

EXPLORACIÓN DE LA NANOTECNOLOGÍA Y PERSPECTIVAS DE
INVESTIGACIÓN

IVAN DARIO MANTILLA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2005

EXPLORACIÓN DE LA NANOTECNOLOGÍA Y PERSPECTIVAS DE
INVESTIGACIÓN

IVAN DARIO MANTILLA

Trabajo de Grado para optar al título de Ingeniero Químico

Director:
Ph.D. ÁLVARO RAMÍREZ GARCÍA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2005

A mi madre

AGRADECIMIENTOS

A Maria del Rosario Mantilla por la confianza, la información y la beca.

A mis amigos y maestros por impedir que me graduara antes de tiempo.

Al físico Nestor Rueda por el acceso a su vasta biblioteca.

A Carolina Mora por sus talentosos y pacientes oídos.

TABLA DE CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. NANOPARTÍCULAS Y NANOESTRUCTURAS	2
2. PROPIEDADES	11
2.1. REACTIVIDAD	11
2.2. CONDUCTIVIDAD	13
2.2.1. Propiedades Eléctricas	13
2.2.2. Propiedades Térmicas	13
2.2.3. Difusión	14
2.3. COMPORTAMIENTO MECÁNICO	15
2.3.1. Resistencia a la Tensión	15
2.3.2. Elasticidad	15
3. EVALUACIÓN DEL ESTADO DEL ARTE	16
3.1. PROBLEMAS FUNDAMENTALES	16
3.1.1. Síntesis y Caracterización	16
3.1.2. Teoría	17
3.1.3. Modelamiento y Simulación Molecular	17
3.2. PROBLEMAS TECNOLÓGICOS	17
3.2.1. Escalamiento	17
3.2.2. Diseño	17
3.2.3. Aplicaciones	17
3.3. ESTADO DEL ARTE	18
3.3.1. Método de Evaluación	18
3.3.2. Resultados	19
3.3.3. Nanotecnología en Colombia	27
4. CONCLUSIONES	28
5. RECOMENDACIONES	29
BIBLIOGRAFÍA	30
ANEXOS	32

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Densidad másica superficial VS. Tamaño para el manganeso cristalino SC.	4
Figura 2. Densidad másica superficial VS. Tamaño para nanopartículas de aluminio FCC.	4
Figura 3. Modelo bidimensional de un material nanoestructurado.	7
Figura 4. Modelos estructurales del óxido de magnesio MgO.	12
Figura 5. Artículos totales por año.	19
Figura 6. Intereses en investigación por año de publicación.	20

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Porcentaje másico superficial de cristales SC.	3
Tabla 2. Matriz Propuesta para la evaluación del estado del arte.	18
Tabla 3. Artículos totales por problema de investigación.	20
Tabla 4. Síntesis y Caracterización.	22
Tabla 5. Modelamiento y Simulación Molecular.	23
Tabla 6. Teoría.	24
Tabla 7. Escalamiento.	24
Tabla 8. Diseño.	25
Tabla 9. Aplicaciones.	26

LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO A. GLOSARIO.	32
ANEXO B. CRONOLOGÍA.	35

RESUMEN

TÍTULO: EXPLORACIÓN DE LA NANOTECNOLOGÍA Y PERSPECTIVAS DE INVESTIGACIÓN*

AUTOR: IVAN DARIO MANTILLA**

PALABRAS CLAVES: Nanotecnología, Nanomateriales, Nanopartícula, Nanoestructura.

DESCRIPCIÓN

He aquí una descripción de conceptos generales y fundamentales relacionados con la nanotecnología. En el primer capítulo se definen palabras como nanopartícula, nanoestructura y material nanoestructurado, haciendo énfasis en las características fundamentales que los distinguen de sus contrapartes atómica y macroscópica convencional. También se discuten la estabilidad de las nanoestructuras y la existencia de nanoestructuras naturales.

El trabajo está enfocado hacia los sistemas de la Ingeniería Química. En el segundo capítulo se discuten los efectos del tamaño nano sobre las propiedades de los materiales que son importantes en dichos sistemas, como la reactividad, las conductividades eléctrica y térmica, la difusividad y el comportamiento mecánico.

El tercer capítulo es una evaluación apreciativa del estado del arte. La corriente principal de investigación se condensa en problemas fundamentales (a saber, síntesis y caracterización, modelamiento y simulación molecular y desarrollo de teorías) y problemas tecnológicos (a saber, escalamiento, diseño y aplicaciones), y para cada uno se definen tipos de trabajo involucrados, en términos de *experimental*, *tecnológico* o *científico*, y el nivel de madurez que presentan actualmente, en términos de *exploratorio*, *en desarrollo* o *maduro*.

* Trabajo de Grado.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Ph.D. Álvaro Ramírez García

ABSTRACT

TITLE: EXPLORATION OF NANOTECHNOLOGY AND PERSPECTIVES OF RESEARCH*

AUTHOR: IVAN DARIO MANTILLA **

KEY WORDS: Nanotechnology, Nanomaterials, Nanoparticle, Nanostructure.

DESCRIPTION

Here is a description of the most general and fundamental concepts related to nanotechnology. The words nanoparticle, nanostructure and nanostructured material are defined in first chapter making emphasis in fundamental characteristics that distinguishes them from their atomic, macroscopic and conventional counterparts. Stability and the existence of natural nanostructures are subjects also discussed.

The focus is in processes involved in chemical engineering systems. Thus, a discussion about nanosize effect on properties of materials that are important in those systems, namely, reactivity, electrical and thermal conductivities, diffusivity and mechanical behavior, is carried out in second chapter.

A review of the state of the art is found in third chapter. Main stream of research is condensed in fundamental problems (namely synthesis and characterization, molecular modeling and simulation, and theory) and technological problems (namely scaling, design and applications) which are proposed and defined, and is also defined the kind of work that each one of those involves, in terms of *experimental*, *technological* or *scientific*, and their current level of maturity in terms of *exploratory*, *in development* or *mature*.

* Degree Work.

** Physical-Chemical Engineering Faculty, Chemical Engineering School, Ph.D. Álvaro Ramírez García.

INTRODUCCIÓN

La nanotecnología es la capacidad, desarrollada durante las últimas décadas del siglo pasado, de medir, manipular y organizar la materia en la nanoescala, es decir, en magnitudes que se encuentran en el intervalo de 1 a 100 nanómetros, fundamentada en el saber de los principios físicos y químicos que surgen a ese nivel, y que dominan el singular comportamiento de la materia.

En las estructuras nanométricas se conservan y son válidos los principios de las diferentes ciencias naturales, la física, la química, la biología, la ciencia de los materiales y la ingeniería, mientras la materia deja de comportarse en forma tradicional para exhibir nuevas propiedades, a veces sorprendentes, debido a la interacción de grupos muy pequeños de átomos.

El presente trabajo es de carácter exploratorio y propositivo. Se pretende abordar de manera general, fundamental y cualitativa, los lineamientos científico-técnicos que enmarcan la investigación y el desarrollo de la tecnología de las nanopartículas y las nanoestructuras, con miras a formular, en la Escuela de Ingeniería Química UIS, una propuesta de investigación y desarrollo en este campo.

En el primer capítulo se exponen conceptos, definiciones y características fundamentales de las nanopartículas y los nanomateriales en busca de una respuesta a la pregunta: ¿qué son los nanosistemas y cuáles son los principios fisicoquímicos que surgen de la particularidad del tamaño nano que los hace diferentes de los sistemas convencionales?

En el segundo capítulo se deducen, a partir de los conceptos expuestos en el primero, los efectos de la nanoestructura sobre las propiedades de los materiales de interés directo para la ingeniería, en particular sobre las propiedades químicas, las propiedades de transporte y las propiedades mecánicas. Se busca una respuesta a la pregunta: ¿qué tendencias exhiben los materiales nanométricos en cuanto a propiedades de transporte y propiedades mecánicas; son diferentes de las mismas propiedades en materiales de tamaño convencional; cómo explicar esas propiedades con base en principios fisicoquímicos?

En el tercer capítulo se presenta una evaluación del estado del arte de la nanotecnología con el cual se pretende plantear problemas fundamentales de investigación y analizar su avance y desarrollo en los niveles científico y tecnológico. Se busca respuesta a preguntas sobre la identificación de la corriente principal de investigación (main stream) y sobre las posibilidades de inserción de la Escuela de Ingeniería Química UIS en este campo.

1. NANOPARTÍCULAS Y NANOESTRUCTURAS

Una nanopartícula es un conglomerado (cluster) de átomos o moléculas de 1-100 nm de tamaño, conformado por cantidades entre 10 y 10^6 átomos o moléculas. A este nivel las propiedades físico-químicas de la materia difieren de las de sus contrapartes atómica (0.2 – 0.4 nm) y macroscópica.

Debido a su tamaño, estos clusters presentan dos características claves que los distinguen de los materiales convencionales: alta densidad superficial de masa y equilibrio metaestable.

Alta densidad superficial de masa

Un sólido cristalino está formado por estructuras ordenadas llamadas cristales, que son clusters compactos de átomos. Dependiendo de la naturaleza del material y de las condiciones de cristalización, estas unidades se presentan en formas, estructuras y tamaños diferentes que pueden alcanzar niveles macroscópicos.

A medida que se reduce el tamaño, aumenta la relación entre la cantidad de átomos en la superficie y el número total de átomos que constituyen el cristal. Así también aumentan el área por unidad de volumen y la superficie específica o área superficial por unidad de masa.

Por ejemplo, sea $n+1$ el número de átomos enfilados en una de las aristas de una partícula cristalina SC (cúbica simple; $n = 1, 2, 3, 4, \dots$); n es el número de capas cristalinas, suponiendo igual velocidad de crecimiento en las tres direcciones, y el tamaño del cristal tridimensional está dado por la longitud de su arista, $a = nd$; d es el diámetro atómico.

El número total de átomos que conforman la estructura es $N = (n+1)^3$.


