}$  de un 28% para el acero y el cobre, mientras que para el PVC duro fue del 18% y prácticamente cero para el PVC blando.

Explican el fenómeno a partir de la existencia de potenciales de flujo en la tubería que dependen de la velocidad<sup>23</sup> y de la perturbación del perfil de flujo al aplicar el campo magnético<sup>24</sup>. El efecto combinado podría hacer

variar la distribución de carga en las cercanías de las superficies de contacto, alterando el equilibrio iónico local en las paredes y generando núcleos por precipitación. La aparición de núcleos sólidos en las paredes formaría semillas que facilitarían el crecimiento posterior de las partículas de carbonato. Como el potencial de flujo depende tanto de la velocidad como del material de la tubería, esto podría explicar las diferencias que se observan cuando el material de la tubería varía.

## 5 Conclusiones

El tratamiento magnético del agua mediante la aplicación de un campo magnético externo a una tubería con agua en movimiento es un procedimiento ampliamente comprobado para eliminar las costras. Factores importantes a tomar en cuenta son la intensidad y distribución de los elementos magnéticos, la velocidad del líquido y el material con que está hecha la tubería. No todos los autores están de acuerdo en la importancia relativa de estos parámetros, quizás por las diferentes condiciones en que han sido realizados los experimentos. Tampoco existe una teoría que explique satisfactoriamente todos los efectos que se observan.

Los reclamos publicitarios afirmando que el tratamiento magnético aporta al agua propiedades curativas o antisépticas carecen de fundamento. Y a pesar de las muchas patentes que surgen cuando se realiza una búsqueda bibliográfica, tampoco se ha demostrado que el tratamiento magnético aplicado a combustibles mejore su eficiencia; los resultados científicos que avalen tal afirmación nunca aparecen.

## Referencias

1. Mercedes Flóreza, María Victoria Carbonella and Elvira Martínez, Exposure of maize seeds to stationary magnetic fields: Effects on germination and early growth *Environmental and Experimental Botany*, Vol. 59, Issue 1, p. 68-75, Jan. (2007).
2. <http://www.magnetizer.net/spa/spa.htm> 5525swamp rd., fountainville, pa 18923-9612 (visto en agosto 7, 2008)
- 3 A. González Arias, The Magnetotherapy Delusion, *Rev. Cub. Física* vol. 24 No. 2 p. 122-126, (2007)
4. V. A. Prisyazhniuk, Magnetic treatment, phase transitions, entropy, structure, and others, *Applied Thermal Engineering*, Vol. 28, Issue 13, Pages 1694-1697, Sept. (2008).
5. <http://www.shelleys.demon.co.uk/magnets.htm> and <http://www.shelleys.demon.co.uk/> (Agosto 8, 2008).
6. 'Tropiezos del magnetismo', *Granma*, Año 12, No. 213, <http://granma.co.cu/> Agosto 1 (2008).
7. <http://www.sc.ehu.es/nmwmi/gaj/bancomot.htm>, visto el 7 de agosto de 2008.
8. Process and apparatus CEDI, US Patent 2,596,743, issued to T.I.C. Vermeiren, EPURO joint-stock company (Antwerpen, Belgium) 01.10.(1946).
9. John S. Baker and Simon J. Judd, Review, Magnetic amelioration of scale formation, *Water Research*, Volume 30, Issue 2, Pages 247-260, February (1996).
10. K.W. Busch and M.A. Busch, Lab. studies on magnetic water treatment and their relationship to a possible mechanism for scale reduction, *Desalination*, Volume 109, Issue 2, Pages 131-148, May 1997.
11. Vitaly A. Prisyazhniuk, Magnetic treatment, phase transitions, entropy, structure, and others, *Applied Thermal Engineering* 28, 1694-1697, (2008).
12. J. M. D. Coey, Stephen Cass, Magnetic water treatment, *J. of Mag. and Mag. Mat.*, Vol. 209, 1-3, Pages 71-74, (2000).
13. Sergej Kneza, and Ciril Poharb, The magnetic field influence on the polymorph composition of CaCO<sub>3</sub> precipitated from carbonized aqueous solutions, *J. of Colloid and Interface Science*, Vol. 281, 2, 15 Pages 377-388, Jan. (2005).
14. Mohamed Tilia, Mohamed Ben Amora, Claude Gabriellib Fathi Alimia, George Maurin; Influence of magnetic field on calcium carbonate precipitation, *Desalination* 206 163-168, (2007).
15. S. Kobe, G. Dražić, P. J. McGuinness and J. Stražišar, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* Vol. 236, 1-2, p. 71-76, (2001).
16. C. Gabrielli, R. Jaouhari, G. Maurin and M. Keddad, Magnetic water treatment for scale prevention, *Water Research*, Vol. 35, 13, p. 3249-3259 (2001).
17. Clifford Y. Taia, Meng-Chun Changa, Rong-Jong Shieha and Ted G. Chenb, Magnetic effects on crystal growth rate of calcite in a constant-composition environment, *Journal of Crystal Growth* Vol. 310, Issue 15, 15, Pages 3690-3697, July (2008).
18. L.C. Lipusa, and D. Dobersek, Influence of magnetic field on the aragonite precipitation, *Chemical Engineering Science*, Volume 62, Issue 7, p. 2089-2095, April (2007).
19. Barrett, R.A. and Parsons, S.A., The influence of magnetic fields on calcium carbonate precipitation. *Water Res.* 32, pp. 609-612, (1998).
20. Maydatchevsky G. Application des equations de l'electrodynamique et de l'hydrodynamique a` un milieu liquide. Action d'une induction magnetique radiale sur un e'coulement annulaire. *Proc. Journé'es Inform. Eaux, Conf.* 65, 1-16. (1998).
21. Busch K. W., Busch M. A., Parker D. H., Darling R. E. and McAtee J. L. Studies of a water treatment device that uses magnetic fields. *Corrosion* 42, 211-221. (1986).
22. A.D. Kneza, and S.A. Parsons, A spectrophotometer-based study of magnetic water treatment: Assessment of ionic vs. surface mechanisms, *Water Research*, Volume 40, Issue 3, p. 517-524, February (2006).
23. Newman J. *Electrochemical Systems*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1973).
24. Martemianov S. and Sviridov A.; Study of near wall hydrodynamics and mass transfer under magnetic field influence. In *Transfer Phenomena in Magnetohydrodynamic and Electroconducting Flows*, eds A. Alemany, Ph. Marty and J. P. Thibault pp. 229-240. Kluwer Academic Pub, Dordrecht, The Netherlands. (1999).

# Propiedades electrónicas de la hoja de grafeno vs. hoja de nitruro de boro: una investigación por simulación

E. Chigo Anota y A. Juárez Rodríguez<sup>a</sup>

Cuerpo Académico de Ingeniería en Materiales-Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Ciudad Universitaria 72570, Puebla, Pue, México; echigoa@yahoo.es.

a) Colegio de Ingeniería Química,-Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Ciudad Universitaria 72570, Puebla, Pue, México.

Recibido el 29/01/2008. Aprobado en versión final el 15/10/2008.

**Sumario.** Se investigan las propiedades electrónicas de la hoja de grafeno y nitruro de boro con quiralidad (7,0) usando la teoría DFT y para el término de intercambio-correlación las funcionales desarrolladas por Becke y *col.*, B3LYP, y B3PW91 y las bases atómicas STO-3G y 3-21G. Para la estabilidad estructural se sigue el criterio de obtener frecuencias de vibración positivas. Además se reportan los parámetros de reactividad química (potencial químico, dureza química e índice electrofílico), la densidad de estados molecular (DOS). Los resultados nos indican que ambas hojas presenta el comportamiento de semiconductor por tener un gap de aproximadamente 0.8 y 0.6 eV respectivamente. Además las hojas presentan considerable reactividad y polaridad.

**Abstract.** We have investigated the electronic properties of graphene and boron nitride finite sheet in the chirality's (7,0) through the Density Functional Theory (DFT) taking into account the exchange-correlation term of B3PW91 and B3LYP and STO-3G, and 3-21G basis. In order to evaluate the structural stability we considered the criterion of vibration frequencies. Moreover in this work the dipolar moment and reactivity parameters as chemical potential, hardness chemical, electrofily index and Density of States (DOS) have been performed. From an analysis rigorous of these results indicate that the sheets have semiconductor like behaviour (gap values of 0.8 and 0.6 eV) and considerable high reactivity and polarity.

**Palabras clave.** Grafeno, hoja de nitruro de boro, teoría DFT. PACS: 31.10+z, 31.15.Ar, 31.15Ew

## 1 Introducción

Desde el descubrimiento del fullereno en 1985<sup>1</sup> hasta la predicción del nanotubo de Nitruro de Boro (BN) en 1994 por Rubio y *col.*,<sup>2</sup> además con el aislamiento de la hoja de grafeno en el 2004 y la hoja de nitruro de boro en el 2005 por Geim y *col.*,<sup>3,4,5</sup> las nanoestructuras han sido bastante atractivas por su diversidad de aplicaciones.

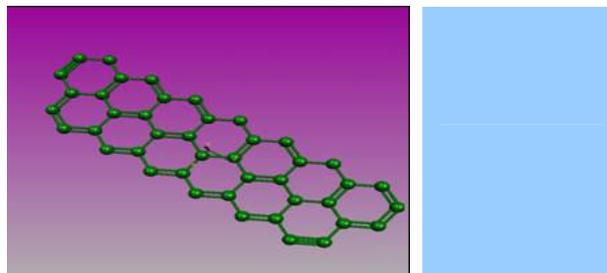


Figura 1a. Hoja finita de grafeno con 43 átomos de carbono.

Entre ellas se encuentran los detectores de gases, creación de un transistor utilizado en las computadoras<sup>3</sup> y posible aumento en la capacidad de almacenar información de los DVD'S, etc.<sup>6</sup>

Por tal motivo, aquí realizamos un estudio teórico-computacional de *primeros principios* de las propiedades físicas y químicas de hojas finitas armchair (brazo de silla) de grafeno (H-G)<sup>7</sup> y de nitruro de boro (H-NB) en la quiralidad (7,0; figuras 1a y 1b) y con una longitud de 5 Å (referida a la longitud del nanotubo formado por dichas hojas). Se tiene antecedente de que dichas hojas presentan el carácter metálico y de aislante respectivamente<sup>3,5</sup>. Para realizar dicho estudio se hace uso de la Teoría de las Funcionales de la Densidad (DFT)<sup>8,9,10,11</sup>, en las parametrizaciones de B3LYP<sup>12</sup>, y B3PW91<sup>12,13</sup>, para la funcional de intercambio-correlación en las bases atómicas STO-3G<sup>14,15,16</sup>, y 3-21G<sup>14,15,16</sup>. Obtenemos su geometría óptima (ángulo y enlace), momento dipolar, frecuencias de vibración (en condiciones normales de temperatura y presión; T: 25.0 °C y P: 1.0 atm) y parámetros de reactividad química como potencial químico, dureza química e índice electrofílico, además reportamos la densidad de estados molecular (DOS).

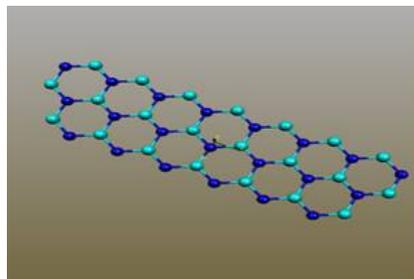
## 2 Procedimiento computacional

El estudio de la hoja de H-G y la de H-NB se realizó usando la Teoría de las Funcionales de la Densidad (DFT)<sup>8,9,10,11</sup> desarrollada por Walter Kohn y *col.*, en la década de los 60's e implementada en el programa molecular GAUSSIAN versión 1998 revisión A.3 para investigar su estructura electrónica.<sup>17</sup> Se utilizaron las funcionales híbridas de B3LYP (Desarrollada por Becke-Lee-Yang-Parr), y B3PW91 (Desarrollada por Becke-Perdew-Wang de 1991) para el término de intercambio-correlación y las bases atómicas desarrolladas por Pople y *col.*, STO-3G (Base mínima que usa orbitales tipo Slater con 3 funciones gaussianas para cada orbital; C: contiene orbitales s y sp; B: contiene orbitales s y sp; N: contiene orbitales s y sp), y 3-21G (Base de valencia dividida, donde los electrones del core se representan como producto de la contracción de tres gaussianas, mas funciones de dos tamaños diferentes; C: orbitales s y sp; B: orbitales s y sp; N: orbitales s y sp), en el estado base de Multiplicidad M (2S (espín total del sistema)+1)=1.

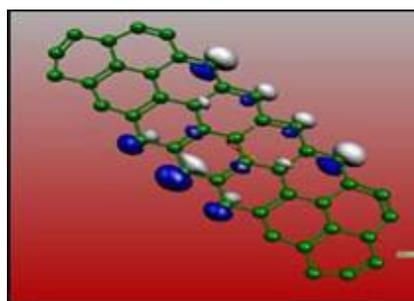
Por otro lado, para encontrar la geometría óptima se considero la convergencia cuadrática en el esquema de Newton-Raphson. Para encontrar la estabilidad de la estructura mínima se siguió el criterio de tener frecuencias de vibración no-negativas<sup>18</sup>.

Los sistemas finitos cuentan con 13 hexágonos (estructura bencénica) con una distancia inicial de 1.45 Å para el enlace C-C (B-N), mostrando enlaces dobles y sencillos para el grafeno y enlaces sencillos para la de nitruro de boro (figuras 1a y 1b). Dichas estructuras no se pasivaron durante el proceso de simulación molecular (es decir, no se cerraron los enlaces con átomos de hidrógeno), debido a que no presentaron hexágonos in-

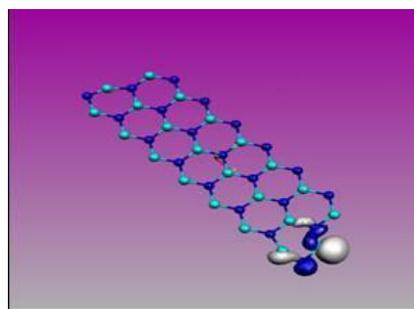
completos. Por otro lado, para obtener los parámetros de reactividad se consideraron los orbitales moleculares HOMO (Orbital molecular mas alto ocupado) y LUMO (Orbital mas bajo desocupado), siendo la dureza química  $\eta$  la diferencia HOMO y LUMO<sup>19,20,21,22</sup>, para el potencial químico se tiene  $\mu=(LUMO+HOMO)/2$ <sup>23</sup> y para el índice electrofílico  $\epsilon=\eta^2/2\mu$ <sup>24</sup>.



**Figura 1b.** Hoja finita de nitruro de boro (21 N: en azul, 22 B: en celeste).



**Figura 2. a)** Orbital molecular HOMO, de contribución atómica por parte de orbitales atómicos 2py del carbono.



**Figura 2b.** Orbital molecular HOMO para la hoja de nitruro de boro cuya contribución atómica se tiene por parte de los orbitales 3s y 2py del nitrógeno.

## 3 Resultados y discusión

Para el inicio del estudio de las propiedades electrónicas de las hojas se optimizó su geometría presentando 123 modos de vibración positivas (degeneradas y presentándose movimientos vibracionales del tipo stretching principalmente para ambas hojas), requisito para la estabilidad estructural<sup>18</sup>.

La mejor concordancia con el valor reportado para los enlaces C-C se obtuvo con la funcional híbrida B3PW91 (y base 3-21G, tomando como referencia el valor reportado para el grafito<sup>25</sup>), y para los enlaces B-N ambas funcionales están en buena concordancia con lo reportado en la literatura<sup>2,12</sup> (consultar Tabla I). La geometría optimizada de ambas hojas presentó regularidad en los hexágonos (enlace y ángulo).

De las gráficas (figuras 2a y 2b) de los orbitales moleculares HOMO se observa contribuciones únicamente de los orbitales atómicos 2py del carbono para la H-G y de los 2pz de los nitrógeno en la H-NB. Por otro lado, para el orbital LUMO (figura 3a y 3b) también se observan únicamente los 2py. Como se menciona en la sección de metodología estos orbitales fueron utilizados para conocer la reactividad química de los sistemas, además de tener un carácter antienlazante.

Ahora bien, de acuerdo con los resultados de los parámetros de reactividad (Tabla II) estos nos indican que la hoja de grafeno presenta mayor grado de reactividad que la hoja de nitruro de boro (según el potencial químico), asimismo la hoja de grafeno presenta mayor resistencia a la redistribución electrónica (según la dureza química) que la de nitruro de boro, además el comportamiento de ambas hojas es de semiconductor (figuras 4a y 4b). Por su parte el índice electrofílico nos indica que la H-NB podría ser más estable cuando acepte una carga electrónica adicional por su valor numérico bajo.

Según el análisis termoquímico nos indica que el grafeno tiene mayor capacidad calorífica y entropía (ver Tabla I) en condiciones normales que la hoja de BN.

Finalmente, presenta un mayor grado de covalencia el grafeno que el nitruro de boro según nos indica el valor del momento dipolar.

## 4 Conclusiones

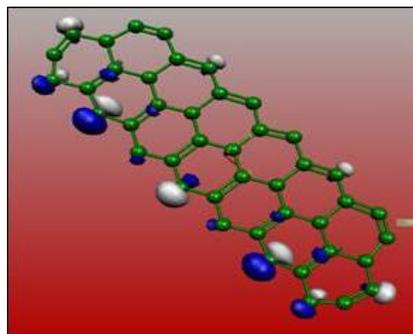
En este trabajo mediante el uso de la simulación computacional molecular logramos concordar con lo reportado en la literatura<sup>3,4</sup> sobre la existencia de hojas de grafeno y nitruro de boro en condiciones normales de temperatura y presión.

Dichos sistemas presentan el comportamiento de semiconductor en la quiralidad 7,0 (contrario a lo reportado para la hoja de nitruro de boro que presenta el comportamiento electrónico de aislante<sup>5</sup>) pero con mayor reactividad química (30 %) para la hoja de H-G sobre la H-NB, además de mayor covalencia que la de H-NB (indicado por el momento dipolar). Esta discrepancia es debida posiblemente al tipo de estudio realizado dado que se tiene un sistema finito.

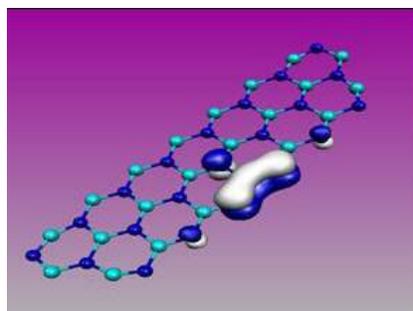
Finalmente, se concluye a la hoja H-G presenta mayor dificultad a que se pueda presentar el proceso de quimisorción que la hoja H-NB según nos indican los valores numéricos de los parámetros de reactividad química.

Estos estudios nos servirán para entender mejor el proceso de adsorción de átomos y moléculas sobre la su-

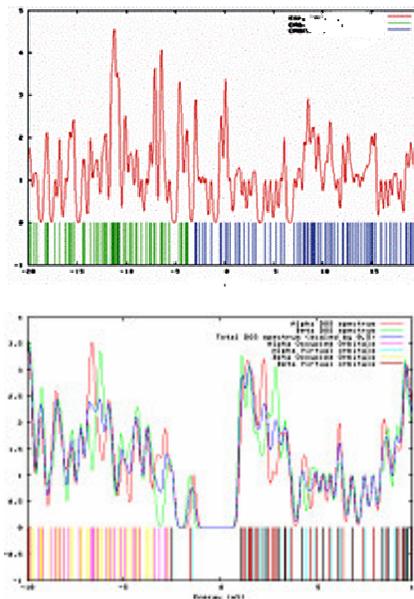
perficie de estas hojas, así como la predicción de nuevas estructuras.



**Figura 3a.** Orbital molecular LUMO, para la hoja de grafeno cuya contribución atómica se tiene por parte de los orbitales 2py del carbono.



**Figura 3 b.** Orbital molecular LUMO, para la hoja de nitruro de boro cuya contribución atómica se tiene por parte de los orbitales 2pz de nitrógeno.



**Figura 4.** Gráfica de la DOS (Electrones/eV Vs. Energía en eV) de la hoja de grafeno con gap  $\approx 0.8$  eV (arr.) y de la hoja de nitruro de boro con gap  $\approx 0.6$  eV (ab).

## Agradecimientos

Se agradece a los proyectos VIEP-BUAP No. 07/ING/07 y CHAE-ING08-I, a los Proyectos Internos de Investigación-FIQ-BUAP y FI-BUAP (2008-2009) y al proyecto CONACYT de Ciencia Básica No: 0083982 el apoyo otorgado para la realización de este trabajo.

**Tabla I**

Valores del parámetro de longitud de enlace optimizado para diferentes parametrizaciones del potencial de intercambio-correlación y propiedades fisicoquímicas.

| Sistema/ Funcional/ base | Longitud de enlace (Å) | Momento dipolar (Debye) | Cv / S (Cal/Mol-K)           |
|--------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------------|
| H-G                      |                        |                         |                              |
| <b>B3LYP</b> -STO-3G     | 1.49                   | 3.19                    | 109.66/ 172.35               |
| 3-21G                    | 1.45                   | 4.42                    | 105.88/ 163.43               |
| <b>B3PW91</b> -STO-3G    | 1.436                  | 0.82                    | 110.64/ 172.85               |
| 3-21G                    | 1.428                  | 2.37                    | 113.45/ 182.77               |
| H-NB                     |                        |                         |                              |
| <b>B3LYP</b> -STO-3G     | 1.459                  | 7.41                    | 114.27/ 183.39               |
| 3-21G                    | 1.459                  | 3.98                    | 116.66/ 182.94               |
| <b>B3PW91</b> -STO-3G    | 1.455                  | 7.18                    | 114.82/ 186.94               |
| 3-21G                    | 1.443                  | 3.92                    | 118.89/ 187.43               |
| Benceno                  | 1.4                    |                         | 35.84                        |
| Grafito, NB <sup>a</sup> | 1.421                  |                         |                              |
| Ferroceno <sup>b</sup>   | 1.43                   |                         |                              |
| Fullereno                | 1.4 / 1.46             |                         |                              |
| Nanotubo-NB <sup>c</sup> | 1.45                   |                         | 50.73 (gas)<br>3.53 (sólido) |

<sup>a)</sup> Referencia [25]; <sup>b)</sup> Referencia [26]; <sup>c)</sup> Referencia [2]

**Tabla II**

Valores de los parámetro de reactividad química (en valor absoluto) para ambas hojas (eV).

| Sistema/ Funcional/base | Potencial químico (eV) | Dureza química (eV) | Índice electrofílico (eV) |
|-------------------------|------------------------|---------------------|---------------------------|
| H-G                     |                        |                     |                           |
| <b>B3LYP</b> -STO-3G    | 4.31                   | 1.87                | 0.404                     |
| 3-21G                   | 6.93                   | 2.17                | 0.34                      |
| <b>B3PW91</b> -STO-3G   | 3.36                   | 0.78                | 0.09                      |
| 3-21G                   | 5.96                   | 0.71                | 0.042                     |
| H-NB                    |                        |                     |                           |
| <b>B3LYP</b> -STO-3G    | 3.058                  | 0.59                | 0.057                     |
| 3-21G                   | 5.74                   | 0.26                | 0.058                     |
| <b>B3PW91</b> -STO-3G   | 3.23                   | 0.64                | 0.063                     |
| 3-21G                   | 5.26                   | 1.06                | 0.1066                    |
| Átomo de C              |                        | 5.0                 | 1.96                      |

## Referencias

1. H. W. Kroto, "C60: Buckminsterfullerene," *Nature* 318, 162 (1985).
2. Rubio, J. L. Corkill, M. L. Cohen, "Theory of graphitic boron nitride nanotubos," *Phy. Rev. B* 49, 5081 (1994).
3. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov

"Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science* 306, 666 (2004).

4. F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene," *Nature Materials* 6, 652 (2007).

5. K. S. Novoselov, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, "Two-dimensional atomic crystals," *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 102 (30), 10451 (2005).

6. J. Serrano, A. Bosak, R. Arenal, M. Krisch, K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Kanda, A. Rubio, L. Wirtz, "Vibrational Properties of Hexagonal Boron Nitride: Inelastic X-Ray Scattering and Ab Initio Calculations," *Phys. Rev. Lett.* 98, 095503 (2007).

7. E. Chigo Anota, Investigación por simulación de las propiedades electrónicas del grafeno (7,0). Artículo aceptado en las Memorias en Ext. del XII Encuentro Regional de Investigación y Enseñanza de la Física-SMF-D Puebla, Puebla, México. Pags.1-6 (2008).

8. W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, "Density Functional Theory of Electronic Structure," *J. Phys. Chem.* 100, 12974 (1996).

9. R. O. Jones, O. Gunnarsson, "The density functional formalism, its applications and prospects," *Rev. Modern Phys.* 61 (3), 689 (1989).

10. W. Kohn, "Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals," *Rev. Mod. Phys.* 71 (5), 1253 (1999).

11. E. Chigo Anota, J. F. Rivas Silva, "Fallas de la Aproximación LDA (Local Density Approximation) en la teoría DFT (Density Functional Theory) en la descripción de sistemas fuertemente correlacionados," *Rev. Col. Fís.* 37 (2), 405 (2005).

12. A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange," *J. Chem. Phys.* 98, 5648 (1993).

13. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Phys. Rev. B*, 46, 6671 (1992).

14. W. J. Hehre, R. F. Stewart, A. J. Pople, "Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. I. Use of Gaussian Expansions of Slater-Type Atomic Orbitals," *J. Chem. Phys.* 51, 2657 (1969).

15. J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, "Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements," *J. Am. Chem. Soc.* 102, 939 (1980).

16. R. Dichtfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, "Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules," *J. Chem. Phys.* 54, 724 (1971).

17. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. González, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, y J. A. Pople, Gaussian 98, Revision A.3; Gaussian,

Inc., Pittsburgh PA, 1998.

18. J. B. Foresman, Æ. Frisch, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Pág. 70. Segunda Edición 1996. Gaussian, Inc.

19. R. G. Parr, R. G. Pearson, "Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity," J. Am. Chem. Soc. 105, 72512 (1983).

20. R. G. Pearson, "Ionization potentials and electron affinities in aqueous solution," J. Am. Chem. Soc. 108, 6109 (1986).

21. R. G. Pearson, "Recent advances in the concept of hard and soft acids and bases." J. Chem. Educ., 64, 561 (1987).

22. R. G. Pearson, "Absolute electronegativity and hard-

ness: application to inorganic chemistry," Inorg. Chem. 27, 734 (1988).

23. R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palke, "Electronegativity: The density functional viewpoint," J. Chem. Phys 68 (8), 3801 (1978).

24. R. G. Parr, L. V. Szentpály, S. Liu, "Electrophilicity Index," J. Am. Chem. Soc. 121, 1922 (1999).

25. L. Pauling, "The structure and properties of graphite and boron nitride," Proc. Natl. Acad. Sci. 56, 1646 (1966).

26. E. A. Seibold, L. E. Sutton, "Structure of Ferrocene." J. Chem. Phys. 23, 1967 (1955).

# Teoría cuántica de campos escalares masivos en el espacio-tiempo de una cuerda negra

Owen Pavel Fernández Piedra

Departamento de Física y Química, Universidad de Cienfuegos, Cuba; opavel@ucf.edu.cu.

Recibido el 15/01/08. Aprobado en versión final el 15/03/2008.

**Sumario.** Se ofrece una formulación para la teoría cuántica de campos en un espacio-tiempo curvado correspondiente a una cuerda cósmica negra, especificándose los resultados para campos escalares masivos. Se presentan y discuten las expresiones obtenidas para el valor esperado de vacío renormalizado del tensor de energía-momentum del campo escalar, y se demuestra que la condición débil de energía de la Relatividad General se viola en el horizonte de la cuerda.

**Abstract.** Quantum field theory in curved black string space-time is constructed considering the specific case of massive scalar field. The renormalized vacuum expectation value of the stress tensor of the scalar field is presented and discussed. It is shown that a violation of the weak energy condition of General Relativity occurs at the horizon of the black string.