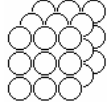
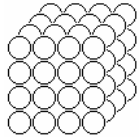
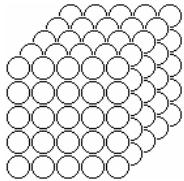
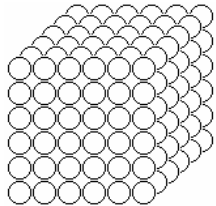
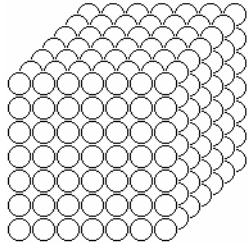
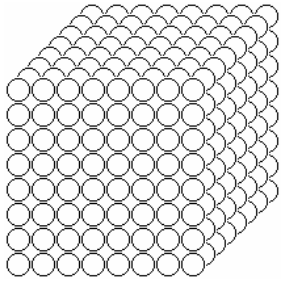
Y el número de átomos que constituyen la superficie está dado por

$$N_{Sup.} = 6n^2 - 24n + 26$$

El porcentaje de átomos del cristal cúbico simple que forman parte de la superficie se puede expresar como:

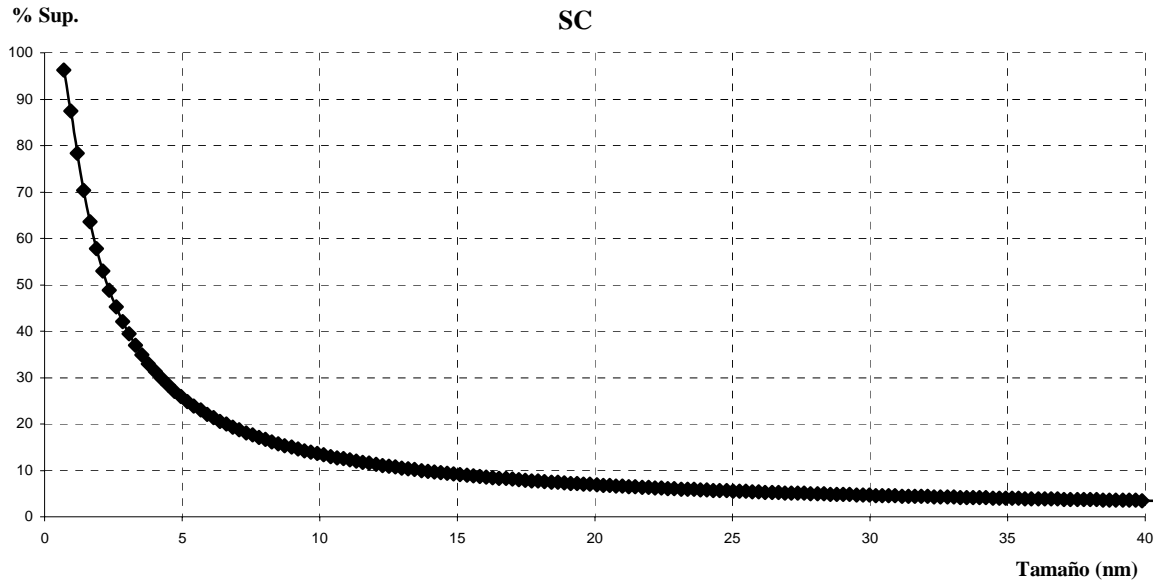
$$\% \text{ Sup.} = \frac{N_{Sup.}}{N} \times 100$$

Tabla 1. Porcentaje másico superficial de cristales SC

n		N	$N_{Sup.}$	% $Sup.$
1		8	8	100
2		27	26	96.3
3		64	56	87.5
4		125	98	78.4
5		216	152	70.4
6		343	218	63.6
7		512	296	57.8

En la figura 1 se muestra la densidad másica superficial para el manganeso SC ($d = 0.236 \text{ nm}^{[10]}$) como función del tamaño del cristal.

Figura 1. Densidad másica superficial VS. Tamaño para el manganeso cristalino SC



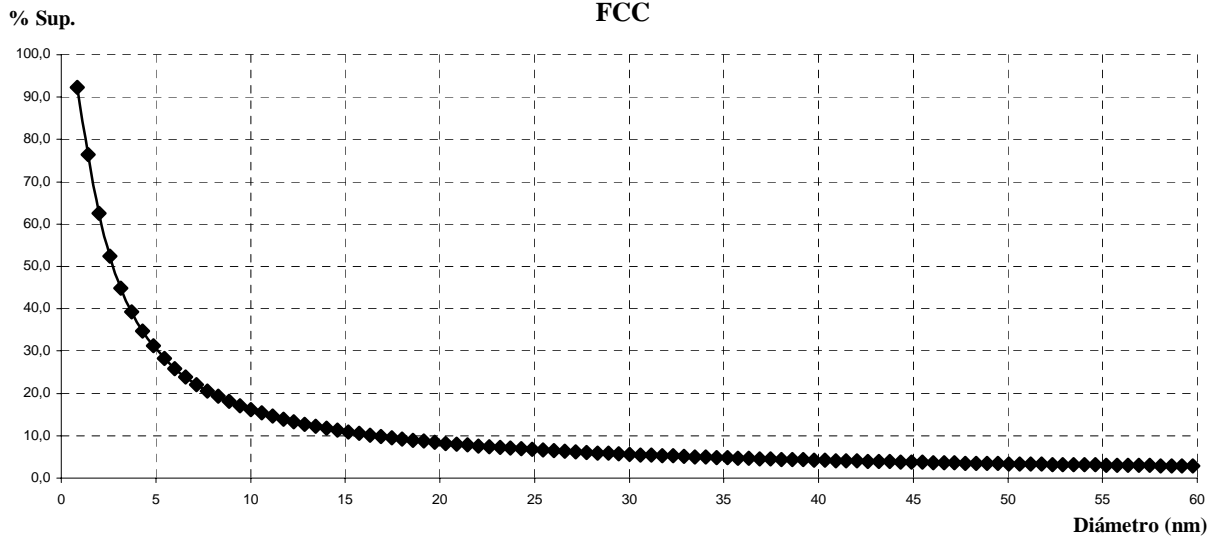
Mediante un procedimiento similar se obtienen las expresiones para cristales FCC (cúbico centrado en las caras) encontradas en la literatura ^[1]:

$$N = \frac{1}{3}(10n^3 - 15n^2 + 11n - 3)$$

$$N_{Sup.} = 10n^2 - 20n + 12$$

Para el aluminio, cuyo diámetro atómico es 0.286 nm, se obtiene la figura 2.

Figura 2. Densidad másica superficial VS. Tamaño para nanopartículas de aluminio FCC



La densidad superficial es un parámetro importante en la determinación del comportamiento fisicoquímico y mecánico del sistema. En un cristal de tamaño convencional, la cantidad de átomos en la superficie es mucho menor que la cantidad de átomos en el interior, de manera que los efectos superficiales son poco importantes. Cuando el tamaño es muy pequeño, estas cantidades se hacen comparables y los átomos en la superficie inciden considerablemente en las propiedades del material.

La teoría clásica del estado sólido que permite la estimación teórica de propiedades macroscópicas a partir de la microestructura de un material no tiene en cuenta los efectos superficiales del cristal.

En estos términos una nanopartícula puede entenderse como un pseudo-cristal (o mejor, *nanocristal*) cuyo tamaño nanométrico le confiere una alta concentración superficial de masa, comparada con la del cristal convencional.

Equilibrio Meta-estable

Las deformaciones elásticas de un cristal ocurren principalmente en la superficie porque los átomos allí tienen mayores posibilidades de fluctuar en comparación con los átomos en el interior del mismo.

En términos generales, se puede decir que los átomos internos de un cristal son los responsables de la “solidez” o *estabilidad* del material, y que la *actividad* (interacciones con los alrededores) corresponde principalmente a los átomos que tienen menos restricciones de movimiento y que se hallan en contacto directo con los alrededores. Son estos, los átomos de la superficie y de las capas más próximas. Variando las proporciones de átomos internos y externos en un cristal se pueden modificar estas propiedades fundamentales.

A menor tamaño, la proporción se desplaza hacia mayores concentraciones superficiales, mayor energía vibracional específica y mayor actividad, pero menor cohesión y menor estabilidad.

Los átomos de la superficie poseen un número de coordinación menor que los átomos del interior, de manera que al aumentar la concentración superficial disminuye el número de coordinación promedio de la estructura. En consecuencia, sin dejar de ser enlaces, las interacciones entre los átomos de la superficie y los del interior se “debilitan” parcial y gradualmente con la reducción del tamaño.

Lo anterior causa un reordenamiento electrónico, una redistribución de la energía y, eventualmente para tamaños muy pequeños, un cambio en la geometría respecto del estado cristalino convencional. El oro, por ejemplo, cambia de FCC a icosaédrica entre 3 y 5 nm. Así mismo, se han demostrado cambios de estructura en nanopartículas Bi_N, Pb_N, In_N y Ag_N al aproximarse a los 8-5 nm de tamaño ^[22].

Se puede esperar que los cambios de forma que ocurren cuando el tamaño del cluster se reduce hasta dichos niveles induzcan un aumento en el volumen libre de la partícula, lo cual disminuye las restricciones de movimiento y aumenta las posibilidades de fluctuar.

Si la estructura gana actividad y pierde estabilidad, el equilibrio se desplaza hacia un estado de *seudo-equilibrio* caracterizado por cierto grado de *energía libre en exceso*, comparado con el estado cristalino ideal.

Un incremento sustancial de la temperatura puede provocar un quiebre en la simetría de la nanopartícula y su eventual fusión. La estabilidad térmica de las nanopartículas de oro y cobre, por ejemplo, se ha estudiado por métodos de simulación molecular y se ha encontrado una reducción del 20 o 30% en la temperatura de fusión, comparado con el valor correspondiente al sólido cristalino convencional. Este fenómeno se ha confirmado experimentalmente para nanocristales de plomo ^[4].

Se puede concluir entonces que las nanopartículas son sólidos más activos y menos estables que sus cristales homólogos macroscópicos, como efecto de su tamaño.

La baja estabilidad de algunas de estas nanopartículas produce tendencia a la agregación para formar partículas de mayor tamaño. Para determinados usos esta tendencia podría ser favorable. En los casos en que se requiere mantener un tamaño de partícula, se evita la interacción que provoca la agregación mediante el uso de algún recubrimiento.

Esto da una idea acerca de la presentación de las nanopartículas. Algunas nanopartículas de metal vienen recubiertas de una capa de óxido (o mejor, vienen en forma de óxidos). Otras vienen en forma de sólidos compactados, pellets, o dispersas en sólidos porosos (agentes catalíticos). Pero la presentación más común es en dispersiones líquidas o coloidales en las que la fase dispersante funciona como medio *ligante-estabilizante*. Para nanopartículas metálicas las sustancias más utilizadas son tioles, fenantrolinas y matrices vítreas o poliméricas^[1].

El tamaño nanométrico representa un cambio en la dimensionalidad de las estructuras sólidas. Un nanocristal es una unidad particular en la conformación de estructuras sólidas macroscópicas. Desde este punto de vista, una nanopartícula es una pequeña estructura 0-dimensional que, dependiendo de la naturaleza y las configuraciones electrónicas de los átomos que la constituyen, puede incrementar los efectos de confinamiento cuántico.

El confinamiento cuántico ocurre cuando el tamaño de un sólido se hace comparable con la longitud de onda asociada al movimiento de los electrones de conducción del mismo.

Un *quantum dot* es una estructura que debido a su tamaño nanoscópico presenta efectos de confinamiento electrónico en las tres dimensiones.

Se pueden obtener también estructuras unidimensionales (*quantum wires*), que son filamentos, cables, fibras o tubos que poseen una dimensión de tamaño apreciable y las otras dos de tamaño nanométrico. Ejemplo de estos quantum wires son los nanotubos de carbono.

Asimismo, las estructuras que poseen una dimensión nanométrica y dos macroscópicas se llaman *quantum wells*. En estas estructuras solo una dimensión se ve afectada por los efectos de tamaño.

Las diversas combinaciones de estas *nanoestructuras funcionales* dan origen a materiales novedosos con propiedades también novedosas.

Es bien sabido que las propiedades de los sólidos dependen de su microestructura, esto es, la composición química, la estructura atómica (configuración electrónica y geométrica) y el tamaño (dimensionalidad) de sus unidades constitutivas. De manera que la modificación de uno o más de estos parámetros significa la modificación de las propiedades del material ^[15].

Un material nanoestructurado (NSM) es un sólido esencialmente policristalino cuya microestructura es de tamaño nanométrico. Las unidades constitutivas de estos materiales son nanocristales que pueden o no diferir en su estructura atómica, su orientación cristalográfica y/o su composición química.

Los átomos en la superficie de cada nanocristal pasan ahora a formar lo que se conoce como *interfases cristalinas* o *fronteras de grano* (GBs) que son, debido al tamaño nanométrico de los cristalitas, más abundantes que en el sólido cristalino convencional. Por lo tanto, los materiales nanocristalinos poseen una *microestructura heterogénea* ^[15], pues están constituidos de nanocristales y de interfases en proporciones comparables.

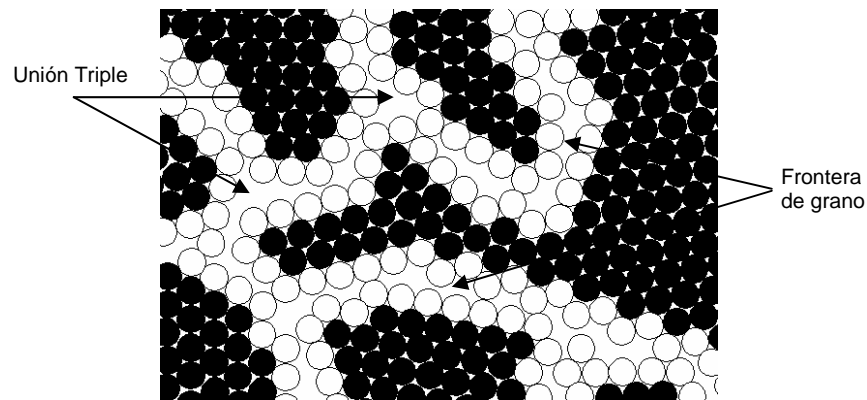


Figura 3. Modelo bidimensional de un material nanoestructurado. Los círculos negros representan átomos en el interior de los cristales y los círculos blancos son los átomos que constituyen interfases cristalinas.

La composición química, la estructura atómica y las dimensiones de las fronteras de grano son factores determinantes de las propiedades de los nanomateriales, y dichas características dependen y pueden ser manipuladas por medio de las condiciones de preparación del material.

En general, los resultados experimentales muestran que la estructura de las fronteras de grano de los nanomateriales, presenta baja periodicidad ^[18]. Esto quiere decir que es muy poco probable encontrar orientaciones similares (o con desviaciones periódicas), de manera que el grado de desorden en materiales nanocristalinos es mayor que en materiales

policristalinos convencionales. A continuación se discuten algunas razones e implicaciones de este hecho.

En un material policristalino convencional, los cristales presentan gran cohesión y las fronteras de grano poca actividad; de modo que tales fronteras se pueden minimizar por una simple *relajación de cuerpo rígido*, que consiste en un desplazamiento o movimiento de translación relativo de los cristales con respecto a sus vecinos, inducido mediante la aplicación de algún tratamiento mecánico o térmico. En materiales nanocristalinos las deformaciones elásticas de los átomos en la superficie de cada cristal limitan tanto este tipo de relajación cuanto más pequeños son los cristalitos.

En consecuencia, el espaciamiento interatómico en las fronteras de grano aumenta con la reducción del tamaño de los cristales al tiempo que disminuye la coordinación (cantidad de enlaces con átomos vecinos) de los átomos fronterizos; esto, a su vez, conlleva efectos sobre la direccionalidad y el tipo de hibridación presentes en los enlaces entre átomos en las fronteras de grano. El tipo de enlace químico es también determinante de las propiedades del material.

Así, las fronteras de grano constituyen sitios de defecto (vacancias y “disclinaciones” o defectos lineales) que le confieren *volumen en exceso* al material: mayor porosidad y menor densidad.

Se puede decir, entonces, que si se reduce el tamaño de las unidades constitutivas de un material hasta el tamaño nanométrico se obtiene una *nanofase* con cierto grado de separación del equilibrio observado para el material policristalino convencional, esto es, un incremento en la energía libre provocado por la alta concentración y “extraña” estructura de las fronteras de grano, donde se almacena este exceso energético.

Los efectos de la temperatura sobre la estructura de los nanomateriales ha sido estudiada para algunos casos particulares y los resultados son todavía controversiales ^[2], es decir, difíciles de generalizar.

La temperatura afecta a la estructura de un nanomaterial de dos maneras: Aumenta el exceso de energía almacenada en las fronteras de grano, lo que constituye la fuerza impulsora del proceso de *crecimiento de grano*; y aumenta la movilidad de los átomos en las fronteras de grano, lo cual, como se vio antes, dificulta la relajación de cuerpo rígido. De manera que un aumento en la temperatura favorece dos procesos contrarios.

Se ha encontrado que, en ciertos casos específicos, la dinámica de estos procesos depende de la porosidad del material^[23]. Para muestras con una porosidad alta (alrededor del 25%), se inhibe el crecimiento de grano y la estructura nanométrica se mantiene durante más tiempo bajo calentamientos severos. Si se reduce la porosidad (alrededor del 10%), un calentamiento similar acelera el crecimiento de grano hasta alcanzar escalas submicrocristalinas (300 – 700 nm).

Los resultados experimentales ^[24, 25, 26] han mostrado un proceso “anormal” de crecimiento de grano en materiales nanocristalinos, cuyo mecanismo no ha podido ser determinado por

las consideraciones teóricas clásicas. Sin embargo, se ha sugerido que dicho comportamiento anómalo se debe a la no-uniformidad de la distribución del tamaño de grano y a la segregación no-uniforme de impurezas ^[15].

Si el crecimiento de grano es un proceso desfavorable para la estabilidad de la nanoestructura de un material y la porosidad no es deseable, las estructuras se pueden estabilizar introduciendo pequeñas cantidades de solutos (dopantes), que se difunden hacia el interior de las fronteras de grano. La presencia de estas impurezas crea mínimos locales de energía libre que previenen la agregación; un proceso análogo a la estabilización de nanopartículas en medios ligantes-estabilizantes.

La reducción del tamaño de los cristales constitutivos de un material hasta la escala nanométrica abre la posibilidad de mezclar elementos inmiscibles en estado sólido o fundido, como en el caso de la plata y el hierro ^[27]. Algunos átomos del componente menos abundante se segregan hacia los sitios de defecto estabilizando el material.

Los anteriores procesos de aleación y adición de dopantes representan un cambio en la composición química del material y, por ende, en sus propiedades.

El creciente y actual interés científico por las nanopartículas y las nanoestructuras está ampliamente precedido de un proceso milenario de construcción natural de estas entidades.

Existen algunos ejemplos de lo que se conoce como *nanocristales naturales*. La nanopartícula B₁₂ (12 átomos de boro) de estructura icosaédrica se ha encontrado en el interior de ciertas fases cristalinas de boro sólido ^[1]. El fullereno C₆₀ (partícula esférica conformada por 60 átomos de carbono) es otro ejemplo. Las zeolitas, ampliamente utilizadas como soportes catalíticos en la segunda mitad del siglo XX, son materiales inorgánicos natural y comunmente nanoporosos.

En realidad, muchas estructuras naturales pueden ser catalogadas como nanopartículas y nanoestructuras: moléculas orgánicas e inorgánicas de formas y tamaños diversos (dentro del intervalo nanométrico) y algunas cadenas poliméricas cristalizadas, dobladas o empaquetadas constituyen lo que se conoce como *materiales nanoestructurados en equilibrio*.

El criterio del tamaño permite clasificar a las bacterias (1 – 10 μm) en la escala mesoscópica y a los virus (10 – 200 nm) en la escala nanométrica.

Algunas nanoestructuras naturales se encuentran formando parte de células, tejidos y estructuras biológicas complejas. Las proteínas se encuentran ordinariamente en tamaños de 5 a 40 nm; sus unidades constitutivas son aminoácidos (0.6 nm) que se enlazan formando cadenas polipeptídicas que pueden ser catalogadas como nanowires. Estas cadenas se enroscan y se tuercen formando las proteínas (nanopartículas) ^[1].

El ADN es también un nanowire compactado. Sus unidades constitutivas son cuatro nucleótidos que se enlazan en un nanowire de doble hélice para formar los cromosomas

que, en seres humanos, contienen alrededor de 140 millones de nucleótidos en secuencia. Estas estructuras tienen unos 2 nm de diámetro.

La evolución de los mecanismos vivos ha desarrollado complejas y diminutas estructuras que, con el surgimiento de la nanotecnología, el hombre ha comenzado a detallar, entender y utilizar.

El estudio de las nanoestructuras biológicas y de las nanoestructuras artificiales diseñadas y/o construidas con base en mecanismos biológicos se conoce con el nombre de *bionanotecnología*.

2. PROPIEDADES

El primer resultado aparente de los conceptos descritos en el capítulo anterior es que las propiedades de los materiales cambian cuando el tamaño se reduce hasta el nivel nanométrico (nanopartículas), o bien cuando la microestructura de esos materiales se vuelve nanométrica (NSMs), porque lo que ocurre esencialmente es una reorganización de la materia.

Resulta entonces útil detallar los efectos de la nanoestructura sobre las propiedades de estos materiales, en este caso, haciendo énfasis en el punto de vista de la Ingeniería Química.

La ingeniería química se relaciona con los *procesos de producción*: todas las técnicas, formas y etapas involucradas en la transformación de materias primas en bienes y servicios (productos elaborados). Clásicamente se dedica al desarrollo de la industria de la gran escala mediante procesos químicos y operaciones unitarias.

En este capítulo se analiza, de manera general, un segundo nivel de propiedades físicas y químicas: la reactividad, la conductividad (térmica, eléctrica y de masa) y el comportamiento mecánico de los nanomateriales, con base en las características fundamentales descritas en el primer capítulo y con la mira puesta en las áreas de aplicación.

2.1 REACTIVIDAD

La química superficial es clave en los procesos de corrosión, adsorción, oxidación-reducción y catálisis ^[2].