**Palabras clave.** Gravedad semiclásica 04.62.+v, Agujeros negros, 04.70.Dy.

## 1 Introducción

En ausencia de una adecuada Teoría Cuántica de la Gravedad, es necesario disponer de enfoques teóricos alternativos para la discusión de fenómenos astrofísicos de interés. En este contexto, la Teoría Cuántica de Campos en espacio-tiempos curvados, conocida también como Teoría Semiclásica de la Gravedad, resulta adecuada al menos para ayudarnos a establecer las regularidades que aparecen en el comportamiento de campos gravitacionales bajo la influencia de su interacción con otros campos de materia que obedecen a leyes cuánticas<sup>1</sup>. En este sentido, estudiar cómo se comporta un campo cuántico en presencia de un fondo gravitatorio clásico, y a la vez, qué cambios ocurren en el campo de fondo como resultado de la cuantización de otros campos no gravitacionales constituye una primera aproximación para la comprensión de muchos fenómenos en los cuales presumiblemente se está muy cerca del régimen en que la gravedad debe considerarse en el esquema de gravitones. De hecho, la investigación acerca de este tema recibió un considerable impulso luego del trabajo pionero de Haw-

king en el que descubrió la radiación de los agujeros negros<sup>2</sup>.

Una de las magnitudes físicas más importantes que deben determinarse a partir de la Teoría Cuántica de Campos en fondos curvados (TCCFC), es el valor esperado de vacío (vev) del tensor de energía-momentum (TEM) del campo cuántico,  $\langle T_{\mu}^{\nu} \rangle$ . Esta magnitud es siempre infinita, por lo que debe regularizarse y luego renormalizarse. En lo adelante nos referiremos a esta magnitud entendiendo que la renormalización se ha llevado a cabo. La importancia del vev del TEM es que en la teoría semiclásica de la gravedad esta magnitud constituye la fuente de las ecuaciones semiclásicas de Einstein. En lo que sigue, adoptaremos para los tensores de curvatura, de Ricci y sus derivadas covariantes el convenio empleado en el libro de Misner, Thorne y Wheeler<sup>3</sup>. Además, trabajaremos con unidades en las que las constantes de Dirac  $\hbar$ , la de Cavendish  $G$  y la velocidad de la luz en el vacío  $c$  son iguales a la unidad. Si denotamos por  $G_{\mu}^{\nu}$  al tensor mixto de Einstein, las

ecuaciones semiclásicas pueden escribirse como

$$G_{\mu}{}^{\nu} = 8\pi \langle T_{\mu}{}^{\nu} \rangle . \quad (1)$$

Hasta la fecha, existen varios trabajos relacionados con el cálculo de las componentes de  $\langle T_{\mu}{}^{\nu} \rangle$  mediante enfoques diferentes. La principal dificultad en el problema de la determinación de  $\langle T_{\mu}{}^{\nu} \rangle$  es su dependencia con el tensor métrico del campo gravitacional de fondo. Por esa razón parece prácticamente improbable contar con una expresión analítica para este objeto geométrico. Exceptuando algunas expresiones exactas obtenidas en ciertos tipos de espacio-tiempos muy especiales<sup>4,5,6,7,8</sup>, o bien en el caso de condiciones de contorno con un alto grado de simetría, la mayoría de las técnicas desarrolladas para calcular  $\langle T_{\mu}{}^{\nu} \rangle$  descansan sobre métodos aproximados o cálculos numéricos<sup>9,10,11,12</sup>.

Uno de los enfoques existentes para el cálculo de  $\langle T_{\mu}{}^{\nu} \rangle$  usa el conocido formalismo del tiempo propio de Schwinger-DeWitt<sup>13</sup>, que puede ser usado para investigar fenómenos como la polarización del vacío de campos masivos en un campo gravitatorio. La aproximación de Schwinger-DeWitt se basa en un desarrollo en términos del inverso del cuadrado de la masa del campo cuántico, y es válido siempre que la longitud de onda de Compton del campo sea menor que el radio de curvatura característico del sistema<sup>14,15</sup>.

Por otro lado, en la Teoría general de la Relatividad (TGR), la formulación dada por Thorne de la conjetura del aro (hoop conjecture) trae como consecuencia el hecho de que el colapso gravitatorio de distribuciones cilíndricas de materia no puede tener como resultado final la formación de un agujero negro. Si embargo, la conjetura del aro está fundamentada para espacio-tiempos con constante cosmológica nula. Lemos y Zanchin<sup>16</sup> demostraron que las ecuaciones de Einstein con constante cosmológica negativa poseen soluciones de tipo agujero negro con simetría cilíndrica, a las cuales se le dio el nombre de cuerdas negras. Las soluciones de las ecuaciones del campo gravitatorio correspondientes a cuerdas negras cargadas en rotación poseen muchas similitudes con la familia de soluciones de agujeros negros de Kerr-Newmann, a excepción de que el espacio-tiempo en la dirección radial es asintóticamente anti De Sitter (y no asintóticamente plano). La existencia de cuerdas negras sugiere que éstas pueden ser el resultado final del colapso de distribuciones de materia con simetría cilíndrica.

En un trabajo previo<sup>17</sup>, hemos desarrollado la aproximación de Schwinger-DeWitt para al cálculo del  $\langle T_{\mu}{}^{\nu} \rangle$  en el límite de masa grande de un campo escalar masivo en un espacio-tiempo general, y aplicado los resultados al caso de espacio-tiempos cilíndricamente simétricos<sup>18</sup>. En este trabajo consideramos el problema de evaluar  $\langle T_{\mu}{}^{\nu} \rangle$  en el caso del espacio-tiempo particular de una

cuerda negra. En la Sección 2 realizamos una revisión breve de nuestro formalismo para una teoría de campos en espacio-tiempos curvos en la aproximación de masa grande del campo cuántico. La Sección 3 se dedica a la revisión de los aspectos principales relacionados con el espacio-tiempo asociado a una cuerda negra estática sin carga eléctrica, presentándose en la Sección 4 los resultados particulares para  $\langle T_{\mu}{}^{\nu} \rangle$  en este espacio-tiempo. La última sección contiene algunos elementos conclusivos y se mencionan las posibles extensiones futuras de este trabajo.

## 2 Acción efectiva renormalizada y $\langle T_{\mu}{}^{\nu} \rangle$ para un campo escalar masivo en un campo gravitatorio de fondo arbitrario

Considérese un campo escalar  $\phi(x)$  con masa  $m$  en interacción con un campo gravitacional clásico en cuatro dimensiones caracterizado por el tensor métrico  $g_{\mu\nu}$ . Denotemos por  $\xi$  la constante de acoplamiento entre los campos. En el caso  $\xi = 0$  se dice que estamos en presencia de un acoplamiento mínimo entre al campo escalar y el fondo gravitatorio, y cuando  $\xi = 1/6$  estamos en presencia de un acoplamiento conforme. La acción para todo el sistema se puede escribir como

$$S = S_g + S_m \quad (2)$$

donde  $S_g$  se refiere a la acción clásica de Einstein-Hilbert para el campo gravitatorio

$$S_g = \frac{1}{16\pi} \int d^4x \sqrt{-g} (R - 2\Lambda) \quad (3)$$

y  $S_m$  es la acción clásica correspondiente al campo escalar

$$S_m = -\frac{1}{2} \int d^4x \sqrt{-g} \left[ \nabla^{\mu} \phi \nabla_{\nu} \phi + (m^2 + \xi R) \phi^2 \right] \quad (4)$$

En las ecuaciones anteriores,  $g$  es el determinante del tensor métrico del espacio-tiempo,  $\nabla_{\alpha}$  es el símbolo de derivación covariante respecto a cierta conexión afín definida en la variedad y  $\Lambda$  denota la constante cosmológica.

La acción (2) da lugar a un sistema de ecuaciones de Einstein-Klein-Gordon para los campos escalar y gravitacional. Concentrémonos por el momento en el campo escalar. La ecuación de Klein-Gordon que se deriva de (4) es

$$(\Delta - \xi R - m^2) \phi = 0 \quad (5)$$

donde  $\Delta = g^{\mu\nu} \nabla_{\mu} \nabla_{\nu}$  es el operador covariante de D'Alembert. Nuestra tarea es llevar a cabo la cuantización del campo escalar  $\phi$  que satisface (5). Para ello lo más conveniente es usar el formalismo de cuantización por medio de integrales continuales de Feynmann, y obtener la acción efectiva en forma de un desarrollo pertur-

bativo en serie de potencias de la constante de Dirac análogo al desarrollo en lazos usual de la teoría cuántica de campos. En este trabajo no daremos los detalles relacionados con todo este procedimiento, sino que solo mencionaremos brevemente sus resultados. El lector interesado puede consultar nuestros trabajos anteriores<sup>17,18</sup>.

El formalismo usual de la teoría cuántica de Campos nos permite obtener una expresión para la acción efectiva de un campo cuántico  $\Phi$  como desarrollo perturbativo en el número de lazos (recordar que  $\hbar = 1$ )

$$\Gamma(\Phi) = S(\Phi) + \sum_{k \geq 1} \Gamma_k(\Phi) \quad (6)$$

donde  $S(\Phi)$  es la acción clásica del campo libre. En nuestro caso particular la contribución de un lazo del campo escalar  $\phi$  a la acción efectiva puede expresarse en términos del operador diferencial  $\hat{D} = \Delta - \xi R - m^2$  que actúa sobre el campo en (5) según

$$\Gamma_{(1)} = -\frac{i}{2} \ln(\text{sdet} \hat{D}) \quad (7)$$

donde  $\text{sdet} \hat{F} = \exp(\text{str} \hat{F})$  es el superdeterminante funcional de Berezin<sup>15</sup> del operador  $\hat{F}$ , y

$$\text{str} \hat{F} = (-1)^i F_i^i = \int d^4 x (-1)^A F_A^A(x) \quad (8)$$

es la super-traza funcional<sup>15</sup>.

Usando la representación de Schwinger-DeWitt para el propagador del campo escalar  $\phi$ , podemos obtener para la acción efectiva renormalizada en la aproximación de un lazo la expresión general:

$$\Gamma_{(1)} = \int d^4 x \sqrt{-g} L_{ren} \quad (9)$$

donde la densidad lagrangiana renormalizada viene dada por

$$L_{ren} = \frac{1}{2(4\pi)^2} \sum_{k=3}^{\infty} \frac{\text{str} C_k(x, x)}{k(k-1)(k-2)m^{2(k-2)}} \quad (10)$$

Los coeficientes biescalares  $[C_k] = C_k(x, x')$ , cuyos límites de coincidencia aparecen bajo la operación de super-traza en (10) son conocidos como coeficientes de Hadamard-Minakshisundaram-DeWitt-Seeley (HMDS), y su complejidad crece rápidamente al crecer  $k$ . Los primeros tres coeficientes del desarrollo de Schwinger-DeWitt,  $C_0, C_1$ , y  $C_2$ , dan contribuciones a la parte divergente de la acción efectiva, y pueden ser absorbidos en la acción gravitacional clásica de Einstein-Hilbert (3) mediante la renormalización de las constantes gravitacional y cosmológica desnudas. Hay autores que han calculado algunos de los coeficientes HMDS por distintos métodos<sup>14,15</sup>, relacionados o no con al problema de la cuantización de campos, y se cuenta hoy con expresiones exactas de estos términos para  $k \leq 4$ .

Limitándonos a los términos proporcionales a  $m^{-2}$ , usando la integración por partes y las propiedades elementales del tensor de Riemann, obtenemos para la lagrangiana efectiva renormalizada la expresión<sup>17</sup>

$$L_{ren} = L_{ren}^C + \tilde{L}_{ren} \quad (11)$$

donde la parte conforme de la densidad lagrangiana efectiva es

$$L_{ren}^C = \frac{1}{192\pi^2 m^2} \left[ \Theta R \Delta R + \frac{1}{140} R_{\mu\nu} \Delta R^{\mu\nu} - \frac{8}{945} R_\nu^\mu R_\gamma^\nu R_\mu^\gamma + \frac{2}{315} R^{\mu\nu} R_{\gamma\rho} R_\mu^\gamma R_\nu^\rho + \frac{1}{1260} R_{\mu\nu} R^\mu_{\sigma\rho} R^{\nu\sigma\rho} + \frac{17}{7560} R_{\gamma\rho}{}^{\mu\nu} R_{\mu\nu}{}^{\sigma\tau} R_{\sigma\tau}{}^{\gamma\rho} - \frac{1}{270} R_\mu^\gamma R_\nu^\rho R_\sigma^\mu R_\tau^\nu R_\gamma^\sigma R_\rho^\tau \right] \quad (12)$$

y la parte restante de la densidad lagrangiana se escribe

$$\tilde{L}_{ren} = \frac{1}{192\pi^2 m^2} \left[ \frac{1}{30} \eta (R R_{\mu\nu} R^{\mu\nu} - R R_{\mu\nu\gamma\rho} R^{\mu\nu\gamma\rho}) + \frac{1}{2} \eta^2 R \Delta R - \eta^3 R^3 \right] \quad (13)$$

donde hemos usado  $\Theta = \frac{1}{252} - \frac{1}{30} \xi$  y  $\eta = \xi - \frac{1}{6}$ .

El vev del tensor de energía-impulso renormalizado del campo escalar masivo cuántico  $\phi$  puede finalmente ser obtenido por medio de la derivación funcional de la expresión (9) con respecto al tensor métrico  $g_{\mu\nu}$

$$\langle T_{\mu\nu} \rangle_{ren} = \frac{2}{\sqrt{-g}} \frac{\delta \Gamma_{(1)}}{\delta g^{\mu\nu}} \quad (14)$$

En general  $\langle T_\mu^\nu \rangle$  puede escribirse como suma de dos tensores, uno asociado al segundo término en la densidad lagrangiana (11), que denotaremos por  $D_\mu^\nu$  y otro, correspondiente al primer término en (11), que denotaremos por  $C_\mu^\nu$ , que es distinto de cero para cualquier valor de la constante de acoplamiento.

El término  $D_\mu^\nu$  desaparece cuando el acople entre el campo gravitatorio y el escalar es conforme. Este caso particular de acoplamiento, si bien es de gran importancia en la teoría cuántica de campos escalares en fondos curvos en general, en nuestro caso particular su importancia se ve disminuida debido a que el término de masa en el operador de Klein-Gordon rompe la invariancia de la acción efectiva respecto a transformaciones conformes del espacio-tiempo.

La expresión final que se obtiene para  $\langle T_\mu^\nu \rangle$  es extremadamente grande como para ser presentada en este trabajo, por lo que solo mostraremos los resultados que se obtienen para el término  $D_\mu^\nu$ . Sin embargo, como una simplificación adicional a la expresión que escribimos a continuación, cabe mencionar que ésta solo es válida en el caso en que el fondo gravitatorio es solución de las ecuaciones clásicas de Einstein en el vacío. Espacios tiempos de este tipo abundan en la literatura, y el ejemplo más conocido es el correspondiente a la solu-

ción de Schwarzschild. Remitimos al lector interesado a encontrar las expresiones completas válidas para espacio-tiempos de fondo arbitrarios en nuestros trabajos previos<sup>17,18</sup>.

Dados los elementos anteriores, la expresión obtenida para  $D_\mu^\nu$  es

$$D_\mu^\nu = \frac{\eta}{2880\pi^2 m^2} \left( 2g^{\alpha\beta} \nabla_\alpha \nabla_\beta R_{\gamma\lambda\sigma\rho} R^{\gamma\lambda\sigma\rho} \delta_\mu^\nu + 2\nabla_\tau R_{\gamma\lambda\rho\sigma} R^{\gamma\lambda\rho\sigma} - 2\nabla^\nu R_{\gamma\lambda\rho\sigma} \nabla_\mu R^{\gamma\lambda\rho\sigma} - \nabla^\nu \nabla_\mu R_{\alpha\beta\chi\delta} R^{\alpha\beta\chi\delta} - \nabla_\mu \nabla^\nu R_{\alpha\beta\chi\delta} R^{\alpha\beta\chi\delta} \right) \quad (15)$$

### 3 La métrica de una cuerda negra

Revisaremos en esta sección la métrica particular asociada a las soluciones de tipo cuerda negra en la Teoría general de la Relatividad. El espacio-tiempo de una cuerda negra cargada y en rotación, también conocida como agujero negro cilíndrico, es una solución estacionaria con simetría cilíndrica de las ecuaciones de Einstein-Maxwell, derivadas a partir de la acción clásica dada por

$$S_{CN} = S_g + S_{EM} \quad (16)$$

donde el primer término es el usual de Einstein-Hilbert dado por (3), y

$$S_{EM} = -\frac{1}{16\pi} \int d^4x \sqrt{-g} F^{\mu\nu} F_{\mu\nu} \quad (17)$$

corresponde a la presencia de un campo electromagnético descrito por el tensor de Maxwell:

$$F_{\mu\nu} = \partial_\mu A_\nu - \partial_\nu A_\mu$$

siendo  $A_\alpha$  el potencial vectorial del campo electromagnético. En un sistema de coordenadas cilíndricas  $(x^1, x^2, x^3, x^4) = (t, \rho, \varphi, z)$  se obtiene, en particular, para el elemento métrico de la solución de tipo cuerda negra estática sin carga eléctrica la expresión<sup>16</sup>

$$ds^2 = -\left( \alpha^2 \rho^2 - \frac{4M}{\alpha\rho} \right) dt^2 + \frac{1}{\left( \alpha^2 \rho^2 - \frac{4M}{\alpha\rho} \right)} d\rho^2 + \rho^2 d\varphi^2 + \alpha^2 \rho^2 dz^2 \quad (18)$$

donde  $M$  es la masa por unidad de longitud de la cuerda, y la constante  $\alpha$  se define por

$$\alpha^2 = -\frac{1}{3} \Lambda \quad (19)$$

donde  $\Lambda$  es una constante cosmológica negativa.

Como puede verse inmediatamente de (18), la métrica considerada se comporta como una correspondiente al espacio-tiempo anti-De Sitter en el límite  $\rho \rightarrow \infty$ , y por tanto no es globalmente hiperbólica.

La cuerda negra posee un horizonte de sucesos localizado a la distancia

$$\rho_H = \frac{\sqrt[3]{4M}}{\alpha},$$

y el comportamiento aparentemente singular en dicho horizonte es solo consecuencia de la deficiencia del sistema de coordenadas cilíndricas empleado, y no es una singularidad real. La única singularidad real ocurre en el origen de coordenadas, y es una singularidad polinómica, lo cual puede observarse si calculamos el escalar de Kreschtmann correspondiente, para el cual se obtiene

$$K = R_{\alpha\epsilon\eta\mu} R^{\alpha\epsilon\eta\mu} = 24\alpha^4 \left( 1 + \frac{M^2}{\alpha^6 \rho^6} \right).$$

### 4 Tensor de energía-momentum renormalizado para un campo escalar masivo en el espacio-tiempo de una cuerda negra estática

En el espacio-tiempo de una cuerda negra estática dado por (18), los resultados obtenidos para las componentes renormalizadas del valor esperado de vacío del tensor de energía-impulso correspondiente a un campo escalar masivo son muy simples. Para la parte conforme de dicho tensor obtenemos

$$C_t^t = \frac{11\alpha^9 \rho^9 - 201\alpha^3 M^2 \rho^3 + 1252M^3}{2520m^2 \pi^2 \alpha^3 \rho^9} \quad (20)$$

$$C_z^z = \frac{11\alpha^9 \rho^9 - 183\alpha^3 M^2 \rho^3 + 1468M^3}{2520m^2 \pi^2 \alpha^3 \rho^9} \quad (21)$$

$$C_\rho^\rho = \frac{11\alpha^9 \rho^9 + 189\alpha^3 M^2 \rho^3 - 308M^3}{2520m^2 \pi^2 \alpha^3 \rho^9} \quad (22)$$

donde se cumple la relación de simetría  $C_z^z = C_\varphi^\varphi$ .

Las componentes anteriores del tensor de energía-impulso no dependen de la constante de acoplamiento debido a que en el espacio-tiempo de una cuerda negra el escalar de Ricci es constante, solo depende de la constante cosmológica. El parámetro de acoplamiento solamente aparece en los términos que son proporcionales al D'Alembertiano del escalar de curvatura, por lo que en nuestro caso particular es idénticamente nulo. Los resultados obtenidos para las componentes de la parte restante del tensor de energía-momentum son:

$$D_t^t = \frac{\alpha^9 \rho^9 + 112\alpha^3 M^2 \rho^3 - 704M^3}{80m^2 \pi^2 \alpha^3 \rho^9 \eta^{-1}} + \Pi \quad (23)$$

$$D_z^z = \frac{\alpha^9 \rho^9 + 112\alpha^3 M^2 \rho^3 - 896M^3}{80m^2 \pi^2 \alpha^3 \rho^9 \eta^{-1}} + \Pi \quad (24)$$

$$D_\rho^\rho = \frac{\alpha^9 \rho^9 - 112\alpha^3 M^2 \rho^3 + 192M^3}{80m^2 \pi^2 \alpha^3 \rho^9 \eta^{-1}} + \Pi \quad (25)$$

donde  $\Pi = -\frac{9\eta^3 \alpha^6}{2\pi^2 m^2}$  y además  $D_z^z = D_\varphi^\varphi$ .

Si evaluamos las componentes anteriores en el horizonte de la cuerda negra, los resultados se simplifican

aun más, obteniéndose para el tensor de energía-momentum renormalizado

$$T_t^t|_H = -\frac{3}{2} \frac{\alpha^6 \eta}{\pi^2 m^2} \left( \frac{1}{40} + 3\eta^2 \right) + \frac{\alpha^6}{140\pi^2 m^2} \quad (26)$$

$$T_z^z|_H = -\frac{3}{2} \frac{\alpha^6 \eta}{\pi^2 m^2} \left( \frac{1}{20} + 3\eta^2 \right) + \frac{\alpha^6}{112\pi^2 m^2} \quad (27)$$

cumpliendo además las relaciones  $T_t^t|_H = T_\rho^\rho|_H$

$$\text{y } T_z^z|_H = T_\varphi^\varphi|_H.$$

En este punto conviene hacer un análisis del cumplimiento o no, por parte del campo escalar cuantizado, de las condiciones de energía que debe cumplir toda forma razonable de materia según la Teoría General de la Relatividad. La importancia de las condiciones de energía es clara, estas son parte indisoluble de la demostración de un conjunto de teoremas muy importantes de la TGR acerca de la formación de singularidades, la positividad de la masa y las leyes de la termodinámica de los agujeros negros<sup>19,20</sup>. Por la importancia que reviste para los resultados que se presentan a continuación, nos referiremos con cierto detalle al enunciado de una de las condiciones de energía existentes, a saber:

**Condición débil de energía.** La condición débil de energía plantea que la densidad de energía de cualquier distribución de materia, medida por un observador en el espacio-tiempo, debe ser no negativa. Debido a que un observador con tetravelocidad  $V^\alpha$  mide una densidad de energía igual a  $T_{\alpha\beta}V^\alpha V^\beta$ , debemos tener entonces que  $T_{\alpha\beta}V^\alpha V^\beta \geq 0$  para cualquier vector temporal  $V^\alpha$  orientado hacia el futuro. Esta condición implica, en términos de la densidad de energía  $\varepsilon$  y las presiones principales  $p_i$  que:  $\varepsilon \geq 0$  y además, para todo  $i$ , debe ser  $\varepsilon + p_i \geq 0$ .

Un análisis de las expresiones (26) y (27) nos lleva a la conclusión de que, en general, todas las componentes del tensor de energía-momentum renormalizado del campo escalar masivo serán positivas en el horizonte de la cuerda negra para aquellos valores de la constante de acoplamiento  $\xi \leq 0.26$ . Si definimos como es usual la densidad de energía según  $\varepsilon = -T_t^t$ , entonces vemos que

en dicha hipersuperficie la condición de energía débil se viola para esos valores de la constante de acoplamiento. Los casos más interesantes desde el punto de vista físico, a saber, los casos de acoplamiento mínimo y conforme satisfacen la condición mencionada. Por otro lado, un campo escalar sin masa viola en dicha hipersuperficie no solo la condición débil, sino también la nula y la fuerte, según los resultados reportados por DeBenedictis<sup>21</sup>. Es interesante hacer notar que recientemente hemos encontrado que en el caso de un campo espinorial masivo también se viola la condición débil de energía en el horizonte de una cuerda negra estática<sup>22</sup>.

Las violaciones de las condiciones de energía de un

campo material, como resultado de la cuantización del mismo en un fondo gravitacional, resultan en extremo muy pequeñas. De hecho, los valores obtenidos para el  $\langle T_{\mu\nu} \rangle$  del campo son solo de primer orden en  $\hbar$  (aproximación de un lazo). En realidad aun no queda muy claro si es posible o no obtener violaciones de las condiciones de energía clásicas capaces de cambiar sustancialmente las propiedades globales del espacio-tiempo de fondo, y permitir, por ejemplo, la existencia en nuestro universo de objetos tan interesantes y controvertidos como los agujeros de gusano macroscópicos.

## 5 Conclusiones

Se consideró la cuantización de un campo escalar masivo en un espacio-tiempo de fondo arbitrario, usando la aproximación de Schwinger-DeWitt válida en el límite de masas del campo grandes. Se presentaron expresiones para la densidad lagrangiana efectiva renormalizada y el valor esperado de vacío del tensor de energía-momentum del campo escalar hasta términos lineales en el inverso del cuadrado de la masa del campo. Se discutieron los resultados en el caso particular de un espacio-tiempo correspondiente a una cuerda negra estática y sin carga eléctrica, encontrándose que para determinados valores de la constante de acoplamiento entre el campo escalar y el gravitatorio, la condición débil de energía se viola en el horizonte de sucesos.

La polarización del vacío como resultado de la presencia de un campo gravitacional de fondo, trae como consecuencia la posibilidad de existencia de correcciones cuánticas a dicho campo gravitacional. Estas correcciones pueden determinarse en principio si se resuelven las ecuaciones semiclásicas de Einstein, en las que los resultados obtenidos para  $\langle T_{\mu\nu} \rangle$  pueden utilizarse como fuentes en dichas ecuaciones. La solución de este problema será el objeto de un próximo reporte.

## Agradecimientos

Deseo agradecer al Dr. Alejandro Cabo del ICIMAF, por la colaboración en la resolución de los problemas presentados en este trabajo, y a Madeyvys Chacón Toledo, por las opiniones interesantes planteadas durante la realización del mismo. También fueron muy fructíferas las discusiones con el Dr. Eugenio Bezerra de Mello, de la Universidad Federal de Paraíba, en Joao Pessoa, Brasil, y el Dr. Antoine Folacci, de la Universidad de Corsica, en Francia. Gracias al Centro Internacional de Física Teórica Abdus Salam, en Trieste, Italia, por el apoyo económico.

## Referencias

1. N. D. Birrel y P. C. Davies, *Quantum Fields in Curved Space* (Cambridge University Press, Cambridge, 1982).
2. S. W. Hawking, *Commun. Math. Phys.* 43, 199 (1975).

3. C. W. Misner, K. S. Thorne y J. A. Wheeler, *Gravitation* (Freeman, san Francisco, 1973).
4. P. R. Anderson, W. Hiscock y D. Samuel, *Phys. Rev. D* 51, 4337 (1995).
5. V. P. Frolov y A. I. Zenikov, *Phys. Lett.* 115B, 372 (1982); V. P. Frolov y A. I. Zelnikov, *Phys. Lett* 123B, 197 (1983); V. P. Frolov y A. I. Zelnikov, *Phys. Rev D* 29, 1057 (1984).
6. J. S. Dowker y R. Critchley, *Phys. Rev D* 13, 3224 (1976); L. S. Brown y J. P. Cassidy, *Phys. Rev D* 15, 2810 (1977).
7. B. Allen y A. Folacci, *Phys. Rev.D* 35, 3771 (1987); A. Folacci, *J. Math. Phys* 32, 2813 (1991).
8. K. Kirsten y J. Garriga, *Phys. Rev D* 48, 567 (1993).
9. K. H. Howard y P. Candelas, *Phys. Rev. Lett* 53, 403 (1984); P. Candelas, *Phys. Rev. D* 21, 2185 (1980).
10. M. S. Fawcett, *Commun. Math. Phys* 89, 103 (1983).
11. B. P. Jensen y A. C. Ottewill, *Phys. Rev D* 39, 1130 (1989); B. P. Jensen, J. G. McLaughlin y A. C. Ottewill, *Phys. Rev D* 45, 3002 (1982).
12. E. R. Bezerra de Mello, V. B. Bezerra y N. R. Khusnutdinov, *Phys. Rev D* 60, 063506 (1999); J. Matyjasek, *Phys. Rev. D* 61, 124019 (2000).
13. B. S. DeWitt, *Phys. Rept* 53, 1615 (1975).
14. A. O. Barvinsky y G. a. Vilkovinsky, *Phys. Rept* 119, 1 (1985).
15. I. G. Avramidi, *Nucl. Phys. B* 355, 712 (1991); I. G. Avramidi, PhD thesis, hep-th/9510140.
16. J. P. S. Lemos y V. T. Zanchin, *Phys. Rev. D* 54, 3840 (1996).
17. Owen Pavel Fernández Piedra y Alejandro Cabo montes de Oca, *Phys. Rev. D* 75, e107501 (2007).
18. Owen Pavel Fernández Piedra y Alejandro Cabo montes de Oca, gr-qc/0701135, enviado a *Int. J. Mod. Phys. A*.
19. S. W. Hawking y G. F. R. Ellis, *The Large Scale Structure of Space-Time* (Cambridge University Press, Cambridge, 1973).
20. R. M. Wald, *General Relativity* (Chicago, 1984).
21. A. De Benedictis, *Gen. Rel. Grav* 31, 1549 (1999); A. De Benedictis, *Class. Quant. Grav.* 16, 1965 (1999).
22. Owen Fernández Piedra and Alejandro Cabo, en vías de publicación, *Phys. Rev. D* (2007).