La alta actividad y la alta concentración másica de la superficie de las partículas en el de tamaño 1 – 10 nm causan altísimos rendimientos en las interacciones superficie-reactivo, pudiéndose alcanzar conversiones muy cercanas al 100%. En otras palabras, un reactivo nanoparticulado puede consumirse rápida y completamente a temperaturas moderadas. Esto se conoce como “economía” atómica, las proporciones en que ocurre la reacción se acercan a la exactitud estequiométrica y los requerimientos energéticos se reducen considerablemente.

Los cambios de forma (estructura geométrica) que ocurren a ese nivel provocan un incremento de la reactividad intrínseca: por ejemplo, el cambio de estructura cúbica a poliédrica, que ocurre en muchos metales y óxidos cristalinos, aumenta considerablemente la concentración de esquinas y bordes, donde la coordinación de los átomos es menor y la reactividad es aún mayor (figura 4).

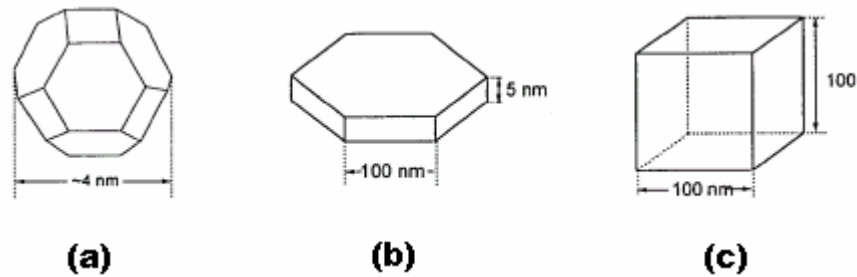


Figura 4. Modelos estructurales del óxido de magnesio MgO (a) Nanocristalino; (b) Micrystalino, nanolaminar; (c) Comercial. [2]

Las nanopartículas metálicas pueden dispersarse con mayor facilidad en soportes porosos (catalizadores), al tiempo que cambian el ordenamiento electrónico de los sitios activos (enriquecimiento, empobrecimiento o sinergia). Los efectos electrónicos, de forma y del soporte no son todavía bien entendidos, pero los cambios en la actividad y la selectividad de los catalizadores ya han sido evidenciados ^[2].

Los nanotubos de carbono (CNTs), en particular los de capa simple (una de las nanoestructuras con mayor espectro de aplicaciones tecnológicas y científicas en la actualidad), las películas delgadas (primordialmente las monocapas) y los fullerenos presentan también alta superficie específica (interna y externa), y la capacidad de almacenar, encapsular o soportar otros materiales. Estas son características especiales, deseables en la catálisis.

Otro efecto de la reducción de tamaño ocurre sobre las propiedades ópticas del material que tienen aplicación en la tecnología de dispositivos optoelectrónicos, en fotocatalisis y en la modificación de materiales para captación (paneles) y reflexión (protectores) de energía solar.

Cuando un sólido se forma, los niveles energéticos u orbitales moleculares en que están distribuidos originalmente los electrones de los átomos o moléculas se recombinan para formar bandas energéticas. Las propiedades eléctricas del material dependen de la cantidad de electrones que puedan alcanzar la *banda de conducción* (banda energética más externa y donde adquieren movilidad) desde la *banda de valencia* (penúltima). Así, un aislante tiene su banda de valencia llena y banda de conducción vacía, y la separación entre ellas (*bandgap*) es grande. Su única diferencia con un semiconductor es que, en éste, la separación entre las bandas es menor, tal que un número apreciable de electrones de la banda de valencia puede ser excitado por la energía térmica del sistema (semiconductor intrínseco) hacia la banda de conducción. En un conductor la banda de conducción está parcialmente llena de electrones y éstos se conocen como *electrones libres*.

El bandgap corresponde exactamente a la energía que un electrón absorbe o emite cuando ocurre una transición entre las dos bandas. Cuando el tamaño se reduce al punto que se hace comparable con la longitud de onda asociada al movimiento de los electrones de la banda de conducción, las bandas se desdoblán en sub-bandas aproximándose a la estructura atómica de niveles discretos de energía. El bandgap aumenta debido a la interacción

coulombiana entre los electrones en la banda de conducción y los *huecos* (cargas positivas por ellos dejadas) en la banda de valencia. Este aumento del bandgap se conoce como *efecto de tamaño cuántico*.

Un bandgap mayor implica que la energía necesaria para excitar un electrón de la banda de valencia a la de conducción es mayor, de manera que el material absorberá radiaciones de mayor frecuencia y menor longitud de onda. Este fenómeno cambia el espectro de absorción del material y, eventualmente, su color mismo.

Las nanopartículas presentan una distribución electrónica intermedia entre los sistemas atómicos y moleculares (niveles y orbitales) y los sólidos cristalinos convencionales (bandas). Y las propiedades químicas de un material están determinadas por su configuración electrónica.

2.2 CONDUCTIVIDAD

Un grupo de propiedades importantes que se modifican con la reducción del tamaño de la microestructura del material están asociadas con los fenómenos de transporte eléctrico, de calor y de masa. Las conductividades eléctrica y térmica y la difusividad son las propiedades medidas, en cada caso.

2.2.1 Propiedades Eléctricas

Los electrones son las partículas encargadas del transporte eléctrico (materiales conductores y semiconductores). El *camino libre medio* se define como la distancia que recorre un electrón antes de chocar con átomos vibrantes o con las impurezas del material.

El incremento en la vibración de los átomos en las fronteras de grano y demás sitios de defecto sumado al incremento en la concentración de dichos sitios cuando el material se hace nanocristalino provoca una reducción en el camino libre medio de los electrones.

En consecuencia, la resistividad aumenta y la conductividad eléctrica de los metales disminuye con la reducción del tamaño de grano (confirmaciones experimentales en refs. 4 y 21).

Se han evidenciado también cambios en la temperatura a la cual se alcanza la fase superconductor de algunos metales nanocristalinos ^[1], así como nuevos fenómenos de transporte eléctrico en nanoestructuras debidos al efecto de tamaño cuántico en una, dos y tres dimensiones y a las interacciones de espín ^[3, 5], que en la nanoescala se hacen más importantes.

2.2.2 Propiedades Térmicas

La conductividad térmica se afecta aproximadamente de la misma manera que la conductividad eléctrica en metales, puesto que en ambos casos los entes encargados de transportar la energía (eléctrica o térmica) son los electrones libres. Sin embargo, en

materiales nanoestructurados hay que tener en cuenta otros factores que se modifican también, como la porosidad, la estabilidad y la composición química.

Puede esperarse que la conductividad térmica disminuya con la porosidad porque los átomos están, en promedio, más separados que en materiales policristalinos convencionales y, con esto, existe una resistencia mayor opuesta al proceso de transferencia.

Las mediciones clásicas de conductividad térmica muestran que, en general, los sólidos son mejores conductores que los líquidos y éstos, a su vez, son mejores conductores que los gases ^[14]; igualmente muestran que, entre sólidos, conducen mejor los cristalinos que los amorfos, de manera que la conducción térmica se ve principalmente afectada por el orden de los átomos en el interior del material.

Como se vio en el primer capítulo, los sólidos nanocristalinos son más desordenados que los sólidos policristalinos convencionales y, en consecuencia, se espera que la conductividad térmica sea menor en los nanocristalinos.

La capacidad calorífica es otra propiedad térmica que puede ser asociada al orden de la estructura. A mayor orden, menor capacidad calorífica y viceversa. Puesto que los nanocristales son estructuras de mayor espaciamiento interatómico promedio, baja coordinación en las fronteras de grano y alta porosidad, es decir, estructuras menos ordenadas en comparación con estructuras cristalinas convencionales, es de esperarse que tengan mayor capacidad calorífica. Los resultados experimentales ^[2, 28] confirman lo anterior.

2.2.3 Difusión

La difusión es un fenómeno clave en materiales nanoestructurados, porque incide determinantemente en propiedades como la estabilidad (relajación, crecimiento de grano), la reactividad, la corrosividad, la interacción con gases y el comportamiento mecánico. Además, los estudios sobre difusión en nanomateriales permiten sacar conclusiones sobre la estructura de las interfaces ^[4].

El transporte atómico en materiales policristalinos puede ocurrir en tres tipos de sitios diferentes: el interior de los cristales, las fronteras de grano y las uniones triples. En la práctica, predomina el transporte a través de las interfaces cristalinas (GBs). A bajas temperaturas se puede decir que el transporte en el interior de los cristales no ocurre o, más exactamente, que el coeficiente de difusividad en esos sitios (D_v) es mucho menor que el de las fronteras de grano (D_B). Las uniones triples (defectos puntuales donde confluyen tres cristalitas con orientaciones diferentes) han sido recientemente propuestas y proporcionan buenas correcciones a los modelos de transporte a través de interfaces cristalinas.

Las fronteras de grano, entonces, constituyen los “cortos circuitos” de la difusión. Por lo tanto, en materiales nanocristalinos, dicho proceso se ve altamente favorecido, como lo demuestran los resultados experimentales ^[4].

2.3 COMPORTAMIENTO MECÁNICO

La existencia o carencia de mecanismos de almacenamiento y disipación de energía determina el comportamiento mecánico de un material. La capacidad de almacenamiento de energía se manifestará en un comportamiento elástico. La capacidad de disipación de energía se manifestará en un comportamiento plástico.

Los materiales constituidos por nanocristales son estructuras desordenadas en comparación con la contraparte convencional y por consiguiente podría esperarse un comportamiento típico de baja capacidad de almacenamiento de energía y alta capacidad de disipación de energía.

2.3.1 Resistencia a la tensión

En consecuencia con lo anterior es de esperarse que los materiales nanocristalinos exhiban bajo límite de fluencia, ductilidad y baja resistencia a la tensión. Sin embargo, la relación empírica de Hall-Petch predice que la resistencia de un material es mayor en cuanto se reduce el tamaño de los cristales que lo constituyen.

$$\sigma_y = \sigma_0 + k / \sqrt{d}$$

σ_y es el esfuerzo de cedencia, al cual la curva de esfuerzo/deformación se desvía de la linealidad, σ_0 es el valor de σ_y para un material de cristales infinitos (ausencia de fronteras de grano), k es una constante y d es el tamaño de grano ^[4].

Efectivamente, las mediciones ^[3, 4] muestran que la resistencia a la tensión aumenta al disminuir el tamaño de grano hasta un cierto tamaño; por debajo de unos 10 nm la tendencia se invierte. Se ha propuesto que, para bajos tamaños de grano, el factor k toma valores negativos.

2.3.2 Elasticidad

Los estudios sobre el comportamiento elástico de metales nanocristalinos indican reducciones sustanciales del módulo de Young.