## Síntesis y caracterización de nanopartículas magnéticas basadas en la $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ tipo espinela

A. Alvarez-Paneque <sup>a†</sup>, S. Díaz <sup>a</sup>, P. Santiago-Jacinto <sup>b</sup>, y E. Reguera <sup>a,c</sup>

a) Instituto de Ciencias y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana, Cuba; paneque@imre.oc.uh.cu

b) Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F., México

c) Centro para las Ciencias Aplicadas y Tecnologías Avanzadas del IPN, México D.F., México

†autor para la correspondencia

Recibido el 15/05/08. Aprobado en versión final el 15/07/2008.

**Sumario.** Se describe un método de síntesis por microemulsión en micelas inversas en el sistema agua/tolueno usando dodecilmecanosulfonato de sodio (NaDBS) como surfactante para sintetizar nanopartículas (NPs) superparamagnéticas (SPM) de ferrita de manganeso ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ). Se introdujo una variación al método de síntesis reportado en la literatura, siendo esta realizar un tratamiento térmico a reflujo antes del tratamiento en atmósfera inerte. Esto permitió obtener un material con una cristalinidad adecuada y un comportamiento SPM. Se caracterizó el producto obtenido por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y magnetometría vibracional. El patrón de DRX de polvo reveló la formación de la fase  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , tipo espinela, de grupo espacial  $Fd3m$ , acompañada de la fase secundaria hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) de grupo espacial  $R-3c$ . El tamaño de las nanopartículas fue estimado a partir del ajuste del perfil del patrón de polvos, obteniéndose tamaños promedios que variaron entre 5 y 25 nm en dependencia del tratamiento térmico a que fueron sometidas. La magnetometría vibracional mostró que las NPs de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  de menor tamaño, preparadas siguiendo esta ruta de síntesis presentaron un comportamiento SPM a temperatura ambiente. Se estimó además el grosor de la capa magnéticamente inactiva, de alrededor de 0,9 nm, responsable de la disminución de los valores de magnetización de saturación ( $\sigma_s$ ) al disminuir el tamaño de partículas.

**Abstract.** An inverse micelle preparative technique in water/toluene system using sodium NaDBS as surfactant that lead to magnetic materials with nanometer dimensions is described. Superparamagnetic spinel type manganese ferrite ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) was prepared by the method. A modification to the preparative technique reported in the literature was applied, which was to make a reflux before the thermal treatment in an inert atmosphere. With this variation an optimal crystallinity and superparamagnetic behavior was observed. The product obtained was then characterized from X-ray diffraction, transmission electron microscopy and vibrational magnetometry. The powder X-ray diffraction pattern revealed that the  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  nanocrystals had an  $Fd3m$  cubic spinel structure, accompanied by  $R-3c$  spatial group hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) as secondary phase. By means of the powder pattern profile fitting, average particles size between 5 and 25 nm were estimated, depending on the thermal treatment applied. The vibrational magnetometry showed that the smaller  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles prepared according to that synthetic route were found to have a superparamagnetic behavior at room temperature. Also, from the collected magnetic data, the "dead layer" was estimated to be 0.9 nm. This magnetically inactive layer is found to be responsible of the saturation magnetization decrease with smallest nanoparticles sizes.

**Palabras clave.** Ferrite, 75.50.Gg, magnetic nanoparticles, 75.50.Tt, superparamagnetism 75.50.Vv.

### 1 Introducción

Las nanotecnologías involucran el estudio, control y ma-

nipulación de materiales en la escala nanométrica, es decir, con dimensiones por debajo de los 100 nm. El reciente interés por los nuevos materiales nanoestructura-

dos radica en las inusuales propiedades (eléctricas, químicas, físicas, estructurales y magnéticas) que estos presentan, en comparación con sus análogos de la escala masiva<sup>1,2</sup>. La obtención de NPs magnéticas con tamaños por debajo de los 20 nm resulta de una significativa importancia, debido a sus variados usos en Biomedicina<sup>3,4</sup>. En este sentido, la síntesis química de NPs basadas en ferritas tipo espinela ( $MFe_2O_4$ ;  $M = Mg, Zn, Fe, Co, Ni, Mn$ ) a partir de la coprecipitación controlada de iones en el interior de micelas inversas, ha demostrado la capacidad de este método para controlar el tamaño de partículas, la distribución de tamaños, así como la estequiometría y la ocupación catiónica<sup>5</sup>.

En este contexto, se obtuvo un sistema de NPs SPM basado en la  $MnFe_2O_4$  tipo espinela, mediante el método de microemulsión usando dodecilmencenosulfonato de sodio (NaDBS) para formar micelas inversas en el sistema de disolventes agua/tolueno. Fueron introducidas sensibles variaciones a la técnica reportada en trabajos anteriores<sup>6</sup> con el objetivo de mejorar la cristalinidad del material obtenido. Este se caracterizó mediante las técnicas de DRX, TEM, y magnetometría vibracional, encontrándose claras correlaciones entre el modo de preparación, los tamaños promedios de NPs obtenidas y las propiedades magnéticas.

Esta contribución es parte de un estudio orientado hacia la obtención de NPs SPM funcionalizadas con moléculas orgánicas para diferentes aplicaciones biológicas, entre las que destacan, agentes de contraste en MRI, liberadores de fármacos sitio-específicos, bioquímica analítica y transductores moleculares en general.

## 2 Parte experimental

**Materiales y métodos.** Todos los reactivos químicos utilizados durante el transcurso del trabajo fueron de grado puro para análisis y fueron usados sin purificaciones adicionales. Los reactivos empleados fueron: NaDBS (Sigma-Aldrich), Tolueno (BDH),  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$  (Sigma-Aldrich);  $MnSO_4 \cdot H_2O$  (BDH) y NaOH (Panreac) y nitrógeno gaseoso de producción nacional. Se usó agua destilada a lo largo de todo el proceso de síntesis.

Los patrones de DRX fueron registrados en un difractor D-5000 (Siemens) usando la geometría Bragg-Brentano y radiación  $K_\alpha Cu$ . El patrón de la muestra RF-1 fue medido de 25 a  $80^\circ/2\theta$  a un paso de  $0,04^\circ$  y los patrones de las muestras RF-2, RF-3 y RF-4 fue medido de 25 a  $105^\circ/2\theta$  usando el mismo paso. En el ajuste de los perfiles de los patrones de DRX fue utilizado el programa Fullprof<sup>7</sup>. El fondo fue modelado con una función polinomial de tercer orden. Se usó un patrón de hexaboruro de lantano para calcular la función de resolución instrumental. El método de Le Bail<sup>8</sup> implementado en el programa Fullprof se usó para obtener información sobre los parámetros de celda, tamaños de cristalita y el porcentaje de cada fase presente en las muestras.

Fueron obtenidas micrografías TEM usando un ins-

trumento JEOL 4000-EX de 400 kV como fuente de aceleración, depositando una gota de una dispersión etanólica de las NPs en rejillas de Cu de 200 mesh recubiertas con una capa fina de carbón amorfo. El mismo equipamiento y condiciones experimentales fueron usados para obtener los patrones de difracción de electrones de determinada área seleccionada (SAED).

Las mediciones magnéticas fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente, usando un magnetómetro vibracional (VSM, Oxford modelo 3001 1,6 T), de  $10^{-4}$  emu de sensibilidad y a un paso de barrido de 5 Oe. La región alrededor del origen de la curva de magnetización fue barrida lentamente con el objetivo de identificar aquellas muestras de NPs con remanencia y coercitividad cercanas a cero.

**Procedimiento de síntesis.** La ruta de síntesis seleccionada toma en cuenta reportes previos concernientes con la obtención de NPs por el método de microemulsión<sup>5,6</sup>, introduciendo apropiadas modificaciones con el objetivo de obtener un producto final con las propiedades estructurales y magnéticas deseadas.

La síntesis se inicia disolviendo 1 mmol de  $MnSO_4 \cdot H_2O$  y 1 mmol de  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$  en 10 mL de agua, para obtener una relación molar Mn(II)/Fe(III) = 1/2. Luego se añaden 10 mL de una disolución acuosa de NaDBS de concentración 0,4 M en la disolución madre de las sales metálicas seguido de la adición de un volumen considerable de tolueno. La proporción de volúmenes agua/tolueno determina el diámetro interior de las micelas inversas, y por tanto, en buena medida, el tamaño de las NPs de  $MnFe_2O_4$ . Para preparar NPs de diámetros de alrededor de una decena de nanómetros se usa una proporción volumétrica de 1/20 para la relación agua/tolueno.

| Muestra | Condiciones experimentales   |
|---------|--|
| RF-1    | Reflujo 100 °C, 6 h  |
| RF-2    | 1) Reflujo 100 °C, 1 h<br>2) 350 °C, 12 h, atmósfera de N <sub>2</sub> |
| RF-3    | 500 °C, 12 h, atmósfera de N <sub>2</sub>                              |
| RF-4    | 600 °C, 2 h, atmósfera de N <sub>2</sub>                               |

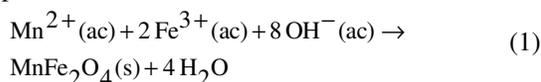
Después de 12 horas de agitación magnética intensa, la mezcla se torna una disolución monofásica que contiene a las micelas inversas. Para formar coloides del precursor de  $MnFe_2O_4$  en el interior de las micelas, se adicionan, gota a gota, 16 mL de una disolución acuosa de NaOH de concentración 1,0 M; manteniendo una fuerte agitación. Se tuvo un especial cuidado en el control del pH del medio micelar. La solución se agita durante dos horas más para asegurar la completa formación de los coloides. Seguidamente el volumen de la mezcla de reacción es reducido mediante rotoevaporación al vacío, hasta casi sequedad. El producto así obtenido se lava reiteradas veces con agua y etanol para eliminar el exceso de surfactante y las sales solubles presentes, y se

colecta finalmente mediante centrifugación, como un polvo fino carmelita casi negro. El producto obtenido fue entonces sometido a tratamientos térmicos que se describen en la Tabla I.

### 3 Resultados y discusión

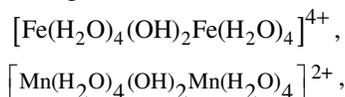
La obtención de NPs magnéticas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  por vía química húmeda como en el caso del procedimiento de síntesis arriba descrito, transcurre a través de la formación de varios productos intermedios, lo cual fue comprobado a partir del estudio de DRX (ver figura 1).

La reacción química de formación de la  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  se puede plantear en su forma iónica como:



Sin embargo, es conocida la marcada tendencia de los iones metálicos de la primera serie de transición a formar hidratos con geometrías octaédricas bien definidas. Esto viene dado por la capacidad de solvatación del agua debido a su elevada polaridad y su alto valor de constante dieléctrica, así como, debido al poder polarizante del catión metálico en cuestión (radios atómicos  $r$  pequeños y altas cargas positivas  $Z$ ). Si se tiene en cuenta el mayor carácter ácido de los protones del agua de coordinación con relación a las moléculas de agua libres en el disolvente y la cierta probabilidad de solapamiento de los orbitales de valencia de los iones solvatados y las moléculas de agua de coordinación, resulta muy favorecida una transferencia electrónica desde el orbital molecular no enlazante de la molécula de agua a los orbitales atómicos  $d$  del catión, parcialmente llenos, al aumentar la concentración hidroxílica del medio. La transferencia resulta más significativa (enlace  $\text{M}-\text{O}$  más fuerte, mayor labilidad del protón saliente) si el catión posee mayor poder polarizante (factor  $Z/r^2$ ).

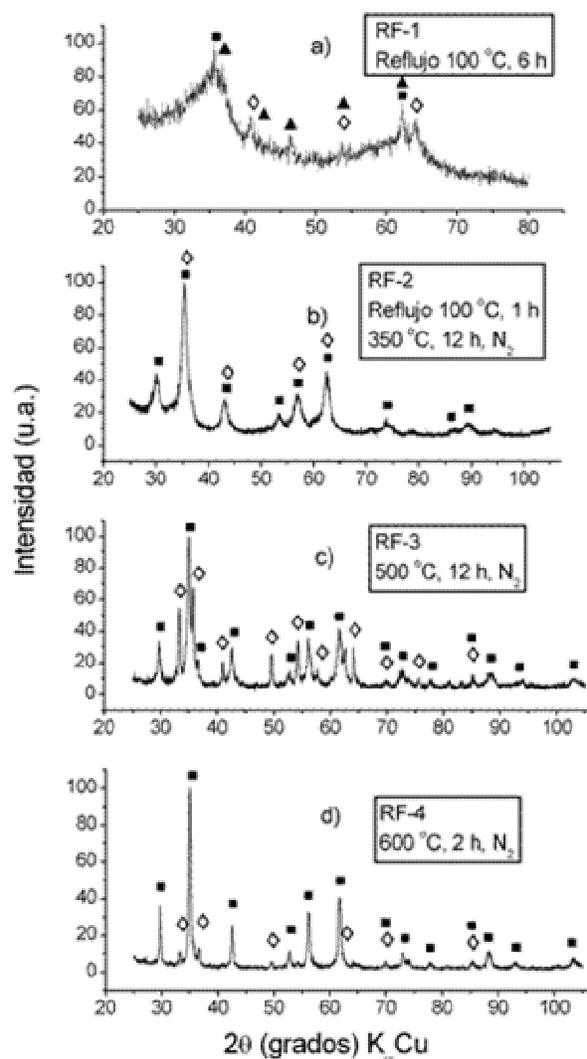
Con este trasfondo, la precipitación de iones en disolución acuosa con el aumento del pH, resulta el último estado de una serie de reacciones de condensación que producen entidades policatiónicas solubles, tales como



etc.<sup>9</sup>. Mediante sucesivas reacciones de terminación, y continuos procesos de disolución y reprecipitación, ocurre la formación de varios hidróxidos ( $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ), oxihidróxidos ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_5\text{O}_7\text{OH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) y óxidos ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ )<sup>9</sup>. Así, fue posible determinar a partir del patrón de DRX de la figura 1a, la presencia de las fases ferrihidrita ( $\text{Fe}_5\text{O}_7\text{OH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) y ferrita de manganeso ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) en la muestra RF-1. El patrón de DRX revela que esta muestra aún resulta de muy pobre cristalinidad debido al insuficiente tratamiento térmico recibido.

En la figura 1 se observan los patrones de DRX de muestras obtenidas aplicando diferentes tipos de tratamientos térmicos y en diferentes condiciones. Así, se

puede ver en la figura 1a una mezcla de fases formada por los precursores amorfos antes mencionados, y en la figura 1 b-d los patrones de materiales altamente cristalinos formados por NPs de ferrita de manganeso y hematita.



**Figura 1.** Patrones de DRX para sistemas de NPs magnéticas obtenidos con distintos tratamientos térmicos; donde  $\diamond$ ,  $\blacktriangle$  y  $\blacksquare$  corresponden a las fases hematita, ferrihidrita y ferrita de manganeso, respectivamente.

Mediante el ajuste de los perfiles de los patrones de las muestras RF-2, RF-3 y RF-4 usando el método de Le Bail, se comprobó que efectivamente nos encontramos en presencia de NPs de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  de estructura cúbica espinela y grupo espacial  $Fd3m$  (JCPDS PDF# 10-0319)<sup>10</sup> y de NPs de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  que pertenece al sistema romboédrico y de grupo espacial  $R-3c$  (JCPDS PDF# 87-1164)<sup>10</sup>, como fase minoritaria (ver tabla II).

De los resultados de la Tabla II puede ser apreciado que si se realiza directamente un tratamiento térmico bajo flujo de nitrógeno, al precursor obtenido mediante la coprecipitación en fase acuosa, se produce una cantidad considerable de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) como fase secunda-

ria, lo cual resulta en perjuicio de las propiedades magnéticas del material que se pretende obtener.

Puede ser visto, por ejemplo, que la muestra RF-3 presenta alrededor de un 34 % de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ver Tabla II). En este trabajo, se plantea una modificación al procedimiento de síntesis, que consiste en realizar primero un tratamiento a reflujo a 100 °C como se hizo para la muestra RF-2, y después el tratamiento en atmósfera inerte. De los resultados mostrados en la Tabla II, se puede advertir que con esta variante se obtienen NPs de óptima cristalinidad y se logra la conversión en fase acuosa de buena parte de la fase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Para esta muestra se obtuvo alrededor de un 80 % de NPs de MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de 5,9 nm promedio en diámetro, y presentó comportamiento SPM, como se verá más adelante mediante el estudio de la respuesta magnética del material por magnetometría vibracional.

Si se analiza en las muestras RF-3 y RF-4, la disminución de la cantidad de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ver Tabla II) con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico, puede ser sugerido que ha tenido lugar un proceso de disolución sólida<sup>11</sup>. Mediante este proceso, creemos que los iones Fe<sup>3+</sup> de la hematita penetran en la estructura cúbica tipo espinela para ocupar vacancias catiónicas que predominan si la coprecipitación química en fase acuosa se realizó en un medio rico en oxígeno, como en nuestro caso<sup>12</sup>. Si el mecanismo de disolución sólida fuera del tipo intersticial, tendría que venir acompañado de un aumento del parámetro de celda de la MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en la muestra RF-4, lo cual no ocurre, como puede ser observado en la Tabla II.

La alta cristalinidad de la muestra RF-2 puede ser observada a partir de la micrografía de TEM de la figura 2. En esta se pueden observar planos atómicos bien definidos, demostrando así la uniformidad de los nanocristales obtenidos. La estimación del tamaño promedio de cristalitas realizado a partir de los patrones de DRX, fue confirmada mediante el estudio de microscopía, encontrándose un diámetro medio de 6,06 ± 1,2 nm a partir de la medición de más de 30 nanopartículas en una misma imagen.

Se estimó una distancia interplanar aproximadamente igual a 3,0 Å, la cual está en correspondencia con la familia de planos (220)<sup>10</sup> a lo largo del eje de zona [001]. Insertado en la figura 3 se muestra el patrón de la transformada rápida de Fourier (FFT) de la difracción de electrones para la NP de la izquierda de la imagen presentada, correspondiente a una red cúbica centrada en las caras.

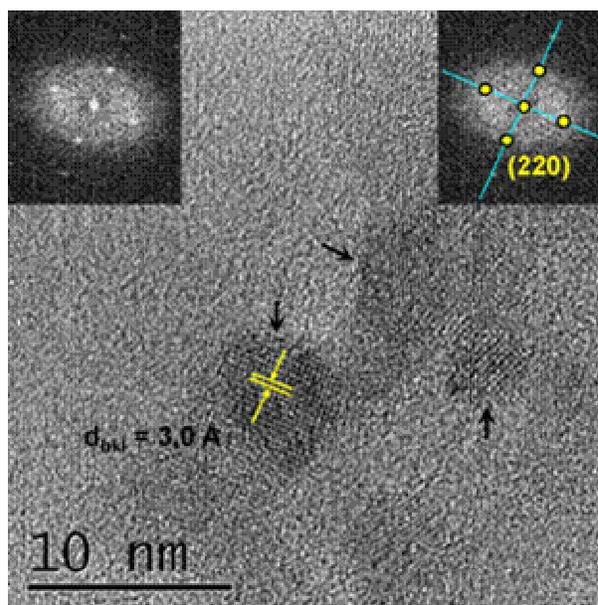
El estudio de las propiedades magnéticas de las muestras obtenidas, en conjunto con los resultados de DRX ya vistos, permitió encontrar correlaciones entre los tamaños de NPs y los valores de coercitividad H<sub>c</sub> y magnetización de saturación  $\sigma_s$ , permitiendo así, determinar qué condiciones experimentales resultan adecuadas para obtener NPs con comportamiento SPM y de óptima cristalinidad. A temperatura ambiente, la hematita es un ferromagneto/antiferromagneto desordenado débil, con una magnetización de saturación  $\sigma_s = 0,4$  emu/g para el

material de tamaño masivo<sup>13</sup>.

**Tabla II**

Resultados del ajuste de perfil por el método de Le Bail para muestras sometidas a diferentes tratamientos térmicos, donde PF es el porcentaje de cada fase, Tp el tamaño de partícula y  $\chi^2$  el estimador de la bondad del ajuste.

| Muestra | Fase                                     | PF (%) | Parámetro (Å)         | Tp (nm) | $\chi^2$ |
|---------|--|--------|-----------------------|---------|----------|
| RF-2    | MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>         | 80,4   | 8,48 (9)              | 5,9     | 1,27     |
|         | $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 19,6   | 5,10 (8)<br>13,66 (4) | 6,6     |          |
| RF-3    | MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>         | 66,1   | 8,51 (9)              | 12,8    | 1,42     |
|         | $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 33,9   | 5,03 (3)<br>13,73 (5) | 24,0    |          |
| RF-4    | MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>         | 90,7   | 8,50 (2)              | 19,3    | 1,43     |
|         | $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 9,3    | 5,04 (2)<br>13,69 (9) | 24,7    |          |



**Figura 2.** Micrografía TEM de nanocristales de MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Insertado se muestra la imagen de la transformada rápida de Fourier (FFT) correspondiente a la familia de planos (220) de una red fcc a lo largo del eje de zona [001]. Los diámetros promedios de las nanopartículas señaladas (de izquierda a derecha) fueron 8,0; 6,3 y 4,7 nm, respectivamente.

En el cálculo de los valores de magnetización fue tomado en cuenta la presencia de la hematita como fase secundaria. Fueron usadas las proporciones de fases calculadas a partir de los ajustes de perfil de DRX, con el objetivo de estimar los valores de magnetización correspondientes sólo a la fase ferrimagnética MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Para NPs resulta muy difícil alinear todos los espines en una misma dirección, aún con campos altos, por lo que para obtener los valores de magnetización de saturación  $\sigma_s$ , se graficó la magnetización ( $\sigma$ ) obtenida de la

curva de histéresis en función del inverso del campo aplicado ( $1/H$ ). De esta forma se obtuvo por extrapolación el valor de  $\sigma$  máximo ( $\sigma_S$ ) cuando  $H$  tiende al infinito<sup>14</sup>.

Todas las muestras se llevaron hasta 16 KOe, para tratar de asegurar la máxima saturación magnética. Con posterioridad se bajó el campo hasta 3 KOe y ahí se comenzó el mapeo con un paso de campo de 5 Oe/s.

La figura 3 muestra la porción del origen de coordenadas de los lazos de histéresis obtenidos a temperatura ambiente para los sistemas de NPs de  $MnFe_2O_4$  de las muestras RF-2, RF-3 y RF-4, con tamaños promedios estimados según DRX, iguales a 5,9, 12,8 y 19,3 nm, respectivamente. En esta figura se puede observar la aparición de histéresis para los lazos correspondientes a las muestras de mayores tamaños de NPs (RF-3 y RF-4). Esto puede ser explicado a partir de la teoría de Stoner y Wohlfarth del superparamagnetismo<sup>15</sup>, según la cual dos estados de mínima energía dados por dos direcciones de magnetización con los momentos magnéticos en sentidos contrarios, se encuentran separados por una barrera energética igual a la energía de anisotropía magnética del material dada por:

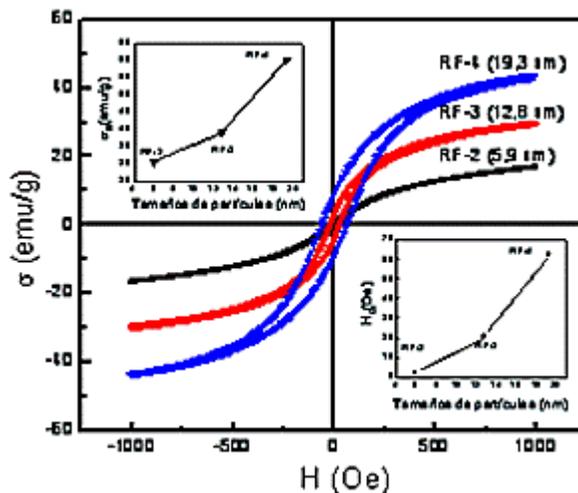
$$E_A = KVsen^2\theta \quad (2)$$

donde  $K$  es la constante de anisotropía magnética del material,  $V$  el volumen de la partícula y  $\theta$  es el ángulo que se forma entre el vector de magnetización y el eje fácil de la partícula. De esta forma resulta que para los sistemas de NPs de menores tamaños (y por tanto menor  $V$ ), esta barrera energética podrá ser superada por activación térmica a temperatura ambiente. Esta es la razón por la cual la disminución del tamaño de NPs provoca una marcada disminución de la remanencia y la coercitividad ( $H_C$  vs tamaños de NPs insertado debajo en la figura 3). De aquí puede ser determinado que sólo el sistema de NPs de la muestra RF-2, tratada a reflujo antes de ser sometido al tratamiento térmico bajo atmósfera inerte, presenta comportamiento SPM ( $H_C \approx 0$ ). Para las muestras que sólo fueron tratadas térmicamente en fase sólida, se requirieron temperaturas mayores para lograr óptimos ordenamientos cristalinos, lo que trajo como consecuencia, la aparición de coercitividades significativas (muestras RF-3 y RF-4).

La existencia de campos coercitivos está influenciada no sólo por el tamaño de las partículas, si no también por la composición de fases del sistema como un todo. Esto resalta al analizar los resultados obtenidos para las muestras RF-4 y RF-2. Véase en la Tabla II cómo la muestra RF-4 tiene una mayor proporción de  $MnFe_2O_4$  que la RF-2 y sin embargo su coercitividad es mayor. Resulta claro entonces que la disminución de  $H_C$  (tendiendo a cero) para RF-2 (véase figura 3) que tiene menor proporción de  $MnFe_2O_4$  está directamente relacionado con el tamaño de partícula estimado y reportado en la Tabla II.

Estudios recientes mediante espectroscopia Mössbauer, y que se encuentran todavía en curso, han mostrado que el tratamiento a reflujo a 100 °C antes del tratamiento en fase sólida bajo atmósfera inerte (muestra RF-2), es

el responsable de la formación de NPs SPM (véase la figura 3) y con una óptima cristalinidad (nótese las figuras 1b y 2).



**Figura 3.** Lazos de histéresis obtenidos a 293 K para NPs de  $MnFe_2O_4$  de varios tamaños. Insertado arriba: Correlación entre la magnetización de saturación ( $\sigma_S$ ) y el tamaño promedio de NPs. Insertado abajo: Correlación entre la coercitividad ( $H_C$ ) y el tamaño promedio de NPs.

Del análisis de la gráfica insertada en la figura 3, arriba a la izquierda, resulta notable que ocurre una disminución de la  $\sigma_S$  al disminuir el diámetro medio de NPs, y que aún para la muestra RF-4, de partículas más grandes, todavía la  $\sigma_S$  no alcanza el valor reportado para la  $MnFe_2O_4$  de tamaño masivo  $\sigma_S(\infty) = 80$  emu/g<sup>16</sup>. Este comportamiento ha sido observado en varios sistemas basados en ferritas<sup>17, 18</sup>.

Diversos autores<sup>19, 20</sup> han explicado este comportamiento por la formación de una capa magnéticamente inactiva (CMI) en la superficie de la NP. Así, asumiendo que el grosor  $t$  de dicha CMI es constante para un material dado, la magnetización puede ser correlacionada con el  $T_p$ , en primera aproximación, de acuerdo a la ecuación 3 propuesta en la literatura<sup>16</sup>:

$$\sigma_S = \sigma_S(\infty) \left( 1 - \frac{6t}{T_p} \right) \quad (3)$$

De esta manera, fue estimado el grosor de la CMI en alrededor de 0,9 nm, lo cual está en concordancia con resultados reportados anteriormente para NPs de  $MnFe_2O_4$ <sup>16, 20</sup>. El ajuste lineal no fue muy exitoso ( $R = -0,86$ ), debido a la falta de un mayor tamaño muestral. La  $\sigma_S$  de la fase secundaria hematita es despreciable para estos tamaños nanométricos, por lo que no se tuvo en cuenta en el cálculo del grosor de la CMI.