La explicación más consistente con los resultados experimentales involucra a la porosidad como factor determinante, de modo que si se reduce la porosidad y se incrementa la densidad por algún tratamiento mecánico-térmico, se recuperan los valores usuales ^[3, 4].

El autor sugiere a manera de hipótesis, que dicho tratamiento provoca un crecimiento de grano sustancial y, con ello, la estabilización de la microestructura del material.

La obtención de mejores propiedades mecánicas, con tamaños de grano muy pequeños, está supeditada a cambios en la composición química del material: estabilización y refuerzo por aleación con otros materiales. Los nanotubos de carbono también son utilizados en dichos procesos de refuerzo mecánico.

3. EVALUACIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

“...Si se consigue manipular la materia con resolución atómica se puede obtener cualquier molécula, cualquier sustancia, cualquier material. Basta con tomar los átomos y ubicarlos en el sitio exacto. Esto es algo que en teoría puede hacerse, no viola ninguna ley física, pero en la práctica no, porque somos demasiado grandes”.

A finales de los 70's, Drexler^[7] mostró un segundo obstáculo fundamental: manipulando la materia átomo por átomo, fabricar un objeto apenas visible tomaría tiempos del orden de la edad del universo. Dos caminos hay para sortearlo. Uno es construir objetos diminutos (invisibles), pero complejos: nanoestructuras funcionales, maquinaria, computadores. El otro es propiciar mecanismos de autoensamble basados en el conocimiento de las dinámicas químicas y biológicas.

Estas ideas dirigen hoy el desarrollo de gran parte de la nanotecnología. Sin embargo, el espectro de aplicaciones y posibilidades tecnológicas y científicas se expande a medida que la nanotecnología avanza.

En el contexto actual y a nivel general se plantean varios problemas que constituyen la corriente principal de investigación.

3.1 PROBLEMAS FUNDAMENTALES

Los esfuerzos que actualmente se realizan en nanotecnología se concentran en el estudio de las *relaciones estructura – propiedad* de los nanomateriales. Este problema es a la vez teórico y experimental, y puede subdividirse en varios tópicos.

3.1.1 Síntesis y Caracterización

La síntesis es un problema esencialmente experimental, y se refiere a los métodos y herramientas utilizadas en la preparación de nanomateriales y nanoestructuras: el estudio y la aplicación de tratamientos, técnicas y procedimientos diversos para su obtención. El desarrollo y sofisticación de las herramientas y sus usos son también tópicos concernientes.

La caracterización hace referencia al estudio del comportamiento y todo tipo de propiedades (mecánicas, térmicas, químicas, eléctricas, ópticas y magnéticas) de nanomateriales y nanoestructuras. Asimismo, involucra estudios termodinámicos

* *There is Plenty of Room at the Bottom*. Conferencia dictada por Richard Feynmann en Caltech el 29 de Diciembre de 1959. Publicada en Febrero de 1960 en Caltech's *Engineering and Science* (Vol. XXIII, No. 5, pp. 22-36). Ver ref. 2, cap. I. Website: <http://www.zyvex.com/nanotech/feynmann.html>.

(estabilidad y cambios de fase), fenómenos de transporte y efectos cuánticos adicionales que se presentan en la nanoescala. Morfología y estructuras geométrica y electrónica se incluyen en este problema.

Se han condensado síntesis y caracterización en un solo gran problema porque la misma comprobación de resultados de un procedimiento exitoso de síntesis, es ya un tipo de caracterización. Además, muchas de las herramientas utilizadas son comunes a los dos problemas, así que resulta rentable hacer algún(os) tipo(s) de caracterización después de sintetizar el nanomaterial.

3.1.2 Teoría

En este problema se condensan también dos clases de trabajos, a saber, los estudios y cálculos teóricos de la estructura y propiedades de los nanomateriales, y las correlaciones matemáticas de datos que pretenden la generalización y la estructuración sistemática del conocimiento científico que fundamenta a la nanotecnología.

3.1.3 Modelamiento y Simulación Molecular

Ésta es una herramienta que permite obtener información valiosa de la estructura y propiedades de nanomateriales a partir de la configuración mecano-cuántica de la materia. No solo se aplica en nanotecnología, sino también en fisicoquímica teórica y experimental (se pueden obtener datos en condiciones en las que los experimentos son irrealizables).

3.2 PROBLEMAS TECNOLÓGICOS

3.2.1 Escalamiento

Este problema se encuentra un paso adelante de la síntesis y pretende transformar los “métodos de preparación” a nivel de laboratorio en “procesos de producción” a gran escala.

3.2.2 Diseño

Este problema agrupa el diseño, la modificación y evaluación de nanomateriales (aleaciones metálicas, cerámicos, polímeros, semiconductores, materiales biológicos y compuestos), nanoestructuras y nanodispositivos para aplicaciones específicas.

3.2.3 Aplicaciones

Con este problema se relacionan los trabajos de implementación de nanopartículas, nanoestructuras y materiales nanoestructurados en todas las áreas ya clásicas de la ciencia y la tecnología, como la biología, la medicina y la catálisis.

La fabricación de sensores y mecanismos de detección, las celdas de combustible, el almacenamiento de hidrógeno, los dendrímeros como cápsulas en catalizadores, transporte de sustancias y nanoreactores, los materiales nanoporosos, la liberación de medicamentos,

los transistores, switches y dispositivos electrónicos y el análisis profundo de material biológico y genético son algunas de las aplicaciones más populares. Asimismo se ha avanzado mucho en lo referente a herramientas de análisis y manipulación nanoscópica.

3.3 ESTADO DEL ARTE

3.3.1 Método de Evaluación

Para elaborar un concepto del estado del arte referido a los problemas citados, se escogieron dos revistas científicas de reconocidas editoriales: *Nanostructured Materials*, editada por Elsevier, y *Nanoletters*, de la ACS (American Chemical Society). Estas publicaciones se encuentran en las bases de datos referenciales y de consulta disponibles en la biblioteca central de la UIS: ScienceDirect y ACS respectivamente.

Los períodos revisados fueron de 1992 a 1999 de *Nanostructured Materials* (editada solamente en ese período) y 2001 a 2004 de *Nanoletters* (editada desde 2001 en adelante). En dicho barrido se midió la frecuencia de los trabajos referentes a cada uno de los problemas descritos en el presente capítulo.

Cada problema se analizó de acuerdo con una matriz de tipo de trabajo y grado de madurez alcanzado.

Tabla 2. Matriz propuesta para la evaluación del estado del arte

Tipo de Trabajo \ Grado de Madurez	Experimental	Tecnológico	Científico
Exploratorio			
En desarrollo			
Maduro			

Se consideraron tres tipos de trabajo: experimental, tecnológico y científico.

El trabajo clasificado como *experimental* está esencialmente basado en mediciones. Se preparan y analizan muestras de materiales haciendo uso de procedimientos propuestos, técnicas y equipos.

El trabajo clasificado como *tecnológico* se refiere al hacer con fundamento en el saber.

El trabajo clasificado como *científico* se refiere a la búsqueda de las causas, razones y explicaciones de los fenómenos observados.

Se consideraron tres niveles de madurez alcanzado: exploratorio, en desarrollo y maduro.

El nivel *exploratorio* se refiere a trabajos iniciales, aislados, en los que se observa una aproximación intuitiva y un enfrentamiento natural del investigador con el problema.

El nivel *en desarrollo* se refiere al trabajo ordenado sobre tópicos definidos independientemente, en búsqueda de estandarizaciones y generalizaciones.

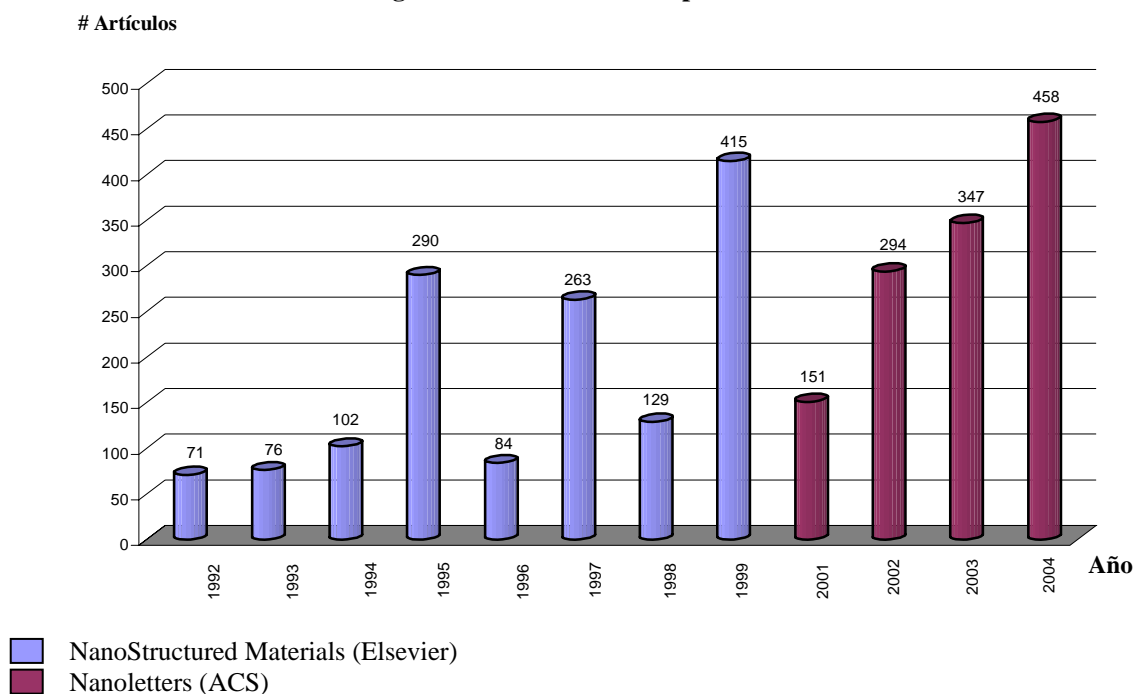
Por nivel *maduro* se entiende un trabajo sistemático en el que es clara la existencia de paradigmas procedimentales acerca de la filosofía de trabajo. El panorama general del problema de investigación se puede observar claramente y se plantean nuevos objetivos tendientes a la profundización y al desarrollo de partes específicas del campo.

La matriz elaborada es un hipótesis propuesta en este trabajo con base en la percepción de la literatura revisada.

Adicionalmente se sondearon otras revistas: NanoMedicine (Elsevier), Chemical Reviews (ACS), Chemistry of Materials (ACS), Cristal Growth (ACS) y algunos artículos de química computacional.