## 4 Conclusiones

Se obtuvo un sistema de NPs con comportamiento SPM ( $H_C \approx 0$ ) basado en  $MnFe_2O_4$  tipo espinela de alrededor de 5,9 nm en diámetro y  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  hexagonal de  $T_p$  de al-

rededor de 6,6 nm, como fase secundaria. Se realizó una modificación al procedimiento de síntesis reportado en la literatura, que permitió obtener un material con comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente y una óptima cristalinidad. Esta modificación consistió en realizar un reflujo a 100 °C, antes de realizar el tratamiento en fase sólida bajo flujo de N<sub>2</sub>. De la disminución de la  $\sigma_s$  al disminuir los tamaños de NPs, se estimó el grosor de la CMI responsable de este comportamiento, en aproximadamente 0,9 nm.

## Agradecimientos

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el proyecto SEP-CONACyT 61541. Los autores además, agradecen los valiosos consejos y comentarios de los Dres. Francisco Calderón y Mayra P. Hernández, así como a los Dres. Joelis Rodríguez y Julio Duque por su apoyo en el procesamiento de los datos de DRX. Resulta inestimable además la ayuda del Ing. Carlos Canino en el diseño y montaje de parte del arreglo experimental y del Téc. Gustavo Pérez por su asesoramiento en el uso del control de temperatura.

## Referencias

1. C. Burda, X. Chen, R. Narayanan and M.A. El-Sayed, *Chem. Rev.* 105, 1025-1102, (2005).
2. A.P. Alivisatos, *Science* 271, 5251, 933-937, (1996).
3. B., Bhushan, *Springer Handbook of Nanotechnology*, First Edition, Spinger-Verlag, Berlin Heidelberg, 307-315, (2004).
4. F. Schüth, A.H. Lu and E.L. Salabas, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 1222-1244, (2007).
5. C.R. Vestal, and Z.J. Zhang, *Int. J. of Nanotechnology* 1, 1/2, 240-263, (2004).
6. C. Liu, B. Zou, A.J. Rondinone and Z.J. Zhang, *J. Phys. Chem. B* 104, 6, 1141-1145, (2000).
7. J. Rodríguez-Carvajal and T. Roisnel, *FULLPROF 2005*, Institute Leon Brillouin, Saclay, (2005).
8. A.L. Bail, H. Duroy and J.L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* 23, 447-452, (1988).
9. J.P. Jolivet, M. Henry and J. Livage, *Metal Oxide Chemistry and Synthesis. From Solution to Solid State*, First Edition, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, (2000).
10. PC PDFWIN, Version 2.4, JCPDS-ICDD, (2003).
11. A.R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, Tenth Edition, John Wiley & Sons Inc., Chichester, 358-374, (1998).
12. G. Bonsdorf, K. Schafer, K. Teske, H. Langbein and H. Ullmann, *Solid State Ionics* 110, 73-82, (1998).
13. Y. Hou, Z. Xu and S. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 6329-6332, (2007).
14. C. Liu and Z.J. Zhang, *Chem. Mater.* 13, 2092-2096, (2001).
15. E.C. Stoner and E.P. Wohlfarth, *Trans. Roy. Soc. A240*, 599-642, (1948).
16. J.P. Chen, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, G.C. Hadjipanayis, E. Devlin and A. Kostikas, *Physical Review B* 54, 13, 9288-9296, (1996).
17. T. Sato, T. Iijima, M. Seki and N. Inagaki, *J. Magn. Mater.* 65, 252-256, (1987).
18. G. Balaji, N.S. Gajbhiye, G. Wilde and J. Weissmüller, *J. Magn. Mater.* 242-245, 617-620, (2002).
19. R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, E.J. McNiff Jr. and S. Foner, *Materials Science Forum* 235-238, 643-650, (1997).
20. M. Zheng, X.C. Wu, B.S. Zou and Y.J. Wang, *J. Magn. Mater.* 183, 152-156, (1998).

## Evaluación del estado de hidratación en pacientes de hemodiálisis mediante espectroscopia de impedancias

A. Peláiz Barranco<sup>a</sup>, E. Barranco Hernández<sup>b</sup>, Y. Febles Muñoz<sup>b</sup>.

a) Facultad de Física-Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana. San Lázaro y L, Vedado. La Habana 10400, Cuba; [pelaiz@fisica.uh.cu](mailto:pelaiz@fisica.uh.cu)

b) Servicio de Nefrología, Hospital “Hermanos Ameijeiras”, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido el 12/2/2008. Aprobado en versión final el 15/07/2008.

**Sumario.** Este trabajo reporta el estudio realizado sobre el estado de hidratación, a partir de mediciones de impedancia eléctrica, en pacientes que reciben tratamiento de hemodiálisis en el Servicio de Nefrología del Hospital “Hermanos Ameijeiras” de nuestra capital. El estudio fue realizado aplicando una corriente eléctrica alterna (200  $\mu$ A) en un amplio intervalo de frecuencias. Los electrodos fueron situados en mano y pie. A partir de la determinación de la impedancia y el ángulo de fase, se determinaron los parámetros físicos (resistencia y reactancia capacitiva), posteriormente asociados a los parámetros médicos de interés. Se analiza el comportamiento del volumen de líquido extracelular (ECW) e intracelular (ICW) y el volumen de agua total (TBW) en un período de un año. El estudio se realizó en dos etapas: i. A una frecuencia fija (50 kHz); ii. A multifrecuencias (5 kHz–1 MHz).

**Abstract.** This paper presents the study carried out in the patients in hemodialysis of the “Hermanos Ameijeiras” Hospital, concerning the hydrate assessments, by using impedance spectroscopy. The study was made applying 200 microamperes of current in a wide frequency range (5 kHz–1 MHz). The physical parameters were determined and later associated to the medical parameters. The analysis of the extra-cellular water volume (ECW), intra-cellular water volume and the total body water (TBW) were analyzed for a year at a single frequency (50 kHz) and by using the multi-frequency method.

**Palabras clave.** Impedance 84.37.+q; Resistance Measurements 84.37.+q.

### 1 Introducción

La determinación de la composición corporal constituye una herramienta de gran importancia para el análisis de los estados de hidratación y nutrición en humanos y es sabido que muchas enfermedades se acompañan de cambios bastante drásticos de dicha composición corporal. Los pacientes que reciben hemodiálisis sufren variaciones importantes en su hidratación y deterioro nutricional, por lo que el estudio de los índices asociados a su composición corporal es de gran importancia. Diversas técnicas<sup>1-3</sup> son empleadas para este tipo de estudio: densitometría, dilución de isótopos, de óxido de deuterio (D<sub>2</sub>O),

de bromuro de sodio (NaBr), etc. Son técnicas en general invasivas y de alto costo, con las cuales no se cuenta en nuestra capital.

En la búsqueda de nuevas técnicas para este tipo de estudio hace unos años se ha comenzado a emplear en la comunidad médica internacional la espectroscopia de impedancias<sup>4</sup>, llamada bioimpedancia en este medio. Su empleo<sup>1,5-11</sup> se ha convertido en una alternativa a nivel mundial para estos estudios, por ser una técnica barata, no invasiva y relativamente sencilla. Es de gran ayuda en la interpretación de las variaciones de la composición corporal asociadas a alteraciones metabólicas y permite logra un “peso seco” adecuado.

El empleo de la bioimpedancia en organismos y más particularmente en humanos parte del principio de que los tejidos se comportan como conductores de la corriente eléctrica y/o dieléctricos dependiendo de su composición<sup>1,5-6</sup>. Los tejidos blandos no grasos, los fluidos intra- y extra-celulares por ejemplo son muy buenos conductores; mientras que por su parte los huesos constituyen buenos aislantes (actúan como dieléctricos) y el tejido adiposo puede tener ambos tipos de comportamientos según su composición. La conducción eléctrica que se presenta es del tipo iónica y está relacionada con el contenido, concentración y movilidad de iones libres de sales, bases y ácidos. La Figura 1 muestra un esquema de la composición corporal<sup>1</sup> en humanos, donde aparecen los diferentes elementos que serán abordados en este trabajo.

Esta técnica consiste en aplicar una corriente eléctrica alterna al cuerpo humano<sup>1,5</sup>, de una intensidad muy por debajo de la percepción humana, con la posterior determinación de la respuesta del organismo ante estímulo eléctrico, a través de la medición de la impedancia eléctrica ( $Z$ ) y el ángulo de fase ( $\phi$ , desfasaje entre corriente y tensión eléctrica). A partir de estos parámetros físicos se pueden estimar el volumen de líquido extra- (ECW) e intra-celular (ICW), el volumen de agua total (TBW), entre otros parámetros médicos<sup>1,5-11</sup>, a través de expresiones matemáticas validadas por las técnicas convencionales<sup>1</sup>. Para este tipo de análisis se considera el cuerpo humano como un cilindro isótropo y se aplica la Ley de Pouisselle. La impedancia  $Z$  se considera formada por una componente capacitiva, asociada a las propiedades dieléctricas de los tejidos, y otra resistiva, dada por el paso de la corriente eléctrica a través de los fluidos intra- (ICW) y extra-celulares (ECW)<sup>1,5</sup>. Detalles de los principios físicos de esta técnica pueden encontrarse en un trabajo previo que abordó el estudio en una población sana<sup>12</sup>.

Este tipo de estudios puede realizarse a una frecuencia fija de 50 kHz, método más común, o en un amplio espectro de frecuencias (generalmente de 1 kHz a 1 MHz)<sup>1,5-10</sup>.

Los estudios a frecuencia fija se basan en ecuaciones empíricas y no permiten la determinación precisa de parámetros de interés como el ICW. Sin embargo, cuando se trabaja barriendo un intervalo de frecuencias es posible emplear modelaciones matemáticas y ecuaciones de ligadura que permiten una mejor predicción de parámetros como ECW, ICW, TBW, etc.<sup>1</sup>.

Entre estas modelaciones se encuentran los conocidos planos Cole-Cole<sup>13</sup>, en los que se grafica, para este tipo de estudios, la reactancia capacitiva  $X_C$  en función de la resistencia  $R$ , parámetros obtenidos a partir de los valores de impedancia y ángulo de fase<sup>12</sup>. Esta representación se emplea partiendo del circuito eléctrico simplificado del cuerpo humano reportado para estudios de bioimpedancia (Figura 2), donde se consideran dos ramas en paralelo, una asociada al fluido extra-celular ( $R_{ECW}$ ), y otra al intra-celular ( $X_C, R_{ICW}$ )<sup>1,7</sup>.

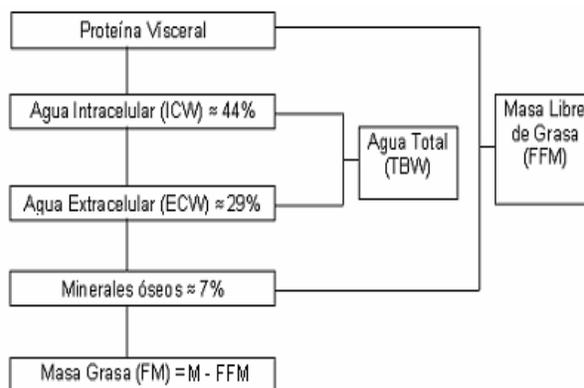


Figura 1.- Composición del cuerpo humano.

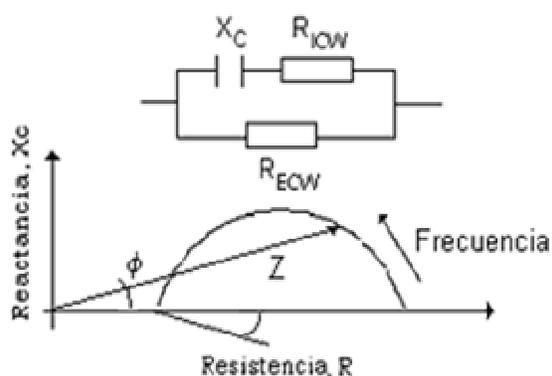


Figura 2. Circuito eléctrico simplificado del cuerpo humano, empleado para estudios de bioimpedancia, y representación de Cole-Cole para la impedancia eléctrica, considerándola compuesta por una componente capacitiva ( $X_C$ ) y una resistiva ( $R$ ).



Figura 3. Las mediciones se realizan con la persona acostada.

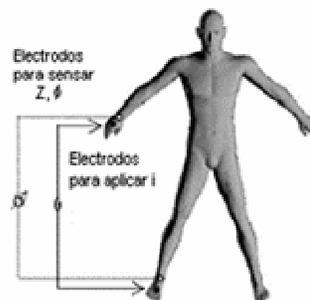


Figura 4.- Los electrodos se sitúan en la mano y en el pie (un inyector y un sensor en cada caso).

En esta modelación se considera el fluido extra-celular como muy buen conductor, y para el intra-celular se tiene en cuenta el carácter dieléctrico de las membranas celulares, representado por la reactancia capacitiva.

Así, para bajas frecuencias la corriente fluye a través del fluido extra-celular (la resistencia a bajas frecuencias se corresponde con  $R_{ECW}$ ) y para altas frecuencias a través de ambos fluidos (la resistencia a altas frecuencias es la resistencia resultante considerando ambas ramas)<sup>1,5,7</sup>. A partir de la determinación de los parámetros asociados a cada rama del circuito puede calcularse el volumen de agua total (TBW), de agua extra-celular (ECW) e intracelular (ICW), empleando ecuaciones matemáticas validadas para tales objetivos<sup>1,2,4-10</sup>.

Para el estudio de los estados de hidratación y nutrición, no existen en Cuba las técnicas más aceptadas mundialmente. Solo se conocen trabajos previos, aplicando bioimpedancia, en Santiago de Cuba. Este trabajo reporta el estudio realizado sobre el estado de hidratación, a partir de mediciones de impedancia eléctrica, en los pacientes que reciben tratamiento de hemodiálisis en el Servicio de Nefrología del Hospital “Hermanos Ameijeiras” de nuestra capital. Se analiza el volumen de líquido extracelular (ECW) e intracelular (ICW) y el volumen de agua total (TBW), en un período de un año. Los estudios fueron realizados aplicando una corriente eléctrica alterna (200  $\mu$ A) en un amplio intervalo de frecuencias. Los electrodos fueron situados en mano y pie. A partir de la determinación de la impedancia y el ángulo de fase, se determinaron los parámetros físicos (resistencia y reactancia capacitiva), posteriormente asociados a los parámetros médicos de interés. El estudio se realizó en dos etapas: i. A una frecuencia fija (50 kHz); ii. A multi-frecuencias (5 kHz–1 MHz).

Este tipo de estudio no tiene antecedentes en la capital cubana mediante ninguna técnica de análisis y se realiza con un equipamiento alternativo al equipo comercial que se utiliza para la bioimpedancia, el cual es de alto costo y, en general, de procedencia norteamericana.

## 2 Procedimiento experimental

Las mediciones se realizaron con el paciente acostado (Figura 3) teniendo en cuenta una serie de requisitos con el objetivo de lograr la mayor veracidad de los resultados. El paciente permaneció acostado durante unos 10 minutos previos al estudio, con el fin de igualar los valores de presión en todos los puntos del cuerpo. Las mediciones se realizaron a los 30 minutos posteriores a la culminación del tratamiento. Se limpió con alcohol la zona de ubicación de los electrodos para evitar ruido en la señal eléctrica. Se utilizaron cuatro electrodos, pegados sobre la piel, en posición distal, situados dos en la mano, un inyector y un sensor, y dos en el pie, un inyector y un sensor, como se muestra en las Figuras 4 y 5. Los electrodos se colocaron dorsalmente sobre la tercera articulación metacarpo-falángica y del carpo, respectivamente, y sobre la tercera articulación metacarpo-

falángica y tibio-tarsiana. En todos los casos se ubicaron en el lado contrario al acceso vascular para hemodiálisis (fístula artereo-venosa o catéter) y se contó con el consentimiento informado de cada uno de los casos estudiados.

El procedimiento experimental se basó en la aplicación de una corriente eléctrica alterna de 200  $\mu$ A a cada paciente<sup>1,5</sup>, cuyo valor es imperceptible por el cuerpo humano, y la correspondiente medición de la impedancia eléctrica (Z) y el ángulo de fase ( $\phi$ ) en un amplio espectro de frecuencias.



**Figura 5.-** Electrodos situados en la mano y en el pie (inyector + sensor en cada uno).

El equipo empleado para el estudio fue un analizador de impedancias o puente RLC Wayne Kerr 4270, el cual ofreció de manera directa el valor de la impedancia y el ángulo de fase para cada frecuencia de medición.

**Tabla 1**

Características del grupo de pacientes estudiado y parámetros eléctricos determinados a frecuencia fija (50 kHz) y a partir de la modelación en el espectro de frecuencias analizado.

|                            | Cuatrimestre I |     | Cuatrimestre II |      | Cuatrimestre III |     |
|----------------------------|----------------|-----|-----------------|------|------------------|-----|
|                            | Valor Medio    | DS  | Valor Medio     | DS   | Valor Medio      | DS  |
| Edad (años)                | 42             | 15  | 42              | 15   | 42               | 15  |
| Masa (kg)                  | 60             | 11  | 59              | 10   | 59               | 9   |
| Estatura (cm)              | 166            | 10  | 166             | 10   | 166              | 10  |
| BMI (kg/m <sup>2</sup> )   | 22             | 3   | 21              | 3    | 22               | 3   |
| $R_{50}$ ( $\Omega$ )      | 684            | 76  | 706             | 129  | 646              | 100 |
| $X_{C50}$ ( $\Omega$ )     | 78             | 26  | 82              | 41   | 74               | 20  |
| $R_o=R_{ECW}$ ( $\Omega$ ) | 882            | 163 | 892             | 172  | 852              | 130 |
| $R_{ICW}$ ( $\Omega$ )     | 1039           | 300 | 1701            | 1175 | 740              | 205 |
| $X_C$ ( $\Omega$ )         | 81             | 26  | 78              | 20   | 79               | 16  |

El estudio se dividió en dos etapas; la primera solamente para una frecuencia fija de 50 kHz, y la segunda para un espectro de frecuencias de 5 kHz a 1 MHz.

Para el estudio a frecuencia fija de 50 kHz, a partir de la determinación de la resistencia y reactancia capacitiva, se calcularon los parámetros médicos empleando ecuaciones empíricas<sup>12,15</sup>. En el caso del estudio multifre-

cuencias, luego de determinar los valores de resistencia y reactancia capacitiva para cada frecuencia, estos se graficaron en una representación de Cole-Cole ( $X_C$  vs  $R$ ). Posteriormente se modelaron los resultados, considerando el circuito equivalente (Figura 2), mediante el uso del programa ZView 2.1b<sup>14</sup>. A partir de los parámetros eléctricos obtenidos se calcularon los valores de TBW, ECW e ICW<sup>10</sup>.

El estudio se realizó inicialmente con los 20 pacientes existentes, pero en el transcurso de la investigación dos de ellos fallecieron y otro tres se trasplantaron.

### 3 Resultados y discusión

La Tabla I muestra las características de edad, estatura (H), masa corporal (M) e índice de masa corporal ( $BMI=H^2/M$ ) del grupo de pacientes estudiado, con su correspondiente desviación estándar (DS), así como los valores de resistencia ( $R_{50}$ ) y reactancia capacitiva ( $X_{C50}$ ) para la frecuencia fija de 50 kHz. A partir de estos dos últimos valores se determinaron los parámetros médicos: volumen de agua total (TBW), volumen de agua extracelular (ECW) y volumen de agua extracelular (ICW), empleando las siguientes ecuaciones<sup>12,15</sup> y considerando que  $ICW=TBW-ECW$ .

$$TBW = 1.726 + \left(0.5561 \frac{H^2}{R_{50}}\right) + (0.0955 \cdot M) \quad (1)$$

$$ECW(\text{Hombres}) = -3.23 + \left(0.20 \frac{H^2}{R_{50}}\right) + \left(0.005 \frac{H^2}{X_{C50}}\right) + (0.08 \cdot M) \quad (2)$$

$$ECW(\text{Mujeres}) = -1.37 + \left(0.20 \frac{H^2}{R_{50}}\right) + \left(0.005 \frac{H^2}{X_{C50}}\right) + (0.08 \cdot M) \quad (3)$$

La figura 6 muestra los resultados de estos parámetros, determinados a frecuencia fija (50 kHz) durante el período de tiempo analizado. A partir del análisis de los resultados del estudio realizado en el primer cuatrimestre, cada paciente fue valorado de manera independiente y su tratamiento ajustado en aquellos casos en que los parámetros presentaban anomalías. A partir de esto, en el segundo cuatrimestre se obtuvieron valores medios inferiores en los tres parámetros médicos, conjuntamente con el incremento del número de pacientes cuyos parámetros indicaban adecuados estados de hidratación con relación al primer cuatrimestre. En el tercer cuatrimestre el incremento de los valores medios se asoció a alteraciones en varios pacientes, a pesar de que se mantuvo similar el número de pacientes valorados con hidratación adecuada con relación al cuatrimestre precedente. Note que el comportamiento de los parámetros médicos guarda estrecha relación con lo observado para los parámetros físicos, dada la relación existente entre ellos.

Conjuntamente con el análisis realizado a frecuencia fija, se llevó a cabo el estudio de los mismos parámetros médicos, pero esta vez a partir de la respuesta eléctrica obtenida en todo el intervalo de frecuencias analizado (5 kHz–1 MHz). En cada uno de los pacientes se obtuvieron los diagramas de Cole-Cole ( $X_C$  vs  $R$ ) y se modelaron a partir del circuito equivalente correspondiente (Fi-

gura 2)<sup>12</sup>, empleando el programa ZView 2.1b<sup>14</sup>. La Figura 7 muestra el resultado experimental y su correspondiente modelación para uno de los pacientes del grupo analizado, como ejemplo del comportamiento obtenido. Note que se muestra el comportamiento para los tres momentos en que se realizó el estudio y que se logra muy buen ajuste teórico-experimental.

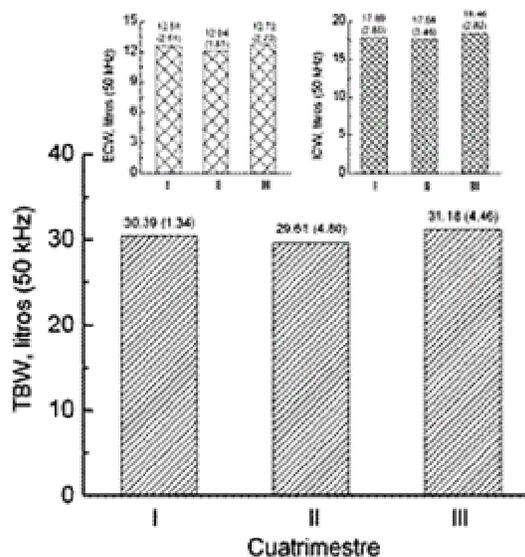


Figura 6.- Valores Medios de los parámetros médicos obtenidos a frecuencia fija (50 kHz). La desviación estándar aparece entre paréntesis.

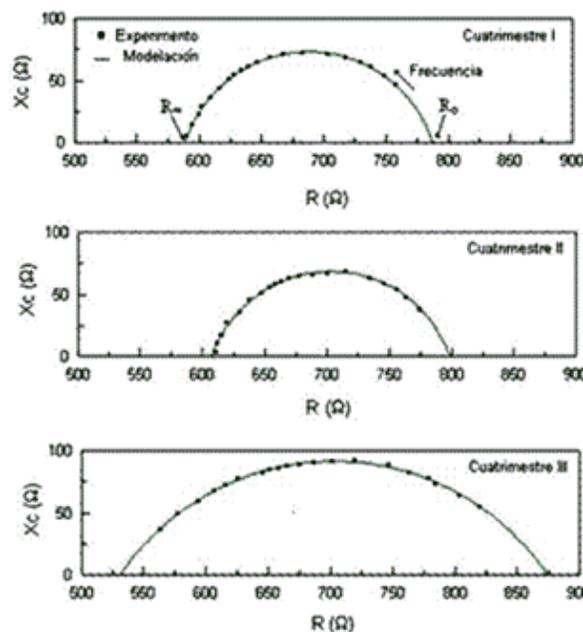


Figura 7.- Resultado experimental y su correspondiente modelación para todo el intervalo de frecuencias estudiado en uno de los pacientes del grupo analizado, como ejemplo del comportamiento obtenido.

En cada caso, se determinaron los valores de las resistencias<sup>12</sup>  $R_0=R_{ECW}$ ,  $R_\infty$ ,  $R_{ICW}$  considerando que:

$$\frac{1}{R_{\infty}} = \frac{1}{R_{ECW}} + \frac{1}{R_{ICW}} \quad (4)$$

y  $X_C$  en la frecuencia crítica (máximo del arco observado)<sup>12</sup>. Esto es posible a partir de las consideraciones establecidas para el circuito equivalente. Los resultados se muestran en la Tabla I, los cuales son similares a los reportados por otros autores<sup>6-7,15</sup>.

A partir de los resultados obtenidos de la modelación se determinaron los parámetros médicos TBW, ECW e ICW empleando las siguientes ecuaciones<sup>10</sup>:

$$TBW = 0.60 + \left( 0.50 \frac{H^2}{R_o} \right) + (0.186 \cdot M) \quad (5)$$

$$ECW = 1.2 + \left( 0.194 \frac{H^2}{R_o} \right) + (0.115 \cdot M) \quad (6)$$

$$ICW = TBW - ECW \quad (7)$$

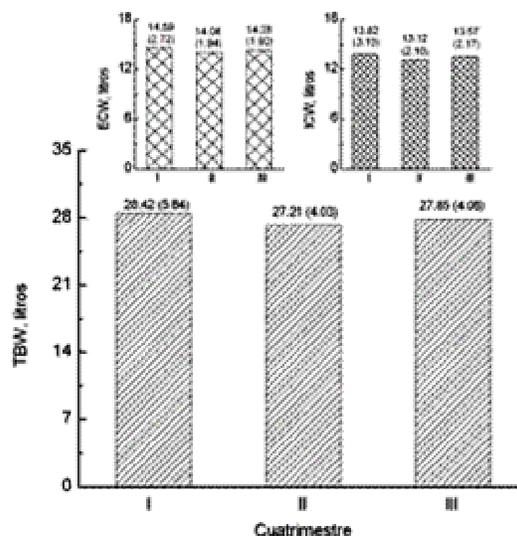
La figura 8 muestra los resultados obtenidos durante el período de tiempo analizado. Se obtuvieron valores similares a los reportados por otros autores<sup>6-7,10</sup>, mostrando igual tendencia en el comportamiento al observado para una frecuencia fija de 50 kHz. Sin embargo, en nuestra opinión, si bien es generalizado en la comunidad científica médica estudios de impedancia para evaluar estados de hidratación empleando solo los resultados a una frecuencia fija de 50 kHz, la evaluación de los parámetros médicos a partir del análisis de la respuesta eléctrica en un intervalo de frecuencias relativamente amplio, debe conducir a mejores resultados. El método de multifrecuencias permite estimar los parámetros eléctricos de los fluidos extra- e intra-celular, lo cual debe conducir a resultados más precisos de los parámetros médicos.

## 4 Conclusiones

Se realizó un estudio sobre el estado de hidratación, a través de la espectroscopia de impedancias, en los pacientes que reciben hemodiálisis en el Servicio de Nefrología del Hospital "Hermanos Ameijeiras" de nuestra capital. El estudio se realizó en un período de un año y los resultados permitieron evaluar los casos con alteraciones en su estado de hidratación con vistas a la adecuación de su tratamiento para elevar su calidad de vida. El estudio se realizó por primera vez en la capital cubana con un equipamiento alternativo al equipo comercial que se utiliza para la bioimpedancia.

## Agradecimientos

Este trabajo ha sido posible gracias a los Proyectos Research Grants de la Academia de Ciencias del Tercer Mundo (TWAS): No. 99-050, No. 02-225 y No. 05-043. Nuestro agradecimiento a los pacientes que voluntariamente permitieron realizar este estudio, así como al personal médico y de enfermería del Servicio de Nefrología del Hospital "Hermanos Ameijeiras".



**Figura 8.** - Valores Medios de los parámetros médicos obtenidos a partir del análisis multifrecuencias. La desviación estándar aparece entre paréntesis.