3.3.2 Resultados

Figura 5. Artículos Totales por Año



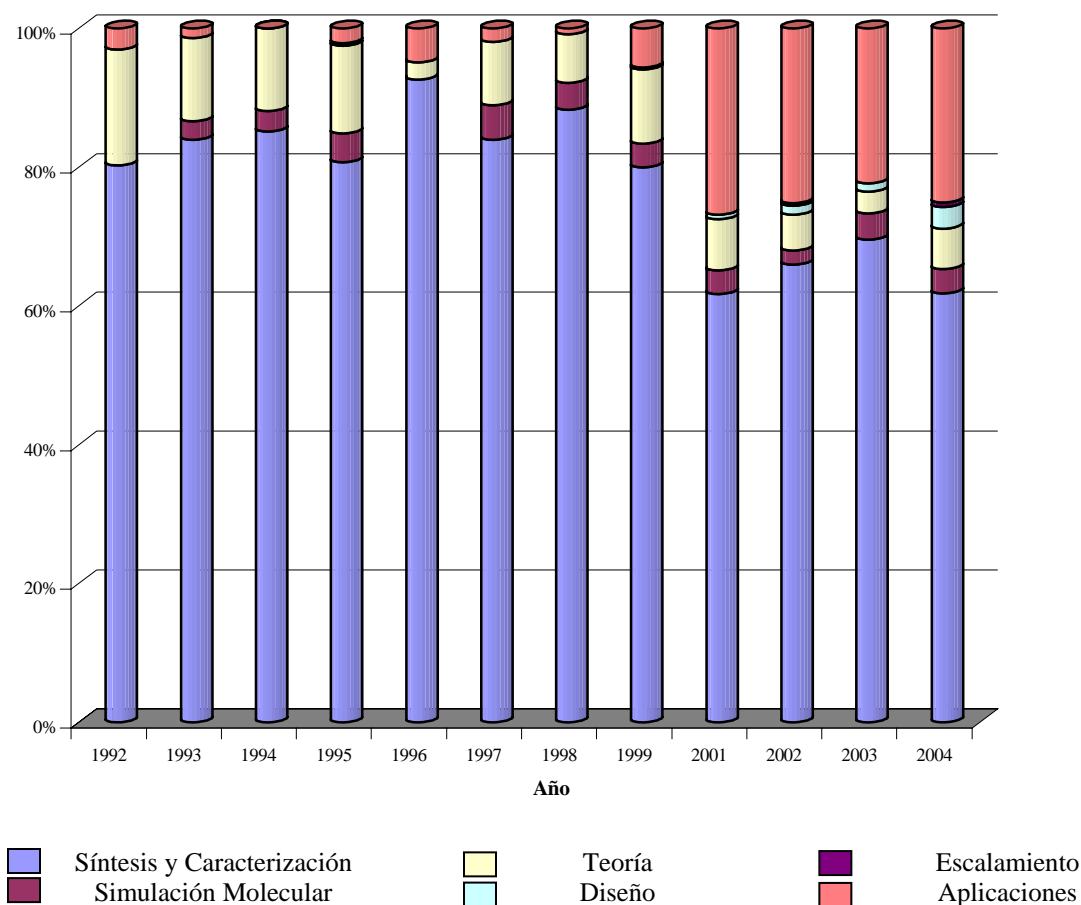
La figura 5 muestra un interés creciente en el trabajo relacionado con nanotecnología. Los picos que se observan en los años de 1995, 1997 y 1999 corresponden a volúmenes adicionales, publicados por la revista NanoStructured Materials, dedicados especialmente a los trabajos presentados en congresos y conferencias realizados en esos años.

En la tabla 3 se muestran los totales generales del barrido para cada revista por problema de investigación y en la figura 6 aparecen los porcentajes correspondientes a cada problema por año de publicación.

Tabla 3. Artículos Totales por Problema de Investigación

Totales Generales NSMs (Elsevier) 12 Volúmenes (1992-1999)		Totales Generales Nanoletters (ACS) 5 Volúmenes (2001-2004)	
# Artículos Totales	1430	# Artículos Totales	1250
Problema	Frecuencia	Problema	Frecuencia
Síntesis y Caracterización	1169	Síntesis y Caracterización	809
Simulación Molecular	47	Simulación Molecular	40
Teoría	147	Teoría	64
Escalamiento	0	Escalamiento	4
Diseño	2	Diseño	23
Aplicaciones	42	Aplicaciones	306

Figura 6. Intereses en Investigación por año de publicación



El primer año de publicación (1992) aparece como una gran revisión de los trabajos más relevantes hasta el momento. Este primer volumen muestra avances acumulados en estudios teóricos, revisiones generales y correlación de datos (teoría), algunas aplicaciones y una dedicación casi total a la síntesis y caracterización de nanopartículas.

En el año 2001 se aprecia un incremento de los trabajos de aplicación tecnológica; el mismo momento en que ocurre una vinculación fuerte del sector productivo y un incremento de los recursos que los estados destinan a la investigación en nanotecnología [29, 30] que apoyan la investigación fundamental al tiempo que presionan la obtención de resultados en aplicaciones directas y rentables.

3.3.2.1 Síntesis y Caracterización

El problema de síntesis y caracterización fue el más frecuente de todos, como se puede apreciar en la figura 6. Es un campo experimentalmente muy activo y en sus trabajos se pueden diferenciar varias etapas.

En los primeros años se nota un esfuerzo grande por producir y caracterizar nanopartículas metálicas y de materiales semiconductores por métodos químicos (reacciones controladas), electroquímicos (induciendo reacciones con la aplicación de un voltaje externo), solidificación rápida de líquidos y vapores, y cristalización controlada de fases vítreas. Herramientas como el laser, las fuentes de radiofrecuencia (alta potencia) y los espectrómetros de masas son claves en esta primera etapa. Es reciente el descubrimiento de los nanotubos de carbono, que aparecen como una constante área de estudio de la nanotecnología gracias a su funcionalidad y su enorme espectro de aplicaciones. Se consolida la microscopía de efecto túnel (STM) como herramienta de observación en la nanoescala aunque carece de buena resolución. Se estudian propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, magnéticas, químicas (reactividad) y efectos de confinamiento cuántico, así como los efectos de presión y temperatura en los distintos procedimientos de síntesis.

En una segunda etapa (1995-1997) se observa una estandarización de los métodos mediante estudios comparativos y se estudian detalles de los ambientes de preparación y otros factores como la agitación y la catálisis. Comienzan a estudiarse las distribuciones de tamaño de los productos, la solubilidad, el crecimiento de grano, la estabilidad y las transformaciones de fase que ocurren bajo tratamientos térmicos. Paralelamente se empiezan a desarrollar métodos de compactación de polvos y deformación plástica severa para alterar (léase reducir el tamaño de) la microestructura de materiales industriales. También se trabaja sobre el refuerzo de materiales y síntesis de recubrimientos (monocapas).

En la tercera etapa (1998-1999) el trabajo se dirige hacia los llamados *nanocomposites*: se realizan mezclas para fabricar nuevos materiales con nuevas propiedades. Éste es un primer paso en el *diseño* de materiales. También se estudian los efectos que presenta el encapsulamiento de nanoclusters sobre las propiedades de los mismos. En el año de 1999 aparecen estudios sobre biomateriales.

Finalmente, después del año 2000 viene el auge de la nanolitografía y de la fabricación de nanoestructuras (alambres, filamentos, tubos, barras, cajas, carcazas, esferas y películas delgadas): se elaboran plantillas y moldes que facilitan la rápida fabricación de nanoestructuras de diversos materiales, entre ellas *tips* con las que se mejora considerablemente la tecnología de imagen (STM y AFM) en términos de resolución, precisión y nuevos modos de operación. El autoensamble (self-assembly) mediado química y biológicamente es un tópico de gran interés en la actualidad. Aparecen también trabajos sobre posicionamiento, ensamble controlado, mecanismos complejos de síntesis secuencial, funcionalización de nanoestructuras, manipulación programada y acoplamiento de clusters con enzimas, proteínas y polímeros.

Se incluyó también la caracterización de nanoestructuras biológicas (proteínas, ADN, ARN y enzimas).

Con base en esta información se elaboró la siguiente matriz apreciativa del estado del arte correspondiente al problema Síntesis y Caracterización:

Tabla 4. Matriz apreciativa para la evaluación del estado del arte para el problema SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

Tipo de Trabajo Grado de Madurez	Experimental	Tecnológico	Científico
Exploratorio			
En desarrollo	X	X	X
Maduro	X		

En la tabla 4 se aprecian dos niveles de desarrollo para el trabajo experimental del problema evaluado, debido a que se encontraron algunos métodos y procedimientos de síntesis y caracterización en etapa madura, como los métodos de reducción de tamaño por atricción y deformación plástica severa, la evaporación inducida con laser, la cristalización desde el estado amorfo, la CVD (Chemical Vapor Deposition) y los métodos químicos en general, mientras que las técnicas de moldeado y síntesis secuencial compleja se encuentran aún en desarrollo.

3.3.2.2 Modelamiento y Simulación Molecular

Este es un problema transversal, es decir, muchos estudios teóricos, estimación de propiedades, y procesos diversos (síntesis, reacciones, tratamientos térmicos, crecimiento de grano, difusión), y en diversas escalas (atómica, nanoscópica, mesoscópica o macroscópica), pueden involucrar trabajos de modelamiento y simulación computacional de sistemas moleculares. En este barrido se contaron, para este problema, solamente los trabajos cuyo título sugería explícitamente un estudio de simulación molecular.

Se encontraron trabajos sobre: cálculos de estructura geométrica y electrónica, propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas; simulaciones de rutas de preparación y tratamientos térmicos; dinámicas moleculares de dislocaciones y fronteras de grano, y mecanismos de ensamble; cálculo de espectros de absorción, resonancia y luminiscencia.

Se propone la siguiente matriz de evaluación del estado del arte:

Tabla 5. Matriz apreciativa para la evaluación del estado del arte para el problema MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN MOLECULAR

Tipo de Grado de Madurez \ Trabajo	Experimental	Tecnológico	Científico
Exploratorio			
En desarrollo	X		X
Maduro			

3.3.2.3 Teoría

Dentro de esta clasificación se contaron los trabajos tendientes a la explicación fenomenológica de los sistemas nanoscópicos y sus propiedades.

Se encontraron modelos termodinámicos de evolución de fases, cinéticas de crecimiento de grano, estudios teóricos de estructuras de bandas energéticas en diferentes grupos de materiales (metales, cerámicos, minerales porosos, semiconductores intrínsecos y dopados) y respuestas generalizadas de nanodispositivos.

También se observaron esfuerzos por explicar matemáticamente el origen de las propiedades de los nanomateriales (por ejemplo, los trabajos de Ovid'ko^[18] sobre modelos de periodicidad en fronteras de grano) y por expresar nuevas leyes y correlaciones para predecir el comportamiento de los mismos.

Además, se incluyeron las revisiones generales (reviews) y los análisis retrospectivos y prospectivos de temas generales y específicos.

En los últimos años de este barrido se encontraron estudios sobre *self-assembly* (autoensamble), dinámicas de no-equilibrio y predicción de propiedades.