## Referencias

- Kyle U. G., Boseaus I., De Lorenzo A. D., Deurenberg P., Elias M., Gómez J. M., Heitmann B. L., KentSmith L., Melchior J. C., Pirlich M., Scharfetter H., Schols A. M. W. J., Pichard C., *Clinical Nutrition* 23, 1126 (2004).
- Jaeger J. Q., Mehta R. L., *Journal of American Society of Nephrology* 10, 392 (1999).
- Rodríguez H. J., Domenci R., Diroli A., Goykhman I., *Kidney International* 68, 854 (2005).
- Macdonald J. R., en *Impedance Spectroscopy* (John & Sons, 1987).
- Kushner R. F., Facn M. D., *Journal of American College of Nutrition* 11, 199 (1992).
- Piccoli A., Nescolarde L. D., Rosell J., *Nefrología XXII*, 228 (2002).
- Van Marken Lichtenbeldt W. D., Westerterp K. R., Wouters L., Luijendijk S. C. M., *American Journal of Clinical Nutrition* 60, 159 (1994).
- Piccoli A., Pastori G., Guizzo M., Rebeschini M., Naso A., Cascone C., *Kidney International* 67, 301 (2005).
- Di Iorio B. R., Scalfi L., Terracciano V., Bellizzi V., *Kidney International* 65, 2435 (2005).
- Cornish B. H., Ward L. C., Thomas B. J., Jebb S. A., Elia M., *European Journal of Clinical Nutrition* 50, 159 (1996).
- Guida B., Laccetti R., Trio R., Procino A., Romano G., Memoli B., *Kidney International* 67, 1637 (2005).
- PeláizBarranco A., BarrancoHernández E., GarcíaZaldívar O., GonzálezCarmenate I., MagransBuch Ch, *Revista Cubana de Física* 23, No. 1, 30 (2006).
- Cole K. S., Cole R. H., *Journal of Chemical Physics* 9, 341 (1941).
- Johnson D., en *ZView 2.1b* (Scribner Associates, Inc., 1990).
- Dumler F., Kilates M. C., *Hong Kong Journal of Nephrology* 5, 24 (2003).

## Estudio de hueso trabecular mediante espectrometría infrarroja

M. Rada<sup>a</sup>, F. Rodríguez<sup>a</sup>, J. Soto<sup>a</sup>, L. Buelta<sup>a</sup>, O. Díaz Arado<sup>b</sup>, O. Díaz Rizo<sup>b†</sup>

a) Departamento de Física Médica, Universidad de Cantabria, Santander, España

b) Departamento de Física Nuclear, Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, La Habana, Cuba; odrizo@instec.cu.

† Autor para la correspondencia

Recibido el 15/12/07. Aprobado en versión final el 15/06/2008.

**Sumario.** Se presenta el estudio de piezas óseas de hueso de un sujeto sano procedentes de biopsias de cresta iliaca mediante la técnica de Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier. Del análisis de las bandas espectrales correspondientes a los modos normales  $\nu_1$  y  $\nu_3$  del fosfato y  $\nu_2$  del carbonato se han determinado el índice de cristalinidad/madurez, la proporción entre las sustituciones de carbonato en la red de HA tipo A y tipo B y el contenido relativo de carbonato. El mayor valor del índice de cristalinidad/madurez se encuentra en el centro de la trabécula, lugar en el que sólo aparece el pico de absorción correspondiente a sustitución de carbonato tipo A y dónde se obtiene el mayor contenido relativo de carbonato. Los resultados obtenidos indican que la madurez mineral disminuye desde el centro trabecular hacia los bordes de la trabécula.

**Abstract.** A study of bone samples from a healthy subject obtained by iliac crest biopsies analyzed with FT-IR is presented. From the analysis of the spectral bands corresponding to the  $\nu_1$  and  $\nu_3$  phosphate vibration modes and the carbonate  $\nu_2$  are determined the cristallinity/maturity index, the carbonate substitutions (type A and B) ratio on the HA net and the relative amount of carbonate in the sample. The largest value of the cristallinity/maturity index is found in the middle of the trabecula, place where only appears the carbonate absorption maximum corresponding to a type A substitution, and where the largest relative amount of carbonate is obtained as well. The results show the mineral maturity vanishes from the middle of the trabecula into its edges.

**Palabras clave.** Infrared spectroscopy 87.64.Je, Bone 87.58.Xs, Minerals 91.67.Pq

### 1 Introducción

El hueso es un material compuesto formado por materia orgánica, fundamentalmente colágeno tipo I, y materia mineral. Las moléculas de colágeno presentes en la materia orgánica se estructuran formando microfibrillas que se unen entre si formando fibras de mayor tamaño. Esta estructura fibrilar se complementa con el depósito de pequeños cristales de hidroxiapatita (HA), que constituyen la componente mineral<sup>1</sup>. La combinación de materia mineral y orgánica dota al hueso de las propiedades elás-

ticas más idóneas para su función biológica de soporte, confiriéndole buena rigidez y resistencia a la rotura<sup>2</sup>.

Desde el punto de vista mecánico el hueso posee una estructura formada por una corteza externa, conocida como hueso cortical, y un espacio interior esponjoso constituido por hueso trabecular y médula ósea. Tanto el hueso cortical como el trabecular se encuentran en constante renovación con eliminación de hueso viejo y/o lesionado y sustitución por hueso nuevo. Este proceso se denomina remodelado óseo y se produce por la acción combinada de los osteoclastos y osteoblastos, células

óseas encargadas de reabsorber y generar hueso respectivamente<sup>3</sup>.

La red cristalina de HA que constituye la componente mineral sufre continuamente sustituciones iónicas. El número y tipo de sustituciones varían con la edad del mineral, modificando por tanto la estequiometría. Entre las sustituciones existentes son importantes las del ión carbonato  $\text{CO}_3^{2-}$ , que puede ocupar distintos lugares dentro de la red de HA, dando lugar a apatita carbonatada no estequiométrica, sustituyendo al grupo hidroxilo  $\text{OH}^-$  (tipo A) o al ión fosfato  $\text{PO}_4^{3-}$  (tipo B). El tamaño de los cristales de HA aumenta a medida que el mineral es más maduro, lo que contribuye a modificar las propiedades mecánicas de hueso.

En este trabajo se estudia la componente mineral de hueso trabecular de cresta iliaca humana mediante microespectroscopía FT-IR. El estudio se centra en el análisis de las bandas de absorción, aún no reportadas en la literatura, correspondientes al grupo fosfato presente en la HA y al ión carbonato que sustituye a los aniones en la red cristalina. El estudio de las bandas espectrales obtenidas mediante esta técnica debe permitir identificar los distintos componentes del hueso, cuantificar la proporción en que se encuentran en éste y determinar diferencias en las distintas posiciones anatómicas.

## 2 Materiales y métodos

Se han utilizado piezas de hueso sano procedentes de biopsia de cresta iliaca<sup>4</sup>, realizada en un paciente de 62 años. Las piezas óseas fueron sometidas previamente a un estudio histológico en el que se determinaron los parámetros estáticos primarios y secundarios del hueso (volumen trabecular, volumen de osteoide, superficie relativa de formación, superficie osteoblástica activa, superficie relativa de osteoide con osteoblastos cúbicos, superficie relativa de reabsorción, superficie relativa de reabsorción activa, superficie específica de hueso trabecular, índice osteoclástico, anchura media de los ribetes trabeculares del osteoide, espesor medio de los ribetes de osteoide e índice de espesor trabecular). Los resultados obtenidos se compararon con los valores promedio característicos de edad adulta, indicando la existencia de un nivel importante de formación ósea a la vez que una actividad grande de las células destructoras de hueso aunque se observa poca destrucción ósea.

Las muestras de hueso fueron fijadas con alcohol, embebidas en metil metacrilato (PMMA) y cortadas en secciones sucesivas de 6  $\mu\text{m}$  de espesor utilizando un micrótopo modelo Reichert-Jung. Cada sección se colocó sobre un disco de KBr, transparente a la radiación infrarroja en el rango de interés (1200-600  $\text{cm}^{-1}$ ). Los discos se prepararon presionando 200 mg de polvo desecado de bromuro potásico con un troquel para obtener un disco transparente.

Una vez dispuestas sobre los discos, se intentó eliminar el PMMA de las muestras utilizando metil acetato<sup>5</sup>. Mediante esta técnica no fue posible eliminar por com-

pleto el medio embebedor, quedando siempre restos en la muestra distribuidos de forma más heterogénea que al comienzo del proceso de lavado y produciendo un cierto deterioro de la matriz ósea. Considerando este hecho, se decidió medir las muestras preparadas con el medio embebedor íntegro y proceder después a la substracción de su contribución espectral.

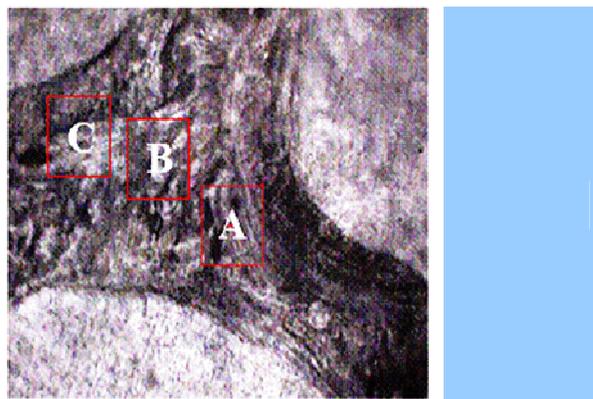


Figura 1. Regiones analizadas por FT-IR en hueso trabecular.

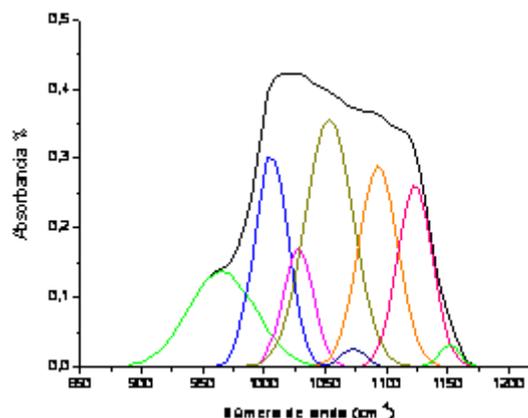


Figura 2a. Ajuste de la banda del fosfato correspondiente a la región A.

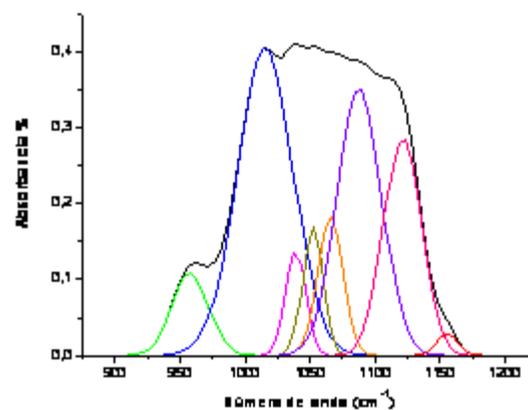


Figura 2b. Ajuste de la banda del fosfato correspondiente a la región B.

Una vez preparadas, las muestras fueron medidas en el modo transmisión mediante un espectrómetro de simple haz Nicolet cuyo rango de medida abarca desde

11000 hasta  $375\text{ cm}^{-1}$  con una resolución espectral de  $4\text{ cm}^{-1}$ . El espectrómetro dispone de un microscopio Nicolet Continuum que permite seleccionar la zona de la muestra que desea analizarse. Se hicieron medidas a 240 scans en tres regiones distintas de hueso trabecular, denotadas A, B y C, de aproximadamente  $50 \times 50\ \mu\text{m}$  cada una. Las regiones seleccionadas se muestran en la figura 1. Se midió también una región de PMMA, sin hueso, para poder restar posteriormente su contribución espectral.

En los tres espectros correspondientes a las regiones A, B y C, aparecen bandas características del PMMA en la región de interés. Dichas bandas solapan con aquellas correspondientes a las componentes mineral y orgánica óseas, dificultando el análisis cualitativo y cuantitativo de las últimas. Con el fin de eliminar la contribución espectral del medio embebedor, se corrigieron las líneas base todos los espectros y se restó el espectro de PMMA a los correspondientes a las regiones A, B y C. Para la resta se utilizó como factor de escala la intensidad del pico característico del PMMA que aparece a  $1725\text{ cm}^{-1}$  en cada uno de los espectros de hueso trabecular y que no solapa con ninguna banda característica de hueso<sup>6</sup>.

### 3 Resultados y discusión

En los espectros resultantes pueden identificarse, las siguientes bandas de absorción en el rango de interés:

- $850\text{-}890\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo vibracional  $\nu_2$  del ión carbonato que sustituye a los aniones fosfato y/o hidroxilo en la red de hidroxiapatita.
- $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  corresponde a los modos  $\nu_1$  y  $\nu_3$  del ión fosfato presente en la hidroxiapatita.
- $1350\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  y  $1585\text{-}1725\text{ cm}^{-1}$  corresponden respectivamente a la amida II y amida I. Aparece además una banda en torno a  $1600\text{ cm}^{-1}$  característica del agua que interfiere con las anteriores, debida a la humedad absorbida por los discos de KBr<sup>7</sup>.
- Por último se observa una banda de absorción de gran intensidad entorno a  $2350\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al  $\text{CO}_2$  presente en el ambiente.

A partir de la banda correspondiente a los modos de vibración  $\nu_1$  y  $\nu_3$  del fosfato puede determinarse el índice de cristalinidad/madurez<sup>8</sup>, definido como el cociente entre las áreas de las subbandas situadas en  $1020$  y  $1030\text{ cm}^{-1}$ . Mediante el análisis de la banda correspondiente al modo vibracional  $\nu_2$  del carbonato puede determinarse la importancia relativa de las sustituciones tipo A y B. Por último, puede obtenerse el contenido relativo de carbonato en la red mineral haciendo el cociente entre las áreas de la banda  $\nu_1$  y  $\nu_3$  del fosfato y la correspondiente a  $\nu_2$  del carbonato.

Para determinar los picos que forman las bandas correspondientes a los modos  $\nu_1$  y  $\nu_3$  del fosfato y  $\nu_2$  del carbonato, se calculó la derivada segunda de espectro con el fin de determinar las frecuencias características de dichos picos. Estas frecuencias se utilizaron después para hacer el ajuste de cada una de las bandas mediante un

programa de análisis espectral cuya salida proporciona las características de cada pico (área, intensidad, anchura a media altura).

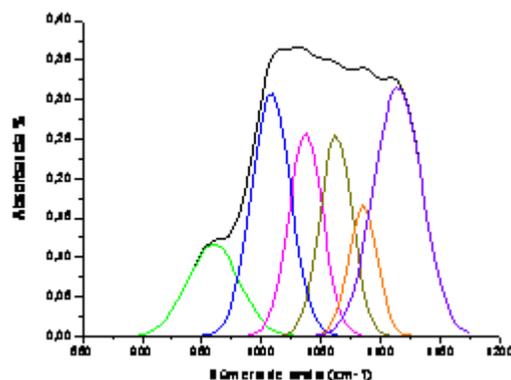


Figura 2c. Ajuste de la banda del fosfato correspondiente a la región C.

| Picos de absorción encontrados en la banda $\nu_1$ , $\nu_3$ del ión fosfato |   |
|--|---|
| $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )   |   |
| 1151,1156  | Sobretono armónico o banda de combinación   |
| 1121,1115  | Presencia de fosfato no apatítico   |
| 1091,1088,1085   | Modo de tensión asimétrico triplemente degenerado, $\nu_{3a}$ , de $\text{PO}_4^{3-}$ en HA |
| 1072,1065  | Presencia de $\text{HPO}_4^{2-}$ y $\text{CO}_3^{2-}$ , HA no estequiométrica.              |
| 1052,1062  | Modo de tensión asimétrico triplemente degenerado, $\nu_{3b}$ , de $\text{PO}_4^{3-}$ en HA |
| 1028,1038,1037   | Modo de tensión asimétrico triplemente degenerado, $\nu_{3c}$ , de $\text{PO}_4^{3-}$ en HA |
| 1003,1015,1008   | Presencia de $\text{HPO}_4^{2-}$ y $\text{CO}_3^{2-}$ , HA no estequiométrica.              |
| 964,955,960  | Modo de tensión simétrico no degenerado, $\nu_1$ , de $\text{PO}_4^{3-}$ en HA              |

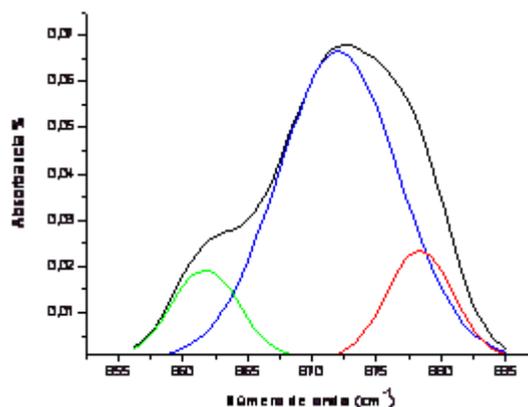


Figura 3a. Ajuste de la banda del carbonato correspondiente a la región A.

El ajuste de la banda del fosfato correspondiente a las

regiones A, B y C se muestra en las Figuras 2a, 2b y 2c respectivamente. Las frecuencias de los picos obtenidos en el ajuste así como su identificación se muestran en la Tabla I.

En las tres regiones aparecen los picos de absorción correspondientes a los modos normales  $\nu_1$  y  $\nu_3$  del fosfato en la red de hidroxiapatita. El pico de absorción correspondiente al modo  $\nu_1$  de tensión simétrico no degenerado aparece a 964, 958 y 960  $\text{cm}^{-1}$  en las regiones A, B, y C respectivamente.

Los picos de absorción correspondientes al modo  $\nu_3$  de tensión asimétrico triplemente degenerado aparecen a 1091, 1052 y 1028  $\text{cm}^{-1}$  en la región A, 1039, 1052 y 1088  $\text{cm}^{-1}$  en la región B, y 1037, 1062 y 1085  $\text{cm}^{-1}$  en la región C. En las regiones A y B aparece además un pico de absorción a aproximadamente 1150  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a un sobretono armónico. Por último, en las tres regiones se encuentran picos de absorción con frecuencias características próximas a 1120 y 1010  $\text{cm}^{-1}$ , indicativos de la presencia de hidroxiapatita no estequiométrica, con sustituciones iónicas de  $\text{HPO}_4^{2-}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ .

El ajuste de la banda del carbonato correspondiente a las regiones A, B y C se muestra en las figuras 3a, 3b y 3c respectivamente. Las frecuencias de los picos obtenidos en el ajuste así como su identificación se muestran en la Tabla II.

El pico de absorción más intenso aparece a 872, 870 y 872  $\text{cm}^{-1}$  en las regiones A, B y C respectivamente. Este pico representa al carbonato tipo B en la red de hidroxiapatita. En las regiones A y C aparece además otro pico de absorción de menor intensidad a 878 y 879  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, que representa al carbonato tipo A en la hidroxiapatita. Finalmente, en la región A aparece un tercer pico poco intenso a 862  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a carbonato inestable.

Las diferencias encontradas en las frecuencias características de los modos vibracionales en las distintas regiones pueden justificarse por la influencia del entorno, que presenta distinto número y tipo de sustituciones iónicas.

A partir de las áreas de los picos de absorción de la banda del fosfato proporcionadas por el programa de ajuste, se calculó el índice de cristalinidad/madurez. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3. El mayor valor del índice se obtiene en la región B del hueso trabecular, donde toma un valor de 2.2 frente a 2.0 y 1.4 en las regiones A y C respectivamente. Por lo tanto, el mineral más maduro se encuentra en la región central de la trabécula y su madurez va disminuyendo a medida que nos aproximamos al borde. Este resultado es coherente con el hecho de que el proceso de remodelación ósea se establece en la superficie trabecular.

Con el fin de determinar la sustitución predominante del ión carbonato se calculó el cociente de intensidades de los picos a 870 y 878  $\text{cm}^{-1}$ . Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3. En todos los casos se encuentra que la sustitución tipo B es más abundante que la de tipo A. El tipo de sustitución predominante da información sobre la madurez cristalina<sup>9</sup>.

En las primeras etapas del hueso, predominan la sustitución de  $\text{HPO}_4^{2-}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  que ocupan el lugar del ión  $\text{PO}_4^{3-}$  en la red de HA.

Con la madurez disminuye la concentración de  $\text{HPO}_4^{2-}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  y aumenta la sustitución de tipo A.

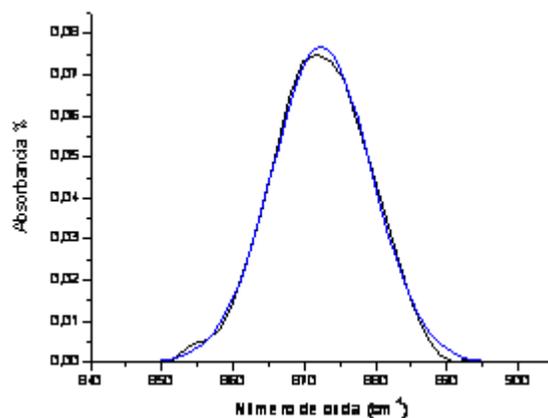


Figura 3b. Ajuste de la banda del carbonato correspondiente a la región B.

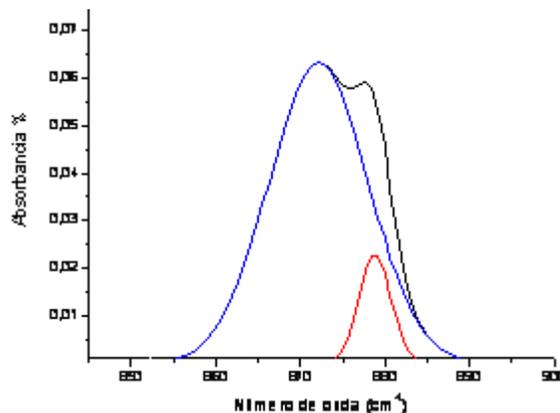


Figura 3c. Ajuste de la banda del carbonato correspondiente a la región C.

| $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )<br>Región A | $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )<br>Región B | $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )<br>Región C |  |
|--|--|--|--|
| 862                                    | -                                      | -                                      | $\text{CO}_3^{2-}$ inestable   |
| 872                                    | 870                                    | 872                                    | $\text{CO}_3^{2-}$ sustituyendo al $\text{PO}_4^{3-}$ en HA (Tipo B) |
| 878                                    | -                                      | 879                                    | $\text{CO}_3^{2-}$ sustituyendo al $\text{OH}^-$ en HA (Tipo A)      |

Considerando esto y en base a los resultados obtenidos, el mineral con mayor madurez se encuentra en la región B, en la cual sólo aparece el pico de absorción correspondiente al carbonato tipo B. En las regiones A y C la contribución de carbonato tipo A es similar, siempre inferior a la correspondiente al tipo B. Este resultado es coherente con la información aportada por el índice de cristalinidad/ madurez<sup>10</sup>. De nuevo la zona más madura

se encuentra en la región B, pero en los tres casos la sustitución de tipo B es claramente predominante, indicando que se trata de mineral maduro.

Por último se calculó el cociente entre las áreas de las bandas del fosfato y el carbonato, que da idea de la proporción existente de hidroxiapatita e hidroxiapatita carbonatada. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3. De nuevo, el mayor contenido de carbonato se obtiene en la región B, que contiene el mineral de mayor madurez.

| Región | 1020/1030 | 878/872 | fosfato/carbonato |
|--------|-----------|---------|-------------------|
| A      | 2.0       | 0.35    | 0.016             |
| B      | 2.2       | -       | 0.021             |
| C      | 1.4       | 0.36    | 0.018             |

## 4 Conclusiones

El estudio de las bandas espectrales obtenidas mediante FT-IR permite identificar los distintos componentes del hueso sano, cuantificar la proporción en que se encuentran en éste y determinar diferencias en las distintas posiciones anatómicas

Se ha estudiado la absorción infrarroja en distintos puntos del hueso trabecular de un paciente sano. A partir del análisis de las bandas espectrales correspondientes a los modos normales  $\nu_1$  y  $\nu_3$  del fosfato y  $\nu_2$  del carbonato se ha determinado el índice de cristalinidad/madurez, la proporción entre las sustituciones de carbonato en la red de HA tipo A y tipo B y el contenido relativo de carbonato. El mayor valor del índice de cristalinidad/madurez se encuentra en el centro de la trabécula, lugar en el que sólo aparece el pico de absorción correspondiente a sustitución de carbonato tipo A y dónde se obtiene el mayor contenido relativo de carbonato.

Estos resultados indican que el mineral más maduro se encuentra en el centro de la trabécula. El valor del índice cristalinidad/madurez, así como el contenido relativo de carbonato, disminuyen hacia los bordes de la trabécula. A medida que se consideran regiones más alejadas del centro, aparecen además los picos de absorción

correspondientes a hidroxiapatita carbonatada tipo B, aunque la sustitución predominante continúa siendo la de tipo A. Por tanto, la madurez del mineral va disminuyendo hacia los bordes de la trabécula. Estos resultados son coherentes con el hecho de que el proceso de remodelación ósea se lleva a cabo en la superficie trabecular.

Tomando en consideración que se presentan los resultados de un solo individuo, es necesario extender estos estudios a pacientes sanos de diferentes edades y sexo.

## Referencias

1. Boskey A.L.. Biomineralization: conflicts, challenges, and opportunities. *J. Cell Biochem. Suppl.*, 30-31.: 83-91. (1998)
2. Turner CH. Biomechanics of bone: determinants of skeletal fragility and bone quality. *Osteoporosis Int.* 13: 97-104. (2002)
3. Fratzl P, Gupta HS, Paschalis EP, Roschger P. Structure and mechanical quality of the collagen-mineral nano-composite in bone. *J Mater. Chem.*14: 2115-2123. (2004)
4. Paschalis EP, Glass EV, Donley DW, Eriksen EF. Bone mineral and collagen quality in iliac crest biopsies of patients given teriparatide: new results from the fracture prevention trial. *J Clin. Endocrinol. Metab.* 90: 4644-4649. (2005)
5. Aparicio S, Doty SB, Camacho NP, Paschalis EP, Spevak L, Mendelsohn R, Boskey AL. Optimal methods for processing mineralized tissues for Fourier Transform Infrared Microspectroscopy. *Calcif Tissue Int.* 70: 422-429. (2002)
6. Faibish D, Gomes A, Boivin G, Binderman I, Boskey A. Infrared imaging of calcified tissue in bone biopsies from adults with osteomalacia. *Bone*, 36: 6-12. (2005)
7. Paschalis EP, Betts F, DiCarlo E, Mendelsohn R, Boskey AL. FTIR microspectroscopic analysis of normal human cortical and trabecular bone. *Calcif Tissue Int.* 61: 487-492. (1997)
8. Miller LM, Vairavamurthy V, Chance MR, Mendelsohn R, Paschalis EP, Betts F, Boskey AL. In situ análisis of mineral content and crystallinity in bone using infrared microspectroscopy of the  $\nu_4$   $\text{PO}_4^{3-}$  vibration. *Bioch et Bioph Acta* 1527: 11-19. (2001)
9. Pasteris JD, Wopenka B, Freeman JJ, Rogers K, Val-sami-Jones E, Houwen JAM, Silva MJ. Lack of OH in nanocrystalline apatite as a function of degree of atomic order: implications for bone and biomaterials. *Biomaterials* 25: 229-238. (2004)
10. Camacho NP, Rinnerthaler S, Paschalis EP, Mendelsohn R, Boskey AL, Fratzl P. Complementary information on bone ultrastructure from scanning small angle X-ray scattering and Fourier-transform infrared microspectroscopy. *Bone* 25, 3: 287-293. (1999).

## Instalación semiautomática para medir el lazo de histéresis en materiales ferroeléctricos

D. Rivero<sup>†</sup>, J. Portelles<sup>a</sup>, J.I. Benavides<sup>b</sup>, M. Hernández<sup>a</sup>, F. J. Quiles<sup>b</sup>, M. Díaz.

Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas (INTEC), Ciudad de La Habana; doris@instec.cu.

a) Facultad de Física, Universidad de La Habana (UH); portell@fisica.uh.cu.

b) Escuela Politécnica Superior, Universidad de Córdoba (UCO), España; el1bebej@uco.es.

<sup>†</sup> autor para la correspondencia

Recibido el 1/4/2008. Aprobado en versión final el 15/10/2008

**Sumario.** Este trabajo describe el desarrollo de una instalación para la obtención del lazo de histéresis ferroeléctrico de materiales cerámicos y la medición de sus parámetros característicos. La instalación ha sido desarrollada usando los métodos de la instrumentación virtual y fue concebida para la caracterización de materiales ferroeléctricos desarrollados por los grupos cubanos de investigación que se ocupan de estudiar nuevos materiales y en prácticas de laboratorio de la asignatura Métodos Experimentales de la Física.

**Abstract.** This paper describes the development of an installation to acquire the ferroelectric hysteresis loop of ceramic materials and to measure its characteristic parameters. The installation has been developed using the virtual instrumentation methods and is used in the characterization of ferroelectric materials developed by the Cuban groups of investigation in new materials and in laboratory practice of the matter Experimental Methods of the Physics.

**Palabras clave.** Histéresis ferroeléctrica 77.80.Dj, materiales ferroeléctricos, 77.84.Lf, Data acquisition, 07.05.Hd

### 1 Introducción

La ferroelectricidad de un material se define a partir de la reversibilidad de la polarización espontánea cuando se le aplica un campo eléctrico<sup>1</sup>, de aquí la importancia de observar el lazo de histéresis y obtener de éste sus parámetros característicos como son: la polarización remanente ( $\pm Pr$ ), el campo eléctrico coercitivo ( $\pm Ec$ ), el área encerrada por dicho lazo, etc. El método básico para medir el lazo es el del circuito de Sawyer–Tower<sup>2</sup>, el cual consiste en medir la carga almacenada en un capacitor, cuyo dieléctrico es el material ferroeléctrico bajo estudio, respecto a la carga de un capacitor conocido, o capacitor patrón, en serie con el primero y observar en un osciloscopio según se describe en [3] y [4] o en sus versiones modificadas descritas en [5], [6] y [7]. También se reportan algunas instalaciones construidas con micro-

procesadores donde se grafican y almacenan los datos adquiridos<sup>8,9</sup>. Usando computadoras personales se han desarrollado instalaciones para medir diferentes parámetros físicos tales como los lazos de histéresis en materiales magnéticos y ferroeléctricos<sup>10,11</sup>.

En los laboratorios cubanos donde se desarrollan materiales ferroeléctricos estas mediciones se han realizado hasta el momento usando un osciloscopio analógico, con el inconveniente de no poder almacenar los datos para futuros análisis y la inexactitud inherente a estos equipos. Con el objetivo de lograr un equipamiento que permita almacenar los datos de las mediciones del lazo de histéresis en materiales cerámicos para análisis posteriores, se ha desarrollado una instalación semiautomática, cuya primera versión fue descrita en [12] y cuya mejora y perfeccionamiento se describen en este trabajo.

La instalación se ha construido usando un sistema de

adquisición de datos (SAD) acoplado a una computadora personal (PC) y se ha desarrollado un programa para el control del funcionamiento de todo el sistema, así como para la adquisición, muestreo y procesamiento de los datos.

## 2 Descripción de la instalación

Como primera parte de la instalación desarrollada, se encuentra el bloque encargado de suministrar a las muestras objeto de estudio el campo eléctrico necesario para lograr la reversibilidad de la polarización, ver la figura 1. Este bloque los constituyen un auto transformador y un transformador elevador de voltaje, con ayuda de los cuales se aplica a las muestras cerámicas colocadas en un portamuestras con aceite aislante, las señales de corriente alterna de alto voltaje para lograr los campos deseados. También forman parte de este bloque el circuito Sawyer-Tower, conformado por la muestra y un capacitor patrón, conectados en serie al transformador elevador de voltaje.

Con el objetivo de proteger los circuitos del SAD ante rupturas o perforación del dieléctrico, donde se pone la muestra en cortocircuito, se ha construido un circuito de protección y desconexión del alto voltaje.

El circuito de protección y desconexión consiste en un amplificador para la señal  $V_y$ , proveniente de la muestra, conformado por un amplificador operacional con alta impedancia de entrada, protegida para sobrevoltaje y un LED que indica si hubo saturación del amplificador. La señal  $V_x$ , correspondiente a un valor atenuado de la señal aplicada a la muestra, se pasa a través de un amplificador similar al de  $V_y$ . Las señales de salida de estos amplificadores tiene valores entre  $\pm 5V$ , se envían al SAD, a través de un conector de cable plano, para ser digitalizadas y procesadas.

La sección de desconexión del alto voltaje consiste en un comparador de doble polaridad, que vela si la señal  $V_y$  sobrepasa el nivel de  $\pm 10V$  para desconectar la señal desde el bloque de alto voltaje alterno con ayuda de un relé de estado sólido (SSR). El propio circuito permite la reconexión automática del alto voltaje a través de una señal que se envía desde la PC, luego de que la muestra averiada ha sido previamente sustituida.

El portamuestras lo constituye un soporte metálico aislado con teflón sumergido en un recipiente con aceite aislante. Los electrodos para conectar el alto voltaje los constituyen el soporte metálico inferior, de forma circular, donde se coloca la muestra y un vástago cilíndrico también metálico, con un muelle que lo mantiene presionado sobre el otro lado de la muestra. Ambos se encuentran soportados por una pieza de teflón circular que hace la función de armazón o armadura según muestra la figura 2.

El SAD lo constituye una tarjeta de Avantech, colocada en la PC, conformada por 16 entradas analógicas simples u 8 diferenciales con un conversor analógico digital de 12 bits y 100 kS/seg como velocidad máxima.

## 3 Descripción de los programas

Para el adecuado control del sistema, así como para garantizar la adquisición de los datos y su procesamiento, se desarrolló el programa 'Lazo de Histéresis', usando LabVIEW y la biblioteca de funciones de Avantech para WINDOWS 95/98/NT y para LabVIEW.

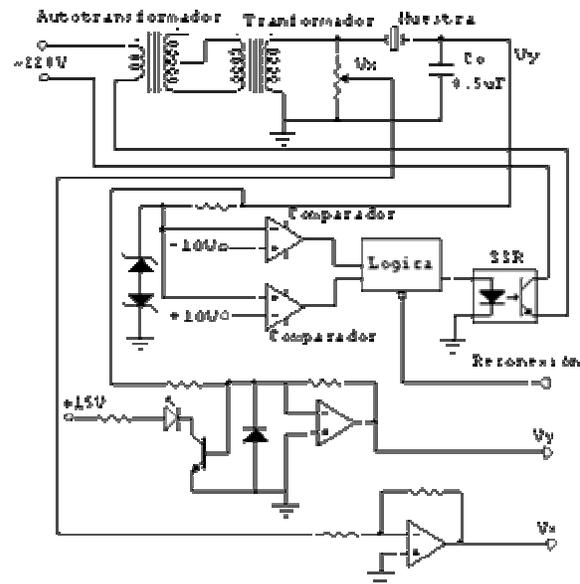


Figura 1. Bloque del autotransformador, transformador, circuitos Sawyer – Tower y de protección y desconexión del alto voltaje.



Figuras 2 y 3. Imagen del portamuestras de la instalación para medir el lazo de histéresis (Izq.). Pantalla del programa Lazo de Histéresis (Der).

Este programa constituye un instrumento virtual y se puede subdividir en tres grandes bloques, uno dedicado a la inicialización del sistema de adquisición de datos e introducción de los parámetros de la muestra a la que se le medirá el lazo de histéresis, otro encargado de la adquisición y muestreo de los datos y el último encargado del cálculo de los parámetros del lazo, el cual consiste básicamente en una dll escrita y compilada en Visual C++.

Todas las tareas de la instalación se ejecutan desde la pantalla principal del programa, en la cual se escogen los parámetros para la adquisición, los de la muestra a medir, se muestran el lazo de histéresis correspondiente a la muestra medida, y los parámetros característicos del mismo y se escoge el nombre del fichero donde se alma-

cenaran los datos y los parámetros del lazo. Esta pantalla se muestra en la figura 3.

## 4 Discusión de los resultados

Usando la instalación desarrollada se ha realizado la medición del lazo de histéresis de múltiples muestras de materiales ferroeléctricos elaboradas por grupos de investigación del INRE – Facultad de Física de la UH y del ICIMAF del CITMA, tanto para la caracterización de los mismos como para el desarrollo de prácticas de laboratorio de la asignatura Métodos Experimentales de la Física para estudiantes de la carrera de Física de la Universidad de La Habana. Las muestras medidas han sido en forma de pastillas cilíndricas con diámetros desde 5mm hasta 3cm y espesores desde 0,4mm hasta 2mm

Algunos de los lazos medidos luego de ser reconstruidos con ayuda de Microcal Origin 6 se muestran en la figura 4 y corresponden a una muestra de PZT de 2,7mm de diámetro y 0,45mm de espesor.

Los valores de  $P$  se calculan a partir de los valores de  $V_y$  medidos, con la expresión derivada del circuito:

$P = V_y A t_y C_0 / A$ ; donde  $P$  es la polarización alcanzada en la muestra bajo el campo  $E$  aplicado,  $A t_y$  la atenuación con la que se mide  $V_y$ ,  $A$  el área la muestra y  $C_0$  el valor del capacitor patrón.

Los errores en las mediciones están dadas por los errores cometidos al medir los voltajes  $V_x$  y  $V_y$  con el sistema de adquisición de datos, este es de  $\pm 0,0025V$ , por los cometidos al medir la geometría de las muestras cerámicas con el pie de rey, 0,05mm y los que introducen las desviaciones de la propia geometría de la muestra con la de un cilindro ideal. Para calcular el área de la muestra se midió el diámetro por cinco puntos diferentes y se tomó el promedio, de forma similar se procedió para medir el espesor que se usa en el cálculo del campo  $E$ .

## 5 Conclusiones

Se ha construido una instalación para la obtención del lazo de histéresis ferroeléctrica de forma semi automática, con ayuda de la cual se miden cerámicas ferroeléctricas, aplicándose campos con ayuda de alto voltaje desde 200 hasta 2000 V y de 60 Hz a temperatura ambiente.

La instalación construida permite guardar los datos de las mediciones en forma de un fichero de texto en columnas de valores de  $P$  y  $E$  separados por tabulador, adecuado para su procesamiento con programas especializados como el Microcal Origin. Simultáneamente se almacenan en otro fichero los parámetros que se calculan durante la medición y que se muestran en el lado derecho de la pantalla principal del programa.

Consideramos que la presente instalación facilita el trabajo de caracterización de cerámicas ferroeléctricas y hace las mediciones más confiables y exactas que las que

se realizaban anteriormente. A pesar de todo esto aún esta instalación no permite hacer la caracterización de estos materiales a diferentes frecuencias y temperaturas, por lo que se trabaja en el desarrollo de una nueva instalación que lo permita y que además brinde otras posibilidades como el estudio de la fatiga y el envejecimiento.

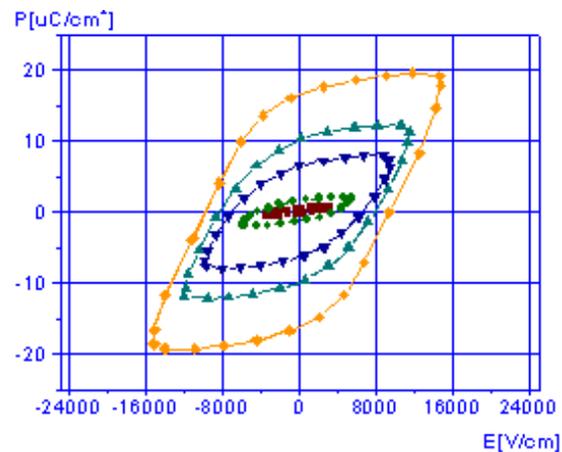


Figura 4. Lazos de histéresis medidos con la instalación.

## Agradecimientos

Queremos agradecer al Dr. Francisco Calderón del INRE (UH) y la Dra. María Dolores Durruthy del ICIMAF, por ofrecernos las muestras cuyos lazos medidos se muestran en el trabajo y a Francisca Muñoz García de la UCO por la ayuda prestada en el desarrollo de los programas.

## Referencias

1. Yuhuan Xu, *Ferroelectric Materials and Their Applications*, North-Holland, (1991).
2. C.B. Sawyer and C.H.Tower, *Physics Rev.* 35, 239 (1930).
3. H. Diamant, K. Drench and R. Pepinsky, *Rev. Sci. Instrum.* 28, 30 (1957).
4. H. Roetschi, *J. Sci. Instrum.* 39, 152 (1962).
5. J. K. Shinha, *J. Sci. Instrum.* 42, 696 (1965).
6. J. Mastner, *J. Phys. E: Sci. Instrum* 1 1249 (1968).
7. A. M. Glader, P. P. Grobes, and D. T. Smith, *J. Phys. E* 17. 95 (1984)
8. T. Fukami, H. Yanagisawa and H. Tsuchiya, *Rev. Sci. Instrum.* 54, 1551 (1983)
9. E. D. Díaz, R. Pragasam and V. R. K. Murthy, *Rev. Sci. Instrum.* 3025 (1994).
10. L.H. Porrágas-Beltrán, O. E. Ayala-Valenzuela y A. Lara-Rodríguez. *Revista de Informática Educativa y Medios Audiovisuales* ISSN 1667-8338. A2, V2, N6, 35-40 (2005)
11. J. Liu, X. Yao. *Ceramics International* 30 2033–2036(2004)
12. D. Rivero Ramírez, J. Portelles, J. I. Benavides, J. M. Siqueiros Proc. 4<sup>th</sup> NURT in CDROM. Havana, Cuba (2003).

## Estudio de la distribución de nanocristales de Ag en clinoptilolita natural

B. Concepción-Rosabal<sup>a†</sup>, A. Pentón-Madrigal<sup>b</sup>, E. Estévez-Rams<sup>a</sup>, N. Bogdanchikova<sup>c</sup>, M. Avalos-Borja<sup>c</sup>

a) IMRE, Universidad de La Habana, beatriz@fisica.uh.cu<sup>†</sup>

b) Facultad de Física, Universidad de La Habana.

c) CCMC- UNAM, Apdo. Postal 2681, 22800 Ensenada, B.C., México

<sup>†</sup>autor para la correspondencia

Recibido el 1/6/2008. Aprobado en versión final el 15/11/2008.

**Sumario.** La zeolita natural Ag - clinoptilolita como soporte de cúmulos de plata es un material bactericida y antiviral inorgánico de muchas perspectivas. La distribución del tamaño de cristalitas de Ag y la variación de su tamaño promedio en clinoptilolita natural en función de la temperatura de reducción ( $t_r$ ) es reportada a partir del uso de técnicas de difracción de rayos - X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los estudios por DRX y TEM constatan que la reducción de las muestras de Ag - clinoptilolita natural en atmósfera de H<sub>2</sub> por 2.5 horas a una temperatura de 100°C garantizan la formación de cúmulos y nanopartículas de Ag de valor medio 4 nm, lográndose de esta manera la mayor uniformidad de tamaño de partículas dentro del conjunto de muestras estudiadas.

**Abstract.** The natural zeolite Ag-natural clinoptilolite supporting silver clusters is a very promising inorganic bactericide and antiviral material. The distribution of the crystals size of Ag and the variation of its mean size in natural clinoptilolite as function of the reduction temperature ( $t_r$ ) is reported using X - ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) techniques. The XRD and TEM studies have proved that the reduction of the Ag - natural clinoptilolite samples in H<sub>2</sub> flow for 2.5h at 100°C guarantees the formation of clusters and nanoparticles of Ag with a mean size of 4 nm, achieving in this way the largest uniformity of particle size within the group of studied samples.

**Palabras clave.** Zeolitas 82.75.-z; cúmulos en zeolitas 82.75.Vx; nanopartículas 61.46.Df; difracción de rayos-x 61.10.Nz

### 1 Introducción

Las nanopartículas inorgánicas, ya sean de naturaleza simple o compuesta, exhiben características físicas y químicas únicas que posibilitan el desarrollo de nanodispositivos novedosos que pueden ser utilizados en numerosas aplicaciones físicas, biológicas, biomédicas y farmacéuticas<sup>1-3</sup>. Los cúmulos y nanopartículas de plata soportados en diferentes matrices que permiten su liberación controlada al medio están siendo utilizados como bactericidas inorgánicos de amplio espectro. Estos productos bactericidas se desarrollan en matrices como fi-

bras de carbono, partículas de SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> y zeolitas<sup>4-6</sup>.

Las zeolitas se definen convencionalmente como aluminosilicatos cristalinos sintéticos y naturales que poseen cavidades y canales de dimensiones moleculares<sup>7</sup>. Debido a la gran variabilidad en la composición de las zeolitas naturales y a la síntesis de nuevos materiales tipo zeolitas; recientemente se reportó la definición extendida de mineral zeolítico como una sustancia cristalina con una estructura caracterizada por un enrejado de tetraedros enlazados con cuatro átomos de oxígeno rodeando a un catión. Estos enrejados contienen cavidades y canales usualmente ocupados por agua y cationes ex-

tra-enrejado que pueden ser intercambiados. Los canales son lo suficientemente grandes para permitir el paso de especies huéspedes<sup>7</sup>.

Desde el punto de vista mineral, la clinoptilolita y la heulandita pertenecen al grupo *heulandita*. Son cristales monoclinicos isoestructurales del grupo espacial **C2/m** a temperatura ambiente<sup>8</sup>. Los parámetros de su celda unitaria son aproximadamente los siguientes:  $a = 17.67 \text{ \AA}$ ,  $b = 17.87 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.41 \text{ \AA}$ , y  $\beta = 116.39^\circ$ . La clinoptilolita presenta tres tipos de canales limitados por el sistema de anillos tetraédricos. Los canales *a* y *b* con ventanas de anillos de 10 y 8 tetraedros respectivamente. Los canales *a* y *b* están interconectados por el canal *c* que está formado por sistemas de anillos de 8 miembros y que corre paralelo a [100] y [102]. Las dimensiones de los canales de una zeolita tipo HEU<sup>9</sup> son: en la dirección [001] para el anillos de 10 tetraedros  $3.1 \times 7.5 \text{ \AA}$  y para el anillos de 8 tetraedros  $3.6 \times 4.6 \text{ \AA}$  y en la dirección [100] para el anillos de 8 tetraedros  $2.8 \times 4.7 \text{ \AA}$ .

La utilización de zeolitas como matrices para la producción de cúmulos y de nanopartículas metálicas continúa siendo muy estudiada con fines catalíticos<sup>10-11</sup> y para la obtención de cúmulos semiconductores para aplicaciones en optoelectrónica<sup>12</sup>. El número de átomos en cada cúmulo está limitado por el tamaño de los poros de la zeolita, y las nanopartículas mayores están soportadas en su superficie externa.

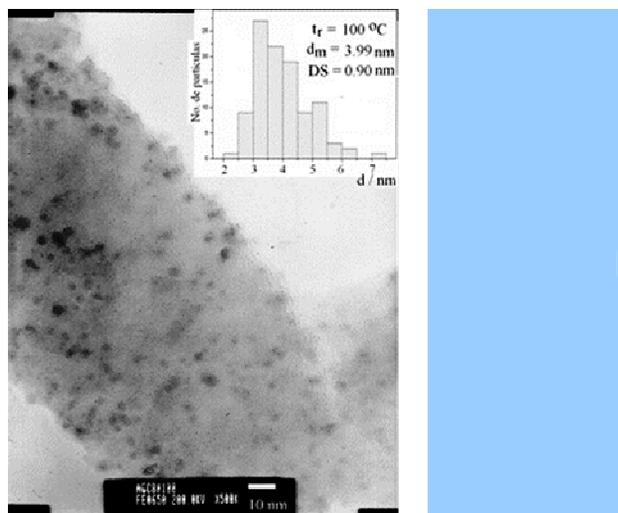
El desarrollo y posible utilización de un nuevo material zeolítico como bactericida y antiviral inorgánico a partir de cúmulos y nanopartículas de plata soportados en la clinoptilolita natural del Yacimiento Tasajeras, Cuba (NZ) son reportados en<sup>13</sup>. La posibilidad de utilizar esta zeolita natural como materia prima para el desarrollo de nuevos materiales de interés para la industria médico-farmacéutica esta avalada por resultados toxicológicos y estudios sistemáticos de este mineral<sup>14</sup>.

Los estudios microbiológicos “*in vitro*” han mostrado que las partículas sub-nanométricas soportadas en la Ag-clinoptilolita natural poseen una alta actividad bactericida y antiviral comparable con la de los iones de  $\text{Ag}^+$  y son mucho más activas que las nanopartículas de mayor tamaño<sup>15</sup>.

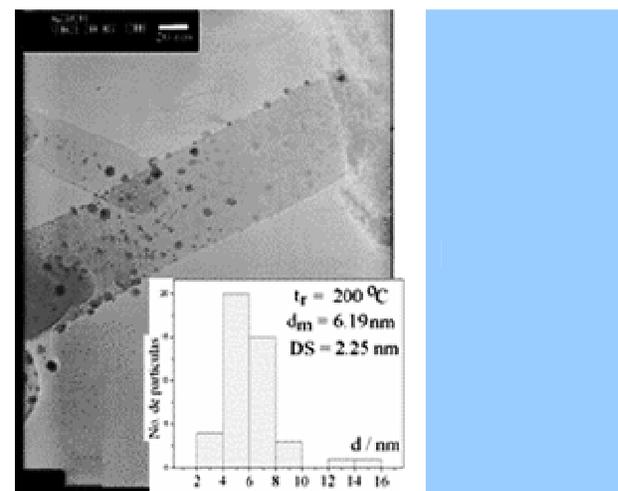
Los resultados obtenidos en<sup>16</sup> partir del uso de la espectroscopía UV visible permitieron determinar el estado de la plata en las estructuras zeolíticas de la clinoptilolita natural y sintética en función de la temperatura de reducción. En el rango del espectro de absorción UV,  $\lambda = 290\text{nm}$  hasta  $\lambda = 380\text{nm}$  se observan máximos bien definidos asociados a cationes de  $\text{Ag}^+$  y cúmulos del tipo  $\text{Ag}_2^+$  y  $\text{Ag}_4^{\delta+}$ . Si embargo, para valores de  $\lambda$  mayores a los  $400\text{nm}$  ocurre un solapamiento de bandas de absorción que resulta en un espectro continuo. Este tipo de comportamiento sugiere una distribución de tamaño de partículas de Ag de dimensiones nanométricas.

El propósito de este artículo es el estudio de la distribución del tamaño de partículas de Ag y la variación de su tamaño promedio en función de la temperatura de reducción a través de técnicas de microscopía electrónica

de transmisión (TEM) y de difracción de rayos X (DRX) en muestras de polvo. El uso de estas dos técnicas de caracterización permitirá complementar el estudio de la distribución de tamaños de partículas en función de la temperatura de reducción a dos niveles diferentes, locales y volumétricos.



**Figura 1.** Micrografía de la muestra AgC8a-100, reducida a una temperatura de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  en la que se observan pequeños cristales de Ag fuera de los canales de la zeolita.



**Figura 2.** Micrografía de la muestra AgC8a-200, reducida a una temperatura de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  en la que se observan pequeños cristales de Ag fuera de los canales de la zeolita.

## 2 Experimental

La clinoptilolita natural purificada NZ es una mezcla de alrededor de un 70 % de clinoptilolita-heulandita, y mordenita y 30% de otras fases (feldespatos y cuarzo). Esta zeolita natural cumple con los requerimientos de la Norma Ramal Cubana para ser utilizada en la Industria Médico Farmacéutica<sup>17</sup>. La composición química de NZ en forma de óxido es:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en proporciones del 66,5 %, 11,3 %, 4,3 %

2.0 %, 0.6 %, 0.5 % y 1.1 % en peso, respectivamente. La concentración de los elementos tóxicos F, Pb, As, Cd y Hg es 1ppm, 2ppm, 0.1ppm, 0.5ppm, 0.2ppm respectivamente.

NZ se sometió a un proceso de transformación hidrotérmica empleando soluciones de acetato de sodio USP. El intercambio iónico con Ag fue realizado a temperatura ambiente y en ausencia de luz, para impedir la reducción de las muestras. Se utilizó una solución a = 0.1M de nitrato de plata USP y un tiempo de intercambio de 8 h. Posteriormente se lavaron con agua destilada para eliminar el exceso de iones de plata y finalmente se secaron en la estufa a temperatura moderada (60 °C). Cada muestra de Ag-clinoptilolita fue reducida en flujo de hidrógeno (0.1 lt/h) durante 2.5 horas a diferentes temperaturas de reducción ( $t_r$ ) 100, 200, 500 y 600 °C. Las muestras obtenidas se designan como AgC8a seguidas del valor de  $t_r$  (°C) utilizada en cada caso.

Los experimentos de difracción de rayos - X de alta resolución fueron realizados en la línea de difracción de polvos en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS), Campinas, Brasil. El sistema óptico con geometría de Bragg - Brentano consistió en un imán deflector como fuente de luz, un monocromador de doble cristal de Si (111) y un cristal de Ge como analizador a la entrada del detector. Las muestras fueron montadas en un portamuestra rotatorio de 10 mm de diámetro. La energía utilizada fue de 6.00473 keV, equivalente a una longitud de onda de 2,0648 Å. Los patrones de difracción se registraron a temperatura ambiente con un paso de 0.05 grados y un tiempo de conteo de 1s. Una muestra de LaB<sub>6</sub> fue utilizada como estándar externo.

Para el análisis de TEM las muestras fueron suspendidas en n-butanol. El TEM utilizado fue un JEOL 2010 con voltaje acelerador 200 kV.

### 3 Resultados y discusión

En las figuras 1-4 se representan las imágenes obtenidas por TEM de las muestras estudiadas.

En estas figuras se observan precipitados de pequeños cristales fuera de los canales de la zeolita. Las dimensiones de los cristales varían en función de  $t_r$ , por otra parte su morfología se mantiene generalmente esférica. Las distribuciones de los tamaños de cristalitas en función de la temperatura de reducción se representan en los histogramas asociados a cada una de las micrografías. Los histogramas se obtuvieron utilizando un programa de procesamiento digital de imágenes.

En la figura 5 aparecen también el patrón de difracción de electrones experimental y simulado de uno de los cristales de la micrografía de la muestra AgC8a-500. Este patrón de difracción fue indizado asumiendo una estructura cristalina cúbica tipo fcc con eje de zona a lo largo de la dirección [111], perteneciente a la plata metálica. Para las muestras AgC8a-100 y AgC8a-200 no fue posible obtener patrones de difracción de electrones con la calidad suficiente como para poder indizarlos.

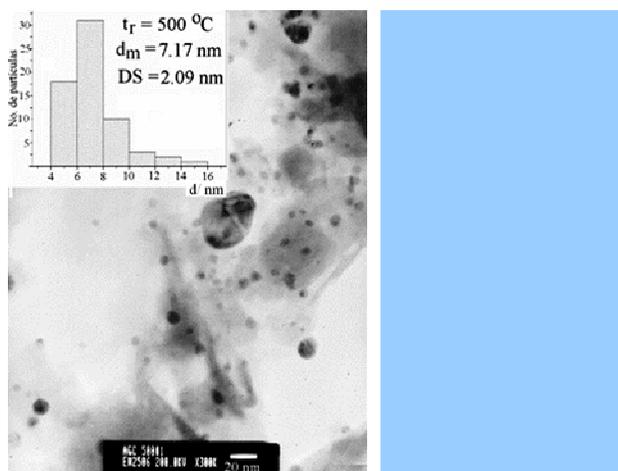


Figura 3. Micrografía de la muestra AgC8a-500, reducida a una temperatura de 500 °C.

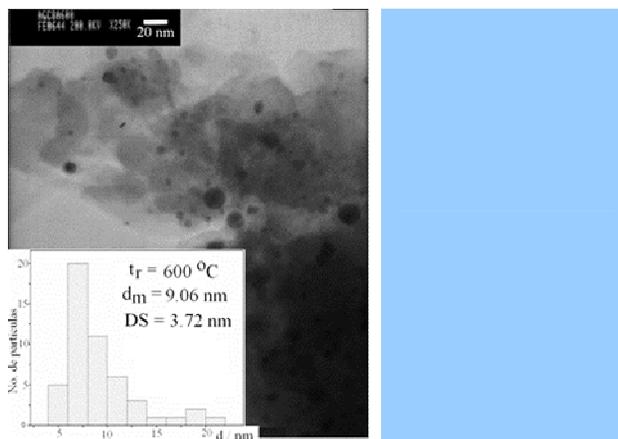


Figura 4. Micrografía de la muestra AgC8a-600, reducida a una temperatura de 600 °C.