Con esta información se propone la siguiente matriz de evaluación del estado del arte:

Tabla 6. Matriz apreciativa para la evaluación del estado del arte para el problema TEORÍA

Tipo de Trabajo Grado de Madurez	Experimental	Tecnológico	Científico
Exploratorio			
En desarrollo			X
Maduro			

3.3.2.4 Escalamiento

Este problema se encuentra prácticamente inexplorado.

Se encontraron unos pocos trabajos preliminares referentes a la producción de nanotubos de carbono a gran escala.

El escalamiento industrial es un problema tecnológico complejo que involucra muchos factores adicionales, incluso, de índole social.

Se propone la siguiente matriz de evaluación del estado del arte.

Tabla 7. Matriz apreciativa para la evaluación del estado del arte para el problema ESCALAMIENTO

Tipo de Trabajo Grado de Madurez	Experimental	Tecnológico	Científico
Exploratorio		X	
En desarrollo			
Maduro			

3.3.2.5 Diseño

Como se dijo en 3.3.2.1, el primer paso en el diseño de materiales se dio cuando empezaron a combinarse diferentes materiales para modificar sus propiedades. Sin embargo, tales procedimientos no se clasifican dentro de esta categoría.

Los trabajos, que se encontraron solamente después del año 2000, hacen referencia al diseño de sistemas de transporte, transistores y mecanismos complejos de ensamble de nanoestructuras (MEMS y NEMS). Se encontró también un trabajo aislado de diseño y evaluación de un material para ortopedia dental.

Las propiedades ópticas, el color, la resistencia mecánica y el desarrollo de sustratos fueron los temas más frecuentes. También se han hecho algunos diseños de biomateriales combinados con nanopartículas metálicas, como en el caso de las *metaloproteínas* y de otras nanoarquitecturas de quantum dots con uniones proteicas.

Se propone la siguiente matriz de evaluación del estado del arte:

Tabla 8. Matriz apreciativa para la evaluación del estado del arte para el problema DISEÑO

Tipo de Trabajo Grado de Madurez	Experimental	Tecnológico	Científico
Exploratorio		X	
En desarrollo			
Maduro			

3.3.2.6 Aplicaciones

Las primeras aplicaciones se sitúan en el campo de la catálisis en el cual se utilizan nanopartículas, coloides, materiales porosos y laminares (arcillas). Seguidamente se encontraron trabajos sobre refrigeración magnética, almacenamiento de hidrógeno, sensores de gas y purificación de aire, y en 1999 se reporta el primer desarrollo militar y los primeros *nanodispositivos*: los denominados *filtros moleculares*. Ese mismo año se encontraron cristales fotónicos, materiales piezoeléctricos, memorias de alta densidad y grabación óptica, y celdas y electrodos fotovoltaicos.

Desde el año 2001 en adelante se empiezan utilizar en aplicaciones prácticas, aquellas estructuras que están suficientemente estudiadas: los nanotubos de carbono en refuerzo de materiales, en moldes y cápsulas de almacenamiento, en conexiones eléctricas, switches y transistores, los dendrímeros como vehículos de transporte y entrega de sustancias nanoparticuladas y en encapsulamiento y estabilización de nanopartículas: cremas, protectores solares y medicamentos son algunas de sus aplicaciones comerciales. También se utilizan como nanoreactores y soportes para catalizadores (nanoreactores catalíticos).

Algunos de los nanodispositivos que se han obtenido son: Sondas de prueba para microscopía, nanomotores basados en hélices de ADN, nanodiodos, nanocables coaxiales, memorias, celdas, nanotransistores, nanoreactores de síntesis, nanoprismas, nanoresortes, membranas semipermeables, electrónicos plásticos, biosensores, sensores ópticos de respuesta inmediata, circuitos moleculares, nanotintas, nanocanales para flujo de fluidos, osciladores nanomecánicos, andamios, nanotubos de ensayo, dispositivos optoelectrónicos y switches de ADN.

Se propone la siguiente matriz de evaluación del estado del arte:

Tabla 9. Matriz apreciativa para la evaluación del estado del arte para el problema APLICACIONES

Tipo de Grado de Madurez Trabajo	Experimental	Tecnológico	Científico
Exploratorio			
En desarrollo		X	
Maduro			

3.3.2.7 Otros Problemas y Otras Revistas

Cabe mencionar que en el año de 1995 aparecen dos artículos sobre la financiación y la administración de los programas de investigación en nanotecnología, un problema que no se ha considerado en este análisis pero que es igualmente importante.

En *Chemistry of Materials* y en los últimos cinco a diez volúmenes de otras revistas dedicadas a la catálisis, la ciencia e ingeniería de materiales, la física del estado sólido, la ciencia de superficies, la caracterización de materiales, los materiales porosos y la electrónica, se puede ver que la nanotecnología ha ido involucrándose crecientemente en dichas áreas.

En la revista *Chemical Reviews* de la ACS se encontró un apartado del volumen 105 No. 4 de 2005 dedicado a la nanotecnología, el cual sugiere, básicamente, los mismos problemas aquí planteados.

Se encontraron, además algunas publicaciones nacientes que hacen referencia a la nanotecnología aplicada a campos específicos de la ciencia y la vida diaria. Un ejemplo de este caso es la revista *Nanomedicine*, editada por Elsevier, que comenzó en el presente año y consta de dos números hasta ahora.

Adicionalmente se condensaron algunas de las noticias más recientes referentes a las aplicaciones de la nanotecnología en la vida diaria: la industria de los cosméticos, la industria de los dispositivos electrónicos, los tratamientos contra el cáncer y otras enfermedades, el desarrollo de objetos de dimensiones nanoscópicas, implantes de órganos artificiales (prótesis), sensores, celdas solares, filtros y membranas aparecen mencionados en mayoría.

3.3.3 Nanotecnología en Colombia

El departamento de Física de la Universidad de Los Andes aparece reportado en un informe cubano sobre nanotecnología en Latinoamérica^[30]. La facultad de Física e Ingeniería de la Universidad Nacional cuenta ya con algunos trabajos sobre fullerenos y nanotubos de

carbono. La facultad de Química de la Universidad del Valle posee un Laboratorio de Películas Delgadas equipado con el primer SPM (microscopio de pruebas de barrido) del país, útil en técnicas de STM y AFM (microscopía de efecto tunel y fuerza atómica).

En la UIS algunos grupos de investigación han empezado a trabajar en nanotecnología de manera independiente. El grupo de investigación en física computacional y materia condensada (FICOMACO) adscrito a la escuela de física desarrolla trabajos teóricos sobre estructuras y propiedades electrónicas de puntos cuánticos semiconductores. El centro de investigación en catálisis (CICAT), de las escuelas de Química e Ingeniería Química, ha sintetizado nanopartículas de TiO_2 para aplicaciones médicas. El grupo de fisicoquímica teórica trabaja actualmente sobre simulación molecular de mecanismos de difusión y adsorción en zeolitas nanoporosas. El profesor Ramiro Martínez trabaja actualmente en modelamiento molecular aplicado al cálculo de propiedades químicas y termodinámicas de algunas sustancias de interés.

4. CONCLUSIONES

Se cumplió el objetivo principal de este trabajo, a saber, un estudio exploratorio de la nanociencia y la nanotecnología. Se plantearon principios fisicoquímicos derivados de la nanoescala y su efecto sobre propiedades de interés ingenieril y se realizó una evaluación del estado del arte.

La escala nanométrica representa un umbral en el tamaño de los materiales cristalinos a partir del cual se presenta una alta densidad superficial de masa y un estado de equilibrio metaestable que afectan fenómenos fisicoquímicos fundamentales de interés en la Ingeniería Química (reacciones químicas, transporte de masa y calor y comportamiento mecánico). Por esta razón, la nanociencia y la nanotecnología son temas de interés creciente en el campo de la Ingeniería Química. Se podría aventurar que la Ingeniería Química del próximo futuro estará basada en parte en los avances de la nanociencia y la nanotecnología.

La corriente principal de investigación y desarrollo en nanociencia y nanotecnología se concentra actualmente en temas fundamentales y en temas tecnológicos. En los primeros se incluyen problemas de síntesis y caracterización; simulación molecular y desarrollo de teorías. En los segundos, los temas principales son diseño, escalamiento y aplicaciones. El análisis evaluativo del estado del arte, permite concluir que el grado de desarrollo de la nanociencia y nanotecnología es intermedio; está superado el nivel exploratorio con excepción de los problemas de diseño y escalamiento. Algunos aspectos de la síntesis y caracterización, ya podrían decirse tener un nivel maduro. La simulación molecular es un campo muy activo actualmente; promisorio porque eventualmente resolverá problemas de cálculo de propiedades de materiales y de diseño de nuevos materiales y, quizá sea la corriente de investigación de menor inversión económica.

A manera de conclusión general se presentan dos reflexiones finales:

La nanotecnología es un campo de trabajo científico-tecnológico esencialmente interdisciplinario. La infraestructura que se requiere es sofisticada y costosa.

En este punto del desarrollo científico y tecnológico (siglo XXI, era de la miniaturización, nanotecnología, etc.), los conocimientos impartidos en los centros de formación académica para ingenieros son insuficientes. Los principios empíricos generalizados de la ingeniería macroscópica no son suficientes para diseñar y evaluar el comportamiento de los sistemas que la nanotecnología propone y que tienden a ser más eficientes. En el caso particular de la ingeniería química UIS, hace falta un conocimiento más profundo de la estructura mecanocuántica de la materia, así como de la visión probabilística de los procesos termodinámicos, que se incorpora en la mecánica estadística.

5. RECOMENDACIONES

Incluir en el plan de estudios de Ingeniería Química cursos electivos de mecánica cuántica y estadística, fisicoquímica del estado sólido y laboratorio de simulación molecular.

Conformar grupos de estudio interdisciplinarios a partir de los Centros de Investigación en catálisis, polímeros y biomateriales para investigar sobre temas concretos y específicos: síntesis de nanoestructuras, modelamiento molecular, estudios de propiedades de transporte y aplicaciones tecnológicas.

Estudiar los fundamentos de la simulación molecular y de los lenguajes y paquetes computacionales más utilizados.

BIBLIOGRAFÍA

Libros

1. POOLE, Charles y OWENS, Frank. Introduction to Nanotechnology. New Jersey: Wiley-Interscience, 2003.
2. KLABUNDE, Kenneth. Nanoscale Materials in Chemistry. New York: Wiley-Interscience, 2001.
3. GODDARD, William, BRENNER, Donald, IAFRATE, Gerald y LYSHEVSKI, Sergey. Handbook of Nanoscience, Engineering and Technology. New York: CRC Press, 2003.
4. KOCH, Carl C. Nanostructured Materials: Processing, Properties and Potential Applications. New York: Noyes Publications, 2002.
5. SCHMID, Günter. Nanoparticles from Theory to Applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
6. REGIS, Ed. The Emerging Science of Nanotechnology: Remaking the World Molecule by Molecule. Boston: Little Brown, 1994.
7. DREXLER, Erick. Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology. Anchor Books, 1986.
8. RUOFF, Arthur. Introduction to Materials Science. Englewood Cliffs, N. J.: Prentice-Hall, 1972.
9. OMAR, M. A. Elementary Solid State Physics. Reading, Mass.: Addison-Wesley, 1975.
10. SMITH, William. Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales. 3 ed. Madrid: McGraw-Hill, 1996.
11. PERRY, Robert y GREEN, Don. Manual del Ingeniero Químico. 6 ed. México: McGraw-Hill, 1996.
12. BIRD, R. B., STEWART, W. E. y LIGHTFOOT, E. N. Fenómenos de Transporte. Barcelona: Reverté, 1992.
13. BRODKEY, Robert y HERSHEY, Harry. Transport Phenomena: A Unified Approach. New York: McGraw-Hill, 1988.

14. KERN, Donald. Procesos de Transferencia de Calor. México: CECSA, 2001.

Artículos

15. GLEITER, H. Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure. *Acta Mater.* 48, 2000. pp. 1-29.

16. PHOENIX, Chris. Molecular Manufacturing: Start Planning. *Public Interst Report.* 2003.

17. ANDRIEVSKII, R. A. y GLEZER, A. M. Size Effects in Properties of Nanomaterials. *Scripta Mater.* 44, 2001. pp. 1621-1624.

18. OVID'KO, I. A. Quasi-Nanocrystalline Materials. *Nanostructured Materials.* 8, 1997. pp. 149-153.

19. SHULL, R. D. Viewpoint Update: Nanocrystalline and Nanophase Materials. *Nanostructured Materials.* 7, 1996. pp. 265-268.

20. GLEITER, H. Nanostructured Materials: State of the Art and Perspectives. *Nanostructured Materials.* 6, 1995. pp. 3-14.

21. McCREA, J. M.A.Sc. Thesis. Department of Metallurgy and Materials Science. University of Toronto, 2000.

22. YOKOZEKI, A. y STEIN, G. D. *J. Appl. Phys.* 49, 1978. p. 224.

23. HAHN, H., LOGAS, J. y AVERBACK, R. *Scripta Metall. Mater.* 5, 1990. p. 609.

24. KUMPMANN, A., GÜNTER, B. y KUNZE, H. *Mater. Sci. Engng.* A168, 1993. p. 165.

25. JIANG, J. Z. *Nanostructured Materials.* 9, 1997. p. 245.

26. GERTSMAN, V. y BIRNINGER, R. *Scripta Metall. Mater.* 30, 1994. p. 577.

27. HERR, U., JING, J., GONSER, U. y GLEITER, H. *Solid St. Commun.* 76, 1990. p. 192.

28. BAI, H. Y., LUO, J. L., JIN, D., SUN, J. R. *J. Appl. Phys.* 79(1), 1996. pp. 361-364.

Otros Documentos

29. National Science and Technology Council. National Nanotechnology Initiative. Washington D. C.: WH, 2000. <http://www.whitehouse.gov/WH/EOP/OSTP/NSTC/>
<http://www.nsf.gov/nano>

30. Observatorio Cubano de Ciencia y Tecnología. Elementos Iniciales para el Análisis de la Nanotecnología en Cuba. La Habana: CITMA, 2002.

ANEXO A. GLOSARIO

Palabras Claves

Bottom-up: Del fondo hacia arriba. Filosofía procedimental de preparación de nanoestructuras, basada en mecanismos de ensamble biológicos, químicos, o bioquímicos. Partiendo de las unidades constitutivas se obtienen las nanoestructuras.

Cristal Fotónico: Arreglo regular de nanopartículas dieléctricas con separaciones del orden de la longitud de onda de la luz visible. Posee propiedades ópticas tales que en amplios intervalos de energía (o frecuencia) la energía electromagnética no se puede propagar.

Dendrímero: Complejo molecular orgánico de estructura fractal, utilizado para encapsular y transportar clusters.

Enzima: Proteína que actúa como catalizador en una reacción bioquímica.

Nano: 10^{-9} .

Nanoestructura: Objeto de forma definida con al menos una de sus tres dimensiones en el orden de los nanómetros.

Nanopartícula: Conglomerado sólido de átomos o moléculas de tamaño entre 1 y 100 nm.

Nanotecnología: Tecnología basada en la manipulación y el control de átomos y moléculas para construir estructuras complejas.

Quantum dot (punto cuántico): Nanoestructura que presenta confinamiento cuántico en las tres dimensiones.

Quantum well (caja cuántica): Nanoestructura en forma de caja que presenta confinamiento cuántico en una dimensión.

Quantum wire (alambre cuántico): Filamento nanoscópico que presenta confinamiento cuántico en dos dimensiones.

Self-assembly (Autoensamble): Organización espontánea de moléculas pequeñas en complejos moleculares ordenados, estables y bien definidos. También se refiere a la adsorción espontánea, sistemática y ordenada de átomos o moléculas sobre un sustrato.

Top-down: Del tope hacia abajo. Filosofía procedimental de preparación de nanoestructuras, basada en operaciones clásicas de reducción de tamaño o en modernas técnicas de litografía. Partiendo del material macroscópico se obtienen nanoestructuras.

Siglas y Abreviaturas

AIM: Atomic Imaging and Manipulation. Producción de imágenes y manipulación atómica.

ADN: Ácido desoxirribonucleico.

AFM: Atomic Force Microscopy. Microscopía de fuerza atómica.

ARN: Ácido ribonucleico.

CNTs: Nanotubos de carbono.

CVD: Chemical Vapor Deposition. Deposición química de vapores.

DFT: Density Functional Theory. Teoría funcional de densidad, método de cálculo utilizado en modelamiento y simulación molecular a diferentes escalas.

EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy. Espectroscopia de pérdida de energía electrónica.

EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure. Absorción de rayos X extendida a estructura fina.

FET: Field-Effect Transistor.

FFM: Friction Force Microscopy. Microscopía de fuerza de fricción.

GBs: Fronteras de grano.

HREM: High Resolution Electron Microscopy. Microscopía electrónica de alta resolución.

IP: Ionization Potential. Potencial de ionización.

IR: Infrarrojo.

LASER: Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation.

LED: Light Emitting Diode.

LFM: Lateral Force Microscopy. Microscopía de fuerza lateral.

LISA: Lithographically-Induced Self-Assembly. Autoensamble inducido por litografía.

MD: Molecular Dynamics. Dinámica Molecular.

MEMS: Micro-Electro-Mechanical System.

MFM: Magnetic Force Microscopy. Microscopía de fuerza magnética.

MOS: Semiconductor de óxido metálico.

MRI: Magnetic Resonance Imaging. Producción de imágenes por resonancia magnética.

MRM: Magnetic Resonance Microscopy. Microscopía de resonancia magnética.

MS: Mass Spectrometry. Espectrometría de masas.

MWNT: Nanotubos multicapa.

Nano-TAS: Nanoscale Total Analysis System. Sistema de análisis total en nanoescala.

NEMS: Nano-Electro-Mechanical System.

NMR: Nuclear Magnetic Resonance. Resonancia magnética nuclear.

PEEM: Photoemission Electron Microscopy. Microscopía electrónica de emisión de luz.

PoSi: Silicio poroso.

RF: Radiofrecuencia.

SAM: Self-Assembled Monolayer. Monocapa autoensamblada.

SEM: Scanning Electron Microscopy. Microscopía electrónica de barrido.

SET: Single Electron Transistor.

SFA: Aparato de fuerza superficial.

SPM: Scanning Probe Microscope. Microscopio de pruebas barrido.

SThM: Scanning Thermal Microscopy. Microscopía térmica de barrido.

STM: Scanning Tunneling Microscopy. Microscopía de efecto túnel.

STS: Scanning Tunneling Spectroscopy. Espectroscopía de efecto túnel.

SWNT: Nanotubo de capa simple.

TEM: Transmission Electron Microscopy. Microscopía electrónica de transmisión.

UV: Ultravioleta.

ANEXO B. CRONOLOGÍA

Siglo IV	La copa de Licurgo hecha de un vidrio que contiene nanopartículas de oro y plata.
Edad Media	Vitrales de las antiguas catedrales europeas, hechos de vidrio con nanopartículas metálicas dispersas.
1661	Publicación del libro <i>Sceptical Chemist</i> , de Robert Boyle, donde se hace referencia a “diminutas masas o clusters que no son fácilmente divisibles en las partículas de que están compuestas”.
S. XVIII-XIX	Desarrollo de la fotografía una tecnología avanzada y madura que depende de la producción de nanopartículas de plata sensibles a la luz.
1861	J. C. Maxwell produce la primera fotografía a color.
1875	M. Faraday publica un paper en el que intenta explicar el color de las ventanas de las iglesias.
1908	Publicación del paper en el que Gustav Mie explica cómo el color del vidrio depende del tamaño y el tipo de metal disperso.
1956	Uhlir reporta la primera observación de silicio poroso (PoSi).
1957	R. Landauer expresa sus ideas sobre la importancia que tendrían los efectos mecano-cuánticos en la producción de dispositivos electrónicos nanoscópicos.
1960	<i>There is Plenty of Room at the Bottom</i> , Richard Feynmann.
1960's	Desarrollo de los ferrofluidos: partículas magnéticas de tamaño nanométrico dispersas en líquidos. Resonancia paramagnética electrónica en electrones de conducción de nanopartículas metálicas.
1970's	Estudios estructurales en nanopartículas de metal usando espectroscopia de masas. Investigadores de <i>IBM</i> y <i>Bell Laboratories</i> fabrican los primeros quantum wells. Se reportan los primeros trabajos sobre quantum dots.
1978	Herman y colaboradores miden el potencial de ionización de clusters de sodio y observan su dependencia con el tamaño del cluster.

- 1980's Emergen métodos de fabricación de nanopartículas. 1981 método RF Plasma. 1982 primera observación del confinamiento cuántico. 1985 síntesis de fullereno. 1986 premio Nobel para Binning y Roher, quienes desarrollaron el microscopio de efecto tunel (STM). Se formula el concepto teórico de cristal fotónico.
- 1990's Síntesis de Nanotubos de Carbono. Primera observación de fluorescencia en silicio poroso. Superconductividad y ferromagnetismo en fullerenos.
- 1991 Yablonovitch fabrica el primer cristal fotónico tridimensional.
- 1996 En E.U., la *National Foundation of Science* lidera y establece, de la mano del gobierno, la primera iniciativa nacional para el desarrollo de la nanociencia y la nanotecnología. El presupuesto se ha ido incrementando año tras año.