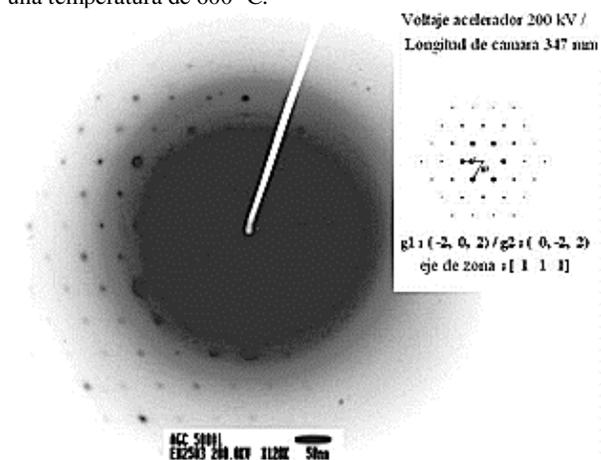


Figura 5. Patrones de difracción de electrones experimental y simulado de uno de los cristales de Ag (muestra AgC8a-500).

De los histogramas se puede observar un ligero incremento del tamaño promedio de cristalitas y del rango de distribución de estas nanopartículas con el aumento de la temperatura de reducción. El incremento de  $t_r$  con-

tribuye a la movilidad de los cationes de Ag desde los sitios cristalográficos de la zeolita favoreciendo de esta manera el proceso de cristalización y crecimiento de la plata fuera de los canales.

La figura 6 muestra la evolución de los patrones de DRX con la temperatura de reducción. Se observa claramente como para  $t_r = 100\text{ }^\circ\text{C}$  no se detectan máximos de difracción de Ag metálica. Este resultado prueba que la distribución de tamaños de partículas de Ag observadas por TEM para esta temperatura es representativa de toda la muestra. La distribución de tamaños de cristalitas reportada en la figura 1 es lo suficientemente pequeña para que sus efectos de difracción en el patrón de DRX no puedan ser observados. A lo anterior hay que señalar que los patrones de difracción de las muestras estudiadas presentan un número elevado de reflexiones debido a la baja simetría de la estructura cristalina de dos de sus fases principales, clinoptilolita y heulandita, lo cual contribuye a un elevado grado de solapamiento de los picos.

Con el aumento de la temperatura de reducción comienzan a detectarse máximos de difracción asociados a cristales de Ag metálica. En la figura 6 se han representado los índices de Miller de las reflexiones correspondientes a Ag. Un análisis cualitativo de la evolución de los perfiles de difracción de esta fase nos revela que estos son difusos y ensanchados para  $t_r = 200\text{ }^\circ\text{C}$ . Para mayores valores de temperatura estos máximos de difracción tienden a aparecer más agudos y por tanto a disminuir su ancho integral. Un análisis cuantitativo a partir de los valores calculados del semiancho integral de los picos de Ag puede ofrecer información sobre la evolución microestructural de esta fase. Es de esperar que, como resultado del tratamiento térmico de las muestras, las causas del ensanchamiento de los máximos de difracción se deban a la distribución de tamaños de partículas y no a la ocurrencia de estados de microtensiones no uniformes en la estructura cristalina de Ag.

La determinación del tamaño promedio de partículas de plata se realizó a través de la combinación de un proceso de convolución de funciones y aplicando el método de ajuste de perfiles dentro de la aproximación de Voigt<sup>18</sup>.

Las muestras estudiadas presentan múltiples fases, el patrón de DRX observado es el resultado de una mezcla de fases: clinoptilolita + heulandita + mordenita + cuarzo + plata. Particularmente, las dos primeras fases poseen una estructura cristalina monoclinica, lo cual resulta en la presencia de un elevado número de reflexiones. Los máximos de difracción de la plata en  $2\theta = 51.8^\circ$  (111),  $2\theta = 60.6^\circ$  (200) y  $2\theta = 91.1^\circ$  (220) están superpuestos a un total de 8, 11 y 40 reflexiones, respectivamente. Los programas actuales para el ajuste de patrones de DRX completos<sup>19,20</sup> permiten realizar simultáneamente la convolución de todas las componentes que contribuyen al perfil de un máximo de difracción, incluyendo la componente instrumental. En este ajuste por el método de mínimos cuadrados se ha tenido en cuenta cada una

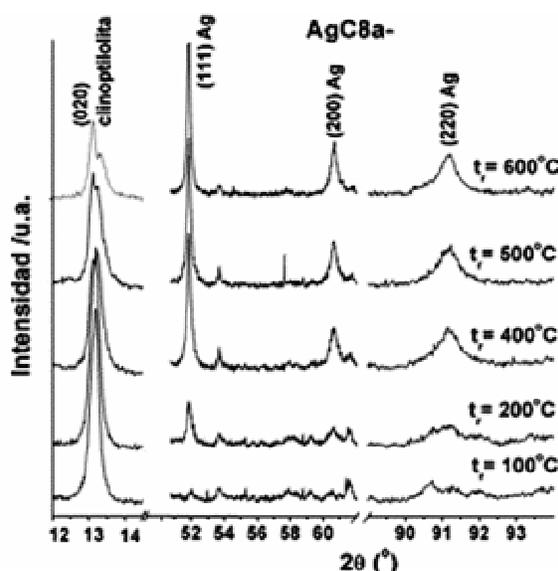
de las contribuciones de las otras fases presentes.

El cálculo del tamaño promedio de cristalitas ( $\langle D_v \rangle$ ) en función de la temperatura de reducción obtenidos a partir de este ajuste, se reporta en la tabla I.

**Tabla I**

Tamaño promedio de cristalitas ( $\langle D_v \rangle$ ) y parámetros de la red de la plata (**a**) en función de la temperatura de reducción ( $t_r$ ).

| $t_r$ ( $^\circ\text{C}$ ) | $\langle D_v \rangle$ (nm) | <b>a</b> ( $\text{Å}$ ) |
|----------------------------|----------------------------|-------------------------|
| 200                        | 26.8                       | 4.084(0)                |
| 400                        | 35.3                       | 4.085(9)                |
| 500                        | 34.6                       | 4.087(0)                |
| 600                        | 42.8                       | 4.087(5)                |



**Figura 6.** Evolución y comparación de los máximos de difracción (111), (200) y (220) correspondiente a la plata y del (020) de la clinoptilolita en función de  $t_r$ .

Se observa un aumento de  $\langle D_v \rangle$  con la temperatura y en cada caso estos valores son mayores que los valores promedios de tamaño de partículas determinados por TEM. Este resultado prueba una distribución no uniforme de partículas en un amplio rango. Existe una distribución de tamaño de partículas observable solamente a nivel local y otra a nivel volumétrico.

La tabla I muestra también una ligera variación de los parámetros de la red de la plata en función de  $t_r$ . Con el incremento de la temperatura, el valor del parámetro de la red se acerca al reportado para la plata metálica<sup>21</sup> **a** = 4.0862 Å.

Usualmente, pequeñas partículas exhiben parámetros de la red mas reducidos que los correspondientes a materiales de dimensiones mayores como resultado de la influencia de los efectos superficiales sobre los volumétricos. Este tipo de comportamiento ha sido observado

igualmente en partículas de plata aisladas o soportadas en otros materiales<sup>22, 23</sup>.

Los parámetros de la red de la clinoptilolita no varían con el incremento de  $t_r$ . Sin embargo, la variación de la temperatura resulta en cambios apreciables de la intensidad de ciertos máximos de su patrón de DRX. Estos cambios se observan en los máximos del tipo (0k0), cuyo factor de estructura depende básicamente del tipo y del número de cationes en la estructura cristalina de la clinoptilolita (grupo espacial: C 2/m).

La figura 6 muestra el comportamiento del pico (020) de la clinoptilolita en función de  $t_r$ , observándose claramente una disminución de la intensidad integral del pico con el aumento de la temperatura.

Las variaciones de la intensidad integral I(202) dependen principalmente de la parte catiónica de la estructura cristalina<sup>24</sup> y son precisamente los cationes de Ag los de mayor contribución pues su factor de dispersión atómica es mucho mayor que los factores de dispersión atómica de los otros posibles cationes en la estructura cristalina de la zeolita, esto son: Na, Ca y K.

El comportamiento observado en la figura 6 conjuntamente con la explicación anterior prueba que el proceso de formación y crecimiento de los cristales de plata fuera de los canales de la zeolita resultan de la migración de los átomos de plata desde sus sitios cristalográficos en la matriz zeolítica.

## 4 Conclusiones

Los estudios por DRX y TEM mostraron una distribución no uniforme de los tamaños de cristalitas de plata en función de la temperatura de reducción, exceptuando el caso particular de la muestra AgC8a-100. Para esta muestra se obtuvo un tamaño promedio de cristalitas de 4 nm, el cual se garantiza a partir de la reducción de la muestra en atmósfera de hidrógeno por 2.5 horas a una temperatura de 100°C.

## Agradecimientos

Los autores desean agradecer al LNLS, en Campinas, Brasil por el apoyo financiero en el marco del proyecto D12A-XRD1-4078. Este trabajo fue financiado también a través de los proyectos CONACYT E120.0862 y 42658-Q, así como PAPIIT-UNAM IN 109003.

## Referencias

1. Sondi and B. Salopek-Sondi, "Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria", *J of Colloid and Interface Science* 275, 177-182 (2004).
2. J.R. Morones, J.L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J.B Kouri, J.T. Ramirez and M.J. Yacaman, "The bactericidal effect of silver nanoparticles", *Nanotechnology* 16, 2346-2353 (2005).
3. C. Aymonieri, U. Schlotterbeck, L. Antonietti, P. Zacharias, R. Thomann, J. C. Tiller and S. Mecking, "Hybrids of sil-

ver nanoparticle with amphiphilic hyperbranched macromolecules exhibiting antimicrobial properties", *Chem. Commun.* 3018 -319 (2002).

4. L. Balogh, D. R. Swanson, D. A. Tomalia, G. L. Hagnauer and A. T. McManus, "Dendrimer nanocomposites in medicine", *Nano Lett.* 1, 18-21 (2001).
5. G. J. Chi, S. W. Yao, J. Fan, W. G. Zhang and H. Z. Wang, "Antibacterial activity of aodized aluminum with deposited silver", *Surf. Coat. Technol.* 157, 162-165 (2002).
6. H. Le Pape, F. Solano-Serena, P. Contini, C. Devillers, A. Maftah and P. Leprat, "Evaluation of the anti-microbial properties of an activated carbon fibre supporting silver using a dynamic method", *Carbon* 40, 2947-2954 (2002).
7. D.W.Breck, *Zeolite molecular sieves*, (Wiley, New York, 1974)
8. T. Armbruster, "Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research" *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 135, 135-142 (2001).
9. Ch. Baerlocher, W.M. Meier and D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, (Elsevier, Amsterdam 2001).
10. M. Matsuoka, W.S. Ju, K. Takahashi, H. Yamashita, and M. Anpo, "Photocatalytic decomposition of N<sub>2</sub>O into N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> at 298 K on Cu(I) ion catalysts anchored onto various oxides. The effect of the coordination state of the Cu(I) ions on the photocatalytic reactivity", *J. Phys. Chem. B* 104, 4911-4915 (2000).
11. G. A. Ozin, F. Hugues, S. M. Mattar, and D. F. McIntosh, "Low nuclearity silver clusters in faujasite-type zeolites: optical spectroscopy, photochemistry, and relationship to the photodimerization of alkanes", *J. Phys.* 87, 3445-3450 (1983).
12. R.J. Martin-Palma, M. Hernandez-Velez, I. Diaz, H. Villavicencio-Garcia, M.M. Garcia-Poza, J.M. Martinez-Duart, J. Perez-Pariente, "Optical properties of semiconductors clusters grown into mordenite and MCM-41 matrices", *Materials Science and Engineering C* 15, 163-166 (2001).
13. N. Bogdanchikova, B. Concepción-Rosabal, V. Petranovskii, M. Avalos-Borja and G. Rodríguez-Fuentes, "Different silver states stabilized in natural clinoptilolites", *Stud Surf Sci. Catal.*, 135, 112-119 (2001).
14. National Institute of Hygiene of the Foods, Cuba, Sanitary Register No. 009/99 - II/99, 1999, Cuba
15. N. Bogdanchikova, V. Petranovskii, M.Avalos, B. Concepcion-Rosabal, G. Rodríguez, "Microbicide effect of Ag-clinoptilolites. I. Preparation and investigation of structure of samples containing silver in different states", *Complex Mediums*, 4097, 322-329 (2000).
16. B. Concepción-Rosabal, G. Rodríguez-Fuentes, N. Bogdanchikova, P. Bosch, M. Avalos, V.H. Lara, "Comparative study of natural and synthetic clinoptilolites containing silver in different states" *Micropor. Mesopor. Mater.*, 86, 249-255 (2005).
17. Norma Ramal de la Industria Básica NRIB 1152: Requerimientos de calidad, zeolita natural para la industria médico-farmacéutica, Control de la calidad de los medicamentos de Cuba, (1992).
18. A. LeBail, H. Duroy and J.L. Fourquet, "Ab-initio structure determination of LiSbWO<sub>6</sub> by powder X-ray diffraction", *Mat. Res. Bull.* 23, 447-452 (1988).
19. P. Scardi, M. Leoni, and Y.H. Dong, "Whole diffraction pattern-fitting of polycrystalline fcc materials based on microstructure", *Eur. Phys. J. B* 18, 23-30 (2000).
20. R. A. Young, *The Rietveld Method*, (Oxford University Press, Oxford 1993)
21. Nacional Bureau of Standard (U.S.), Circular 539, 1-1

(1955).

22. M. Dubiel, S. Brunsch, W. Seifert, H. Hofmeister, and G.L. Tan, "Stress state of silver nanoparticles embedded in a silicate glass matrix investigated by HREM and EXAFS spectroscopy", *Eur. Phys. J. D* 16, 229-232 (2001).

23. P.A. Montano, J. Zhao, M. Ramanathan, G.K. Shenoy, W. Shulze, "Structure of Ag, Fe and Ge microclusters", *Z.*

*Phys. D* 12, 103-105 (1989).

24. O.E. Petrov, "Cation Exchange in Clinoptilolite: An X-ray Powder Diffraction Analysis" in: D.W. Ming, F.A. Mump-ton (Eds.), *Natural Zeolites\_93: Occurrence, Properties and Use*, 271-281(1997).

## Microfluidos: ¿cuánto hay de nuevo?

D. Fernández Rivas

Departamento de Ingeniería Nuclear, Facultad de Ciencias y Tecnología Nuclear, Instituto Superior de Tecnología y Ciencias Aplicadas. Ciudad de La Habana, Cuba; rivas@instec.cu

**Sumario.** La microfluídica agrupa un gran número de ramas de la física, desde la dinámica de fluidos, hasta la electrónica, y está estrechamente ligada a las ciencias biológicas. La interdisciplinariedad asociada a ella es una característica propia de la época en que vivimos. En los últimos diez años, con el desarrollo de la biotecnología, la microelectrónica, la ciencia de materiales y otras aplicaciones de avanzada, el uso de dispositivos microfluídicos ha ido incrementándose. Si bien en Cuba algunos científicos han realizado trabajos relacionados con esta temática, hasta el momento no existe ninguna referencia en que se divulgue esta actividad. En este artículo se introducirán algunos términos y se divulgarán aspectos básicos de los microfluidos. Por otra parte, se espera publicar en breve otro artículo relacionado fundamentalmente con las aplicaciones más importantes para Cuba.

**Abstract** Microfluidic groups many branches of Physics ranging from Fluid Dynamics to Electronics and closely linked with Biology Sciences. Its interdisciplinary character is a distinctive feature, as the times we are living today. In the last ten years, along with the development of biotechnology, microelectronics, materials science and many others, the use of microfluidic devices has increased remarkably. Few scientists in Cuba have worked in topics related with Microfluidics; nevertheless, there is no reference in which this activity has been pointed out explicitly. This article aims to introduce some terms and divulge basic aspects of Microfluidics; besides this, another article will be published with most applications of Microfluidics that could be of interest for Cuba.

### 1 Introducción

En este trabajo el lector no especializado en el tema podrá encontrar la definición de algunos términos que le permitirán comprender mejor los adelantos en esta ciencia. A partir de la sección 3, *Principios físicos, ecuaciones y dispositivos*, se explican con más detalle los aspectos fundamentales para los más avezados en la dinámica de fluidos u otras ramas relacionadas con la microfluídica. La definición más aceptada de lo que se conoce como microfluídica es que se trata de los dispositivos y métodos para controlar y manipular fluidos con escalas

de longitud menores a algunos milímetros<sup>1</sup>.

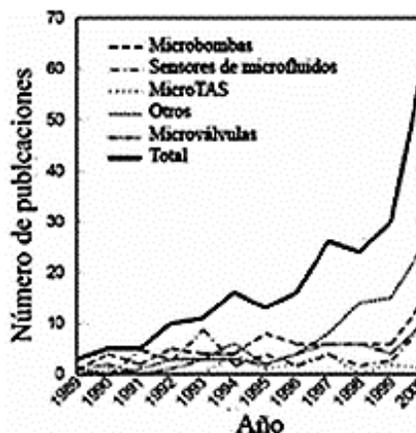


Figura 1. Relación del número de artículos asociados con microfluidos, (ref. [4]).

Otro término muy en boga es la nanofluídica. La frontera entre los microfluidos y nanofluidos (micro  $\sim 10^{-6}$ , nano  $\sim 10^{-9}$ ) aún no está clara, pero el prefijo de cada cual indica una diferencia de escala longitudinal de al menos tres órdenes de magnitud.

Varios autores han alertado sobre algunos impactos en la vida social, la salud, el medio ambiente, la seguridad y las consecuentes implicaciones éticas y morales de los microfluidos sobre la actividad humana<sup>2</sup>. Este artículo se centra en la microfluídica, que si bien aún se encuentra en estado incipiente de desarrollo, es un ejemplo evidente de cómo el desarrollo de diferentes ramas de la ciencia actual posibilitan aplicaciones hace poco imposibles, o muy difíciles de llevar a la práctica de una manera económicamente viable.

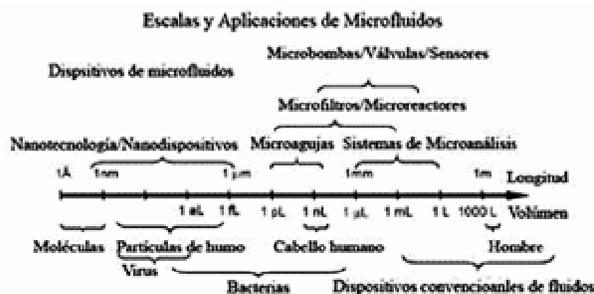


Figura 2. Escalas y ejemplos de dispositivos y otros objetos, (ref. [17]).

Se suele aceptar que se habla de microfluidos cuando las cantidades que se manipulan son pequeñas, independientemente de que alguna parte del dispositivo sea relativamente más grande. Dicho de otro modo, la microfluídica es el conjunto de actividades en que se aprovechan las ventajas que proporcionan el uso y control del fluido a escalas inferiores a la milimétrica, donde las

propiedades físicas pueden ser distintas de la escala convencional conocida por el hombre en su vida cotidiana, así como los fenómenos físicos (los efectos viscosos son más pronunciados, por ejemplo, la capilaridad).

Lógicamente cabría pensar que si conocemos todo lo concerniente a la mecánica de fluidos, podemos explicar de la misma forma los fenómenos que se producen en los microfluidos, pero no es así. En cierta ocasión Sir Edington planteó lo siguiente<sup>3</sup>:

“ Solíamos pensar que si conocíamos uno, conocíamos dos, puesto que uno y uno son dos. Estamos encontrando que debemos aprender mucho más todavía sobre el ‘y’ ”.

De modo que, aunque conozcamos bastante sobre las propiedades macroscópicas de un sistema, eso no implica que al miniaturizarlo se comporte igual

**Definición de algunos términos.** Hay autores que definen los Sistemas Micro-Electro-mecánicos MEMS (por sus siglas en inglés Micro Electro Mechanical Systems) como aquellos dispositivos que se crean en la actualidad con dimensiones en la escala micrométrica e inferiores. Sin embargo, este término se debe aplicar a los microdispositivos que se construyeron gracias al auge y los avances de la tecnología del silicio en la década de 1970. De modo que es más aceptado el término de Tecnologías de Microsistemas (MST, Microsystem Technology), que incluye, además de los dispositivos electrónicos, a los de microfluidos, ópticos y biológicos.

Una prueba de la importancia que ha cobrado la microfluídica es que esta temática se incluye cada vez más en las sesiones técnicas de casi todas las organizaciones científicas de todo el mundo (AIChE, American Institute of Chemical Engineers, e IEEE, Institute of Electrical and Electronic Engineers, entre otros). Por consiguiente, el número de publicaciones, congresos y reuniones ha crecido de manera casi exponencial en los últimos años<sup>4</sup>.

Además de las publicaciones tradicionalmente relacionadas con los fluidos, otras como Lab-on-a-Chip, Sensors and Actuators, y Analytical Chemistry han publicado numerosos trabajos sobre microfluidos, lo que confirma el carácter multidisciplinario de esta actividad. Su efervescencia se demuestra en el creciente número de publicaciones nuevas relacionadas con esta temática. Una metáfora interesante se publicó en el Editorial de la recién creada publicación *Microfluidics and Nanofluidics*, de Springer Verlag en el 2004<sup>5</sup>: “El flujo pequeño se convierte en corriente principal”.

**Ideas revolucionarias.** Con el desarrollo de la microfluídica surgió un concepto revolucionario: los Micro Sistemas de Análisis Total ( $\mu$ TAS, Micro Total Analysis Systems), que denotan la voluntad de realizar, en un mismo dispositivo, una serie de análisis consecutivos que se complementan y fue presentado por primera vez en la ref. [6]. Con este término se demuestra por ejemplo como en un mismo dispositivo microfluídico, la separación cromatográfica es más eficiente y rápida, que las separaciones electroforéticas son más rápidas y que

los tiempos de transporte son más cortos (teoría fomentada por las investigaciones y los trabajos con ADN). El ahorro de reaccionantes químicos demostró ser considerable y el tiempo de análisis mucho menor. La posibilidad de integrar varios canales en un mismo dispositivo permitió la integración de varios análisis al unísono.

En un artículo referido a la importancia de la mecánica de fluidos en aspectos relacionados con la seguridad, se destaca el papel de los microfluidos en la actualidad y en el futuro cercano<sup>7</sup>. Según el autor, la principal contribución sería una inmensa red de sensores muy baratos funcionando constantemente que permitiría predecir, por ejemplo, ataques con gases tóxicos, o detectar explosivos en equipajes de aviones. La ventaja de los sistemas de Laboratorio-en-un-chip (Lab-on-a-chip) en cuanto a su rapidez de análisis demuestra su efectividad, pues si el análisis demorara días, no ayudaría a detener la amenaza.

El concepto Laboratorio-en-un-chip al parecer es una extensión del  $\mu$ TAS y expresa el deseo de integrar en un solo dispositivo todos los componentes necesarios para realizar la síntesis química de compuestos, o bien el análisis (caracterización, identificación y separación), de reacciones complejas, pero con la menor cantidad de sustancia posible.

En Cuba el estudio y la aplicación de los microfluidos todavía no tiene un grupo bien definido de usuarios o investigadores. Se conocen al menos dos documentos que guardan alguna relación con la microtecnología y la nanotecnología.

El primero es el documento emitido por el Observatorio Cubano de Ciencia y Tecnología perteneciente al Ministerio de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente en 2002<sup>8</sup>, en el que se establece una relación entre los antecedentes y los conceptos y se recogen las investigaciones importantes en aquellos años, elementos sobre el financiamiento, mercados, tecnologías, impacto, regulaciones y normas, así como el escenario cubano en lo referente a la nanociencia en general. Según este documento, el interés ha estado enfocado fundamentalmente al estudio de los materiales y se busca avanzar en la actividad de la biología y medicina.

El segundo es un artículo de la Revista Bohemia publicado en junio de 2006<sup>9</sup> en el que figura un resumen de los principales momentos y aplicaciones de la nanociencia y las nanotecnologías y en el que, con la frase: “Mírame sin temor... pero con dudas”, advierte sobre los aspectos medio ambientales, los intereses militares y otros asuntos derivados del empleo de las nanotecnologías. Sin embargo, no se ha podido encontrar ninguna referencia específicamente sobre microfluidos publicada en Cuba.

Es muy posible que haya científicos trabajando en esta temática sin saber que existe toda una revolución en el mundo en materia de microtecnología y nanotecnología. Por el momento, al menos en la microfluídica, el autor sabe que se han iniciado algunos pasos en el Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas (InSTEC), el Centro de Aplicaciones Tecnológicas y Desarrollo

Nuclear (CEADEN), así como en el Instituto Superior “José A. Echevarría” (ISPJAE), y presumiblemente en algunas dependencias del Polo Científico del oeste de la Habana.

El objetivo del presente artículo es dar divulgación al tema a fin de enriquecer los conocimientos de todos aquellos que de alguna manera necesiten o deseen adentrarse en esta fascinante rama de la ciencia.

## 2 Momentos históricos

Tal vez el suceso iniciador de lo que hoy es una realidad, a saber, la miniaturización de innumerables componentes (eléctricos fundamentalmente), fue la charla desafiante del Premio Nobel de Física, Richard Feynman, en diciembre de 1959 titulada “There is plenty room at the bottom” (Hay suficiente espacio en el fondo)<sup>10</sup>. Feynman definió su charla como una invitación a un nuevo campo de la física, no en la dirección de las partículas extrañas tan en boga por aquella época, sino en cuanto al control a muy pequeña escala, y lanzó al público una pregunta inquietante:

‘¿Por qué no escribimos los 24 tomos de la Enciclopedia Británica en la cabeza de un alfiler?’

La respondió valiéndose de experimentos mentales realizables en aquellos momentos. El principal mensaje de Feynman fue que solo se requería una imaginación fértil y pragmática para resolver problemas. Culminó su charla invitando a los presentes a que se motivara a las nuevas generaciones (preuniversitarias) a idear nuevos equipos, y por último ofreció un premio de 1 000 dólares de los Estados Unidos a quien miniaturizara el contenido de una página de un libro y fuera posible leerlo en un microscopio electrónico y otro premio por el mismo monto a quien construyera un motor eléctrico de 1/64 pulgadas cúbicas.

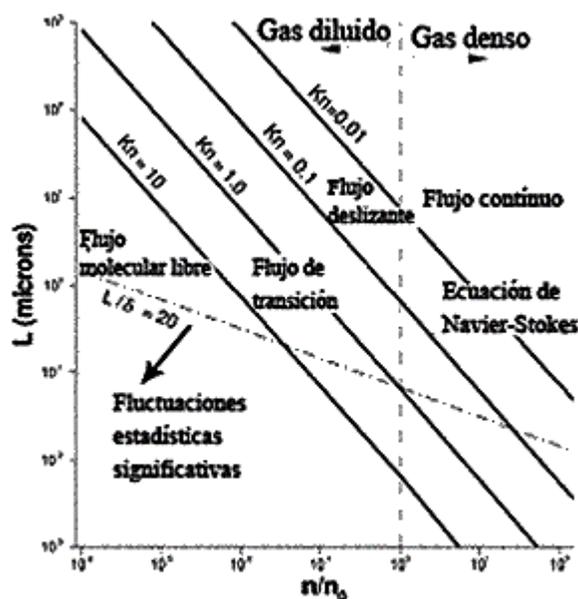
**Creación de un gran equipo.** Inicialmente los ingenieros electrónicos y mecánicos que trabajaban en la tecnología de los MEMS, posibilitaron la construcción de los dispositivos microfluídicos gracias a la experiencia ganada con la microelectrónica. Luego, los investigadores de la mecánica de fluidos fueron atraídos por los nuevos fenómenos que podían ser estudiados y empleados a esas pequeñas escalas. Los matemáticos y programadores tuvieron en poco tiempo enormes cantidades de modelos que programar y demostrar, con lo que se ampliaron aún más las posibilidades de códigos de modelación de fluidos. Para poder verificar los modelos fue necesario fabricar nuevos tipos de sensores y sistemas de medición, lo que incrementó el grupo de científicos consagrados a esta tarea. En poco tiempo los biólogos y químicos se percataron de cómo las fronteras de la ciencia se iban adentrando en senderos desconocidos hasta el momento, y descubrieron que podían realizar numerosas investigaciones, para lo cual se alistaron en la carrera de los microfluidos.

**¿Quién tiró la primera piedra?** Un buen número

de científicos considera que los trabajos fundamentales de microfluidos comenzaron alrededor del año 1846 con un artículo publicado por Poiseuille<sup>11</sup>. Los diámetros de los tubos empleados por él se encontraban entre los 30  $\mu\text{m}$  y 150  $\mu\text{m}$ , y aunque encontró ecuaciones y comportamientos de gasto másico, caída de presión, etc., todavía hoy utilizados, no tenía idea de la existencia de la viscosidad como propiedad física de los fluidos.

Knudsen investigó el flujo de gases en capilares y descubrió la transición al flujo molecular libre<sup>12</sup>. El primer experimento conocido de fluidos en microcanales fue realizado por Gaede en 1913<sup>13</sup>, quien logró ubicar dos placas paralelas a 4  $\mu\text{m}$  de separación para observar el flujo de hidrógeno. Descubrió un decrecimiento de un 50% del flujo al pasar del valor de flujo molecular libre, y un incremento posterior al elevar la diferencia de presión, lo cual contradecía los convencionalismos de la época. Recientemente, los primeros trabajos sobre flujos en microcanales fueron reportados con  $0.50 < \text{Re} < 20$ <sup>14</sup>,<sup>15</sup> (ver definición de Re más adelante). Desde entonces la complejidad e interconexión de la temática de los fluidos con otras ciencias ha ido incrementándose asombrosamente.

Los primeros trabajos relacionados con la transferencia térmica en microcanales para el enfriamiento de microchips (que datan de inicios de la década de 1980), develaron divergencias notables entre los trabajos de diversos autores<sup>16</sup>.



**Figura 3.** Límites de aproximaciones para la modelación de microflujos gaseosos. El eje de las x corresponde al número de densidad normalizado con respecto a las condiciones atmosféricas. Las líneas que definen los diversos números de Knudsen son para el aire en condiciones isotérmicas a T=273 K. Las fluctuaciones estadísticas son significativas por debajo de 20, (ref. [34]).

En realidad no existe un consenso sobre el momento

exacto en que se comenzó a hablar de microfluidos propiamente. No obstante, el esquema de la figura 3 puede dar una noción de las escalas y tamaños aproximados de los objetos que se comentan en este trabajo.

### 3 Principios físicos, ecuaciones y dispositivos

Hasta el 2002, las principales características del desarrollo de microfluidos estaban dadas por dos aspectos esenciales: el condicionado por las aplicaciones y las nuevas tecnologías de microfabricación (ref [4]). En los años ochenta y hasta mediados de los noventa, la estrategia en microfluidos era la miniaturización de equipos convencionales de control y bombeo de fluidos (bombas, válvulas, sensores, etc.). El material más empleado era el silicio dada la amplia experiencia en el maquinado y técnicas de fabricación adquiridas en la microelectrónica.

Ahora bien, a medida que se disminuyen las dimensiones de los microdispositivos, la relación superficie/volumen (que varía con inverso de la Longitud característica del sistema  $l/L$ , por ejemplo, el ancho del microcanal) crece considerablemente. Por lo tanto, las fuerzas viscosas comienzan a ejercer mayor influencia y es imposible lograr que una bomba o un actuador mecánico puedan realizar las mismas funciones que sus pares convencionales. Al encarar esta situación, y para poder suplir la demanda de aplicaciones biológicas, comenzaron a realizarse estudios de nuevos materiales de construcción compuestos por microdispositivos (por ejemplo, siliconas y plásticos compatibles con los sistemas biológicos), y surgieron nuevas formas de hacerlos funcionar.

De esta forma se estudian sistemas de bombeo no mecánicos con partes inmóviles o el tradicional gradiente de presión a partir de chorros, microcanales o fuerzas cortantes (como los acelerómetros)<sup>18</sup>. En estos casos, las principales pérdidas de energía no se deben a vibraciones o fatigas térmicas, sino a la fricción. Se comenzó también a utilizar el bombeo electrocinético (electroósmosis se entiende por fluido en movimiento relativo a cargas estacionarias; dielectroforésis: movimiento de una interfaz como puede ser una partícula cargada en un campo eléctrico; los primeros trabajos que revelaron los efectos electrocinéticos datan del siglo XIX en experimentos con arcilla porosa<sup>19, 20</sup>), y la electromojabilidad (variación de la tensión superficial al aplicar un campo eléctrico o magnético), condicionada por fuerzas de tensión o mojabilidad, fuerzas centrífugas, sonido y otras más (ref [1]). En la tabla I se resumen algunos de estos casos.

**Números adimensionales.** Una particularidad de los microfluidos es el valor pequeño que tiene el número adimensional de Reynolds:

$$Re = \frac{UL}{\nu} \quad (1)$$

Donde  $U$  [ $m/s$ ] es la velocidad característica (por ejemplo la promedio),  $L$  [ $m$ ] es una longitud característica (ancho del canal) y  $\nu$  [ $m^2/s$ ] la viscosidad cinemática. Este número expresa la relación entre las fuerzas inerciales sobre las viscosas, y en las aplicaciones de microfluidos

el numerador suele ser muy pequeño, mientras que un valor típico de viscosidad cinemática como la del agua es  $10^{-6} m^2/s$ . Los valores de  $Re$  suelen ser del orden de la unidad o menores, lo que indica que el comportamiento laminar estará presente en la mayoría de los dispositivos de microfluidos (por ejemplo, perfil de velocidad parabólico en flujos debido a gradientes de presión y perfil plano en flujos electro-osmóticos).

Para ilustrar cómo las dimensiones en la microescala pueden influir en cuanto al modelo de cálculo de Dinámica de Fluidos presentamos la ecuación de Navier-Stokes en su forma diferencial:

$$\rho(x) \left( \frac{\partial u}{\partial t} + (u \cdot \nabla) u \right) = -\nabla p + \nabla \cdot (\mu(x)(\nabla u + \nabla u^T)) + \rho(x)g \quad (2)$$

$$\forall \Omega \subset \mathbb{R}^2, x \in \Omega$$

**Tabla I**  
Fuerzas principales en microfluídica<sup>a</sup>

| Fuerzas y campos                    | Subcategorización                                | Comentarios; Referencias representativas  |
|-------------------------------------|--|---|
| Gradiente de presión $\nabla p$     |  | Casos familiares, como fluidos en tubos, empleo de paredes deformables en bombas peristálticas. |
| Efectos capilares                   | Tensión superficial, $\gamma$                    | Diferencia de presión capilar   |
|                                     | Térmicos   | b   |
|                                     | Eléctricos (electrocapilaridad)                  | c, d  |
|                                     | Gradiente de tensión superficial $\nabla \gamma$ | Capas delgadas  |
|                                     | Químicos   | e   |
|                                     | Térmicos   | f   |
|                                     | Eléctricos                                       |   |
| Campo eléctrico $E$                 | Ópticos  | Materiales fotosensibles  |
|                                     | CD electro-osmosis                               | Campo de velocidad uniforme   |
|                                     | CA electro osmosis                               | Fluidos rectificadores  |
| Campo magnético y Fuerza de Lorentz | Dielectroforesis                                 | Respuesta $\alpha \nabla E^2$   |
|                                     | Agitación magnetohidrodinámica                   | g   |
| Rotación                            | Fuerzas centrífugas                              | h   |
| Sonido                              | Corriente acústica                               | i   |

a) Tomado en parte de [4]; b) ref. [21]; c) ref. [22]; d) ref. [23]; e) ref. [24]; f) ref. [25]; g) ref. [26]; h) ref. [27]; i) ref. [28]

El primer término a la izquierda se refiere a la variación temporal y al término advectivo\* de la velocidad, multiplicados por la densidad en función de la posición. Al lado derecho de la ecuación se plantean inicialmente el gradiente de presión, el término de disipación viscosa

\* Término usado en matemáticas para indicar la variación de un escalar en un punto dado por efecto de un campo vectorial.

relacionado con el gradiente de velocidad y finalmente el término asociado a fuerzas volumétricas (como puede ser la gravitatoria). Evidentemente, el término advectivo (que tiene un peso elevado en flujos turbulentos y le da el carácter no-lineal a la ecuación de Navier-Stokes) y el término de fuerzas, si se habla de la gravitatoria apenas tienen influencia debido a los pequeños valores de velocidad (generalmente los efectos gravitatorios en la microfluídica son insignificantes, como se muestra más adelante). Solamente quedan el término de disipación viscosa, gradiente de presión y variación temporal. Lógicamente, si se modela por ejemplo, el caso de desplazamiento de microburbujas en capilares, aparecerán otros términos de fuerza como puede ser el de tensión superficial.

En los casos en que el fluido sea líquido, para la resolución de la ecuación de Navier-Stokes pueden aplicarse sin grandes problemas las condiciones iniciales y de frontera clásicas (incompresibilidad y condición de velocidad nula del fluido en las fronteras inmóviles). Ahora bien, se debe tener cuidado con las características de las superficies, pues mientras más estrecho sea el canal la rugosidad de las paredes puede afectar considerablemente las condiciones del flujo.

Sin embargo, cuando se trata de flujos de gases, hay fenómenos que no pueden ser descritos por las ecuaciones clásicas de la dinámica de fluidos, ni se pueden aplicar las condiciones de frontera habituales (velocidad cero en las paredes). Se sabe que las moléculas de los gases tienen un recorrido libre medio  $\lambda$  [m] considerablemente superior al de los líquidos. Por eso se emplea otro número adimensional que permite catalogar los flujos y determinar el cambio de comportamiento de la sustancia, del continuo al molecular. El número de Knudsen se calcula como la relación entre  $\lambda$  y una longitud característica (por ejemplo, ancho o largo del canal) L:

$$Kn = \frac{\lambda}{L} \quad (3)$$

En las aplicaciones de fluidos en conductos con dimensiones normales (conducto de aire acondicionado como ejemplo), el valor de Kn es cercano a cero. A medida que el diámetro del conducto disminuye,  $\lambda$  empieza a ser comparable y pudiera ocurrir que las moléculas pasen a través del microcanal sin interactuar entre sí o con las paredes del conducto (ver figura 3).

Se ha demostrado experimentalmente que la condición de velocidad cero en las paredes no es válida para flujos gaseosos en microcanales, entre otros sucesos anómalos. Por consiguiente, ha sido necesario introducir condiciones de deslizamiento del fluido en las paredes. El comportamiento anómalo de fluidos cercano a las fronteras ha sido corroborado además numéricamente a partir de simulaciones donde se demuestra que existe una distribución singular de densidad de moléculas debido a la interacción de las moléculas del líquido con las de las paredes.

**Fenómenos singulares.** Puesto que la influencia de la relación Superficie/Volumen aumenta a medida que

las dimensiones de los canales se reducen, se hace muy difícil realizar actividades tan comunes como la mezcla de dos sustancias o la dispersión de una en otra, debido fundamentalmente a las fuerzas viscosas que dificultan la mezcla de dos sustancias diferentes. Por lo tanto, se han desarrollado varios diseños de mezcladores que tratan de mejorar el mezclado entre dos sustancias (ref [1]). Existen mezcladores de burbujas, y otros que incluyen la modificación de las superficies de los canales al producir flujos en las tres dimensiones de características muy complejas, como se muestra en la figura 4.<sup>29</sup>

En lo referente a la modificación de superficies, se ha llegado a conocer la existencia de un efecto de “Fakir”, o super-hidrofobicidad, como se muestra en la figura 5.<sup>30</sup>

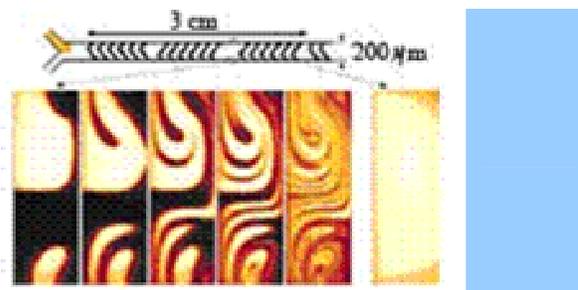
Por otro lado, el efecto de las fuerzas viscosas puede ser empleado en beneficio de aplicaciones específicas como los sensores “T”, que consisten en una geometría simple en la que dos canales se combinan a 90° y se pueden realizar múltiples experimentos, mediciones y aplicaciones.<sup>31</sup>

Para caracterizar las relaciones entre el movimiento convectivo y la difusión molecular se define el número de Peclet:

$$Pe = \frac{uL}{D_m} \quad (4)$$

Aquí  $D_m$  es el coeficiente de difusión molecular. Típicamente  $u=0.1-1$  cm/s,  $h=10^{-3}-10^{-2}$  cm, y  $D_m=10^{-7}-10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s, donde los valores menores corresponden a las macromoléculas, como las proteínas. Así Pe oscila entre  $10-10^5$ . En los sensores “T” las sustancias se mezclarán fundamentalmente debido al movimiento difusivo en la interfaz. También puede ser empleada para estudiar reacciones químicas como el cambio de pH de una reacción<sup>32</sup>, e inclusive para la realización de análisis de inmunoensayos (DIA, Difussion Immunoassay).<sup>33</sup>

**Flujos multifásicos.** Al igual que en los sistemas macroscópicos, se emplea frecuentemente la mezcla de dos o más sustancias, ya sean líquido/gas, líquido/sólido, gas/sólido o líquido/líquido. Estos casos son sumamente complejos pues se pueden dar muchas combinaciones de situaciones difíciles de controlar.



**Figura 4.** Canal con paredes modificadas para lograr un mejor mezclado. Se aprecia el mismo fluido con tinte y sin él luego de fluir en contacto con las paredes, (ref [29]).

Muchas veces al bombear dos fluidos, en dependencia de la mojabilidad de estos, puede suceder que una de las

fases englobe completamente a la otra y se forme un flujo anular alrededor de una burbuja alargada. Generalmente en estos casos la superficie común es inestable, se rompe, y forma un tren de gotas (slug flow) <sup>35</sup> (ver la figura 7).

En estos casos el número adimensional que más se emplea para caracterizarlos es el número de capilaridad:

$$Ca = \frac{U\mu}{\gamma} \quad (5)$$

Donde  $\mu$  [kg/m.s] es la viscosidad dinámica y  $\gamma$  [N/m<sup>2</sup>] es la tensión interfacial. Otro número que en algunos casos puede ser importante es el número de Bond, que relaciona la diferencia de densidades ( $\Delta\rho$ ), la gravedad, la dimensión característica (que puede ser el diámetro de la burbuja) y la tensión superficial:

$$B = \frac{\Delta\rho g L^2}{\gamma} \quad (6)$$

Esta fórmula permite analizar los efectos gravitacionales sobre sistemas con diferentes densidades, aunque en la práctica los efectos de la gravedad en los sistemas de microfluidos pueden ser despreciados.

#### 4 Modelación de microfluidos

En la ref. [34] se puede apreciar todo lo referido a los fundamentos y elementos principales para la modelación de microfluidos y se hace una división evidente entre flujo de gases, líquidos y partículas.

- Gases: Se debe tener en cuenta el efecto de rarefacción, las condiciones de deslizamiento en las paredes a medida que el número de Kn crece, la compresibilidad, el calentamiento viscoso y la crepitación térmica (transpiración, moléculas que viajan de zonas cálidas hacia las más frías).

- Líquidos: No en todos los casos se puede utilizar modelos continuos y, por tanto, existen modelos atomísticos. Puesto que puede ocurrir deslizamiento en las paredes, hay que tener en cuenta los efectos de la mojabilidad (hidrofobicidad e hidrofiliidad), la adsorción y la electrocinética.

Incluso se debe tener en cuenta la deformación de los canales con el flujo, la variación de la temperatura o las propiedades de mojabilidad de la sustancia (siliconas que pueden hincharse al entrar en contacto con el agua).

Uno de los grandes retos para la solución numérica de las ecuaciones que describen el comportamiento de fluidos descrita por la ecuación de Navier-Stokes mencionada *supra*, es que en pocos casos hay una solución analítica <sup>36</sup>. Para la simulación de líquidos y gases hay varios métodos específicos y en ambos casos pueden ser atomísticos o continuos. En el caso de los gases, los métodos atomísticos más empleados son: DSMC (Direct Simulation Monte Carlo), Boltzmann, y Lattice Boltzmann. Los métodos continuos para líquidos y gases más empleados son: Spectral Elements, Finite Elements, Finite Volume, Boundary Element, Meshless y Force Coupling. Por último, para los líquidos según la concepción atomística se utilizan la Dinámica Molecular, Lattice

Boltzmann y Dissipative Particle Dynamics.

Las modelaciones pueden llevarse a cabo al nivel físico o al nivel de sistema. El primero busca resolver el comportamiento real en tres dimensiones del continuo a partir de discretizaciones masivas del dominio de que se trate.

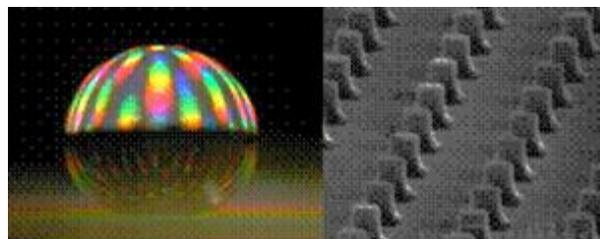


Figura 5. Efecto de super-hidrofobicidad y modificación de superficie con micropilares, (ref. [30]).

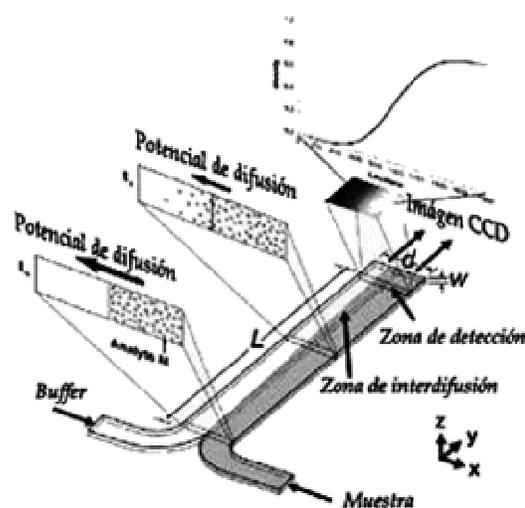


Figura 6. Esquema de difusión en un sensor "T" (ref. [31]).

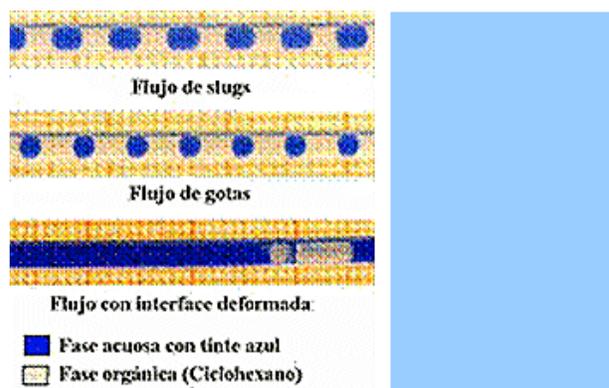


Figura 7. Patrones de fluido identificados en un capilar con escala milimétrica en el trasfondo (ref. [35])

El nivel físico tiene muchos grados de libertad, su implementación es compleja y su resolución es numérica, pero suele ser muy precisa. Por ejemplo, en relación con la figura 8, empleando la Dinámica de Fluidos Computa-

cional DFC (CFD en inglés), se reproduce el patrón interno de flujo multifásico expuesto en la figura 7.

La simulación a nivel de sistema contempla los componentes como cajas interconectadas con una resolución y grados de libertad bajos, por lo que suelen ser fáciles de implementar y calcular en computadoras. Son modelos análogos a los circuitos eléctricos que pueden ser modelados como conjuntos de ecuaciones diferenciales. Existen varios tipos de dominios energéticos (véase la figura 9).

## 5 Mediciones

El avance en los microfluidos ha ido aparejado al desarrollo de técnicas y métodos de medición. Los métodos ópticos han tenido una importancia considerable desde 1990, y abarcan una gran variedad, desde la simple inspección óptica hasta el empleo de micropartículas, moléculas marcadas, tintes, radiotrazadores y otros que brindan información fundamentalmente de la velocidad del fluido (velocimetría). En ese sentido, cabe señalar las versiones microscópicas de Velocimetría de Imágenes de Partículas (PIV) o la Anemometría Láser Doppler (LDA), que difieren en varios aspectos de las versiones convencionales, como en cuanto al tamaño de las partículas empleadas que son del mismo tamaño que la longitud de onda visible. Para mayor información, sírvase consultar ref. [37] y [4].

## 6 Conclusiones

La principal conclusión sobre la microfluídica es que, al ser una actividad relativamente nueva, hay una gran cantidad de caminos por explorar. Desde los materiales y métodos de fabricación, diseño de dispositivos, estudios teóricos y numéricos, aplicaciones insospechadas para problemas acuciantes de la humanidad, como el descubrimiento de nuevas vacunas y cura de enfermedades como el cáncer, el paludismo, el SIDA y otras. La microfluídica representa un reto para los científicos de hoy y los que se preparan para el futuro.

Los problemas que se avecinan requieren un enfoque multidisciplinario e integrador, como ha quedado demostrado por los avances ya logrados. En un dispositivo microfluídico es típico encontrar tecnología empleada en la microelectrónica, diseños copiados de la naturaleza, con sondas y sensores desarrollados para reacciones químicas complejas, sistemas ópticos avanzados para visualizar, y la omnipresente computadora para controlar y procesar datos.

Es de esperar que los avances logrados en los microfluidos abran la puerta a las aplicaciones de nanofluídica (materiales porosos, autoensamblaje, nanomodificación de superficies, etc.) que comienzan a llamar la atención.

Los microfluidos sirven ya como interfaz entre los dispositivos con escalas nanométricas y los equipos convencionales que los humanos podemos manipular.

Los avances en lo que llamamos la microfluídica han servido para impulsar investigaciones detenidas por falta de tecnología capaz de sondear tales pequeñas escalas.

Al respecto cabe mencionar estudios indirectos llevados a cabo sobre la turbulencia y la resistencia hidrodinámica en fluidos no-Newtonianos, coloides, y otros<sup>38</sup>. Pero, evidentemente, en el campo de las ciencias biológicas es donde el avance ha sido más significativo, y donde todavía se esperan nuevos descubrimientos y aplicaciones sobresalientes.

Si bien pocos científicos se han pronunciado sobre el impacto de la actividad de los microfluidos en el medio ambiente, esto debe cambiar en la medida en que aumente el impacto de los dispositivos microfluídicos.

Volviendo a las ideas del Profesor Feynman, no estoy seguro de si alguien ganó el premio, o cuantos lo reclamaron a la vez. Lo que sí puedo asegurar es que sus retos ya fueron vencidos y las nanotecnologías viables y cotidianas ya están a la vuelta de la esquina.

## Agradecimientos

La realización de este artículo no hubiera sido posible sin la cooperación de varios profesores y amigos como: J.G.E. Gardeniers, R. Luttge, S. Raghu, K.R. Sreenivasan, A. Beskok, S.T. Werely, H. A. Stone, T. Thorsen y A. Batista. También agradezco el apoyo anónimo de los árbitros de la Revista Cubana de Física y sus integrantes.

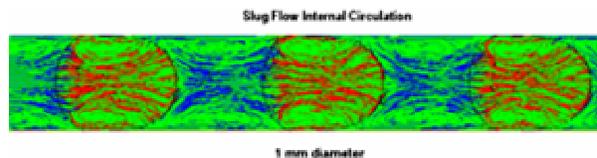


Figura 8. Resultados de cálculo de la circulación interna en burbujas (ref. [35]).

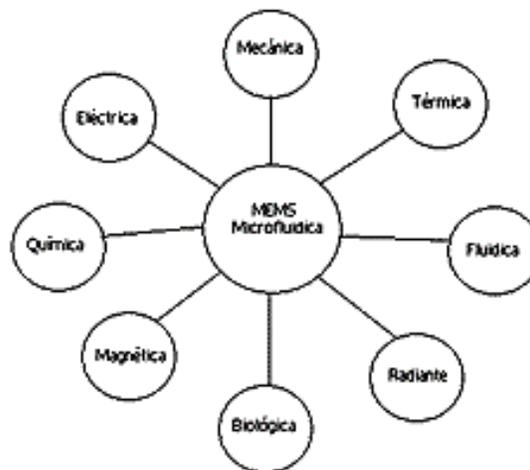


Figura 9. Dominios energéticos de la Microfluídica de Sistemas Micro-Electromecánicos, ref. [34].

## Referencias

1. H.A. Stone, Annu. Rev. Fluid Mech. 36:381–411 (2004).
2. A.P. Dowling, Nano Today, December, p.30. (2004).
3. A.S. Eddington in Nature of the Physical World. Cambridge Univ. Press (1928).

4. N.T. Nguyen and S.T. Wereley. *Fundamentals and Applications of Microfluidics*. Artech House microelectromechanical system series. (2002).
5. D.Li, *Microfluidics and Nanofluidics*, 1:1-1 (2004).
6. A. Manz, N. Graber and H. M. Widmer. *Sensors and Actuators*, B1 244-248 (1990).
7. G.S. Settles, *Annu. Rev. Fluid Mech.*38:87–110 (2006).
8. Proyecto Nanotecnología, *Elementos Iniciales para el Análisis sobre la Nanotecnología en Cuba*, OCCyT (2002).
9. I. Alonso y A. Avendaño, *Correteando entre átomos*, Bohemia, 6 de junio de 2006.
10. R.P. Feynman, *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol. 1, No. 1: 60-66, (1992).
11. J.M.L. Poiseuille, *Sciences Mathématiques et Pyisiques*, 9:433-545, (1846).
12. M. Knudsen, *Ann. Phys.*, 33:1435-1448, (1909).
13. W. Gaede, *Annalen der Physik*, 41:289 (1913).
14. J. Pfahler, J. Harley, H. Bau and J. Zemel, *Am. Soc. Mech. Eng. J.* 32 49–59 (1991)
15. J.C. Harley, Y. Huang, H.H. Bau and J.N. Zemel, *J. Fluid Mech.*, 284:257-274 (1995).
16. C.B Sobhan and S.V. Garimella, *Microscale Thermophysical Engineering*, 5:293–311, (2001).
17. S.T. Wereley. *ICTP Short course on Microfluidics*. (2005).
18. A. Beskok, GE. Karniadakis, W. Trimmer. *J. Fluids Eng.* 118:448–56 (1996).
19. F.F. Reuss, *Sur un nouvel effet de lélectricité galvanique*. *Memóires de la Societé Imperiale de Naturalistas de Moscou*, 2:327-337 (1809).
20. G. Wiedmann, *Pogg. Ann.*, 87:321 (1852).
21. T.S. Sammarco and MA. Burns. *AIChE J.* 45:350–66 (1999).
22. M.G Pollack, Fair RB, and A.D..Shenderov, *Appl. Phys. Lett.* 77:1725–26 (2000).
23. M.W.J. Prins, WJJ. Welters and JW. Weekamp, *Science* 291:277–80 (2001).
24. B.S. Gallardo, V.K. Gupta, F.D. Eagerton, L.I. Jong, V.S. Craig, et al. *Science* 283:57–60 (1999).
25. D.E. Kataoka and S.M. Troian. *Nature* 402:794–97 (1999).
26. H.H. Bau, JH. Zhong, MQ. Yi. *Sens. Actuators B* 79:207–15 (2001).
27. R.D. Johnson, I.H.A. Badr, et al. *Anal. Chem.* 73:3940–46 (2001).
28. P. Marmottant, *J. Fluid Mech.*, 568, 109–118 (2006).
29. A.D. Stroock, Dertinger SKW, Ajdari A, Mezic I, Stone HA, Whitesides GM. *Science* 295:647–51 (2002).
30. J. Bico, C. Marzolin and D. Quéré, *Europhys. Lett* 47, 220 (1999).
31. A. Hatch, E. Garcia and P. Yager, *Proc.IEEE* 92, 126-139 (2004).
32. B. H.Weigl, y Yager, P. *Sensors and Actuators B-Chemical* 39: 452-457 (1997).
33. A. Hatch, Kamholz, A.E., Hawkins, K.R., Munson, M.S., Schilling, E.A., Weigl, B.H. and P. Yager, *Nature Biotechnology*, 19(5): 461- 465 (2001).
34. G. Karniadakis, Beskok, A., Aluru, N., *Microflows and Nanoflows, Fundamentals and Simulation. Interdisciplinary Applied Mathematics*. Springer Verlag. (2005).
35. M. N. Kashid, D. Fernandez Rivas, D.W. Agar and S. Turek, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 3: 151–160 (2008).
36. *Research in Fluid Dynamics: Meeting National Needs*. A report of the U.S. National Comitee on Theoretical and Applied Mechanics ([www.usnctam.org](http://www.usnctam.org)) Winter (2006).
37. D. Sinton, *Microscale flow visualization, Microfluid Nanofluid* 1: 2-21 (2004).
38. D. Fernández Rivas, *Transición temprana a la turbulencia debido a la adición de polímeros*, Master Thesis, Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, InSTEC, Havana, Cuba (2006).