



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

42
1993

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE
MALAQUITA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
F I S I C O
P R E S E N T A :
JAVIER PADILLA ROBLES



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

1993



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INTRODUCCIÓN.....	1
CAP. I.- PROPIEDADES FISICO-QUÍMICAS DE LA MALAQUITA NATURAL Y ARTIFICIAL.....	6
CAP.II.- SÍNTESIS QUÍMICA DE MALAQUITA.....	12
CAP.III.- CARACTERIZACIÓN DE MALAQUITA	
1.- MICROSCOPIA ÓPTICA.....	17
2.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	19
3.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.....	23
4.- RAYOS-X.....	26
5.- D.T.A.....	39
6.- F.T.I.R.....	42
7.- ESPECTROSCOPIA UV-VIS.....	44
8.- TECNICAS EXPERIMENTALES.....	46
9.- RESULTADOS.....	52
CAP IV.- DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES.....	72
BIBLIOGRAFÍA.....	76

INTRODUCCION

En la medida en que se comprendan las relaciones entre la estructura y las propiedades de la materia, se podrán desarrollar nuevos materiales. Al manipular la estructura molecular, se ha creado una gran variedad de polímeros; controlando la microestructura, se han desarrollado muchas aleaciones metálicas y muchos cerámicos inovadores. Es de esta forma como se ha creado una gran cantidad de materiales con características muy especiales y que además de representar por si solos un avance para la ciencia, ayudan en el desarrollo de la tecnología de materiales.

Una de los fines de la Ciencia y Tecnología es la de producir nuevos y útiles materiales para el máximo aprovechamiento y eficiencia de los mismos en cuanto a costo, energía y tiempo. Por tanto es indispensable el análisis de la estructura y comportamiento de los materiales.

Para la producción de un nuevo material que presente las propiedades y forma adecuadas, durante un largo periodo de vida útil, se requieren conocer la estructura del material original y su procesamiento, pues existe una estrecha interrelación entre las tres características mencionadas, a saber : estructura, procesamiento y propiedades finales.

A nivel atómico, los materiales sólidos son determinados en su comportamiento y microestructura por el arreglo o disposición de sus átomos constituyentes. Por ejemplo, en los metales, cierto ordenamiento dan al material una gran ductibilidad, mientras que en otro material le puede proveer de gran resistencia. Otro ejemplo es el del comportamiento heterogéneo de algunos polímeros (hule, polietileno, resinas epóxicas) que es causado por variaciones en el arreglo atómico o molecular.

Sin considerar las imperfecciones de algunos materiales, éstos se pueden clasificar en tres :

Desordenados.-Es una distribución aleatoria de los átomos y en general lo presentan algunos gases y líquidos.

Parcialmente ordenados (de corto alcance). Este tipo de ordenamiento se presenta cuando el arreglo sólo se hace presente en un área de átomos circunvecinos. La mayoría de los polímeros presenta ordenamientos de corto alcance similares.

Con ordenamiento de largo alcance. En los metales, en muchos materiales cerámicos y en algunos polímeros, los átomos presentan ordenamiento de largo alcance, es decir, el arreglo atómico específico se distribuye a lo largo de todo el material.

Los átomos forman un patrón reticular repetitivo. La red o retícula es un conjunto de puntos llamados puntos reticulares (o nodos), los cuales siguen un patrón regular, de manera que las inmediaciones de cada punto en la red son idénticas. Uno o mas átomos se asocian en cada punto. Por tanto, cada átomo presenta un ordenamiento de corto alcance, ya que las inmediaciones de cada punto son idénticas así como un ordenamiento de largo alcance, dado que la red se distribuye uniformemente en todo el material.

La configuración reticular difiere de un material a otro en dimensión y forma, dependiendo del tamaño de los átomos y del tipo del enlace interatómico. La estructura cristalina de un material se refiere al tamaño, forma y ordenamiento atómico dentro de la red.

La estructura del átomo se basa en la celda unitaria , que es la menor subdivisión de una red, la cual contiene las características de toda la celda. Una red es construida por la unión de celdas unitarias idénticas.

Parámetros de red. Los parámetros que describen el tamaño y forma de la celda unitaria, son las dimensiones de sus lados y los ángulos que forman entre sí (Fig. 1) Dependiendo de la complejidad de la celda, se necesitan cierto número de parámetros de red.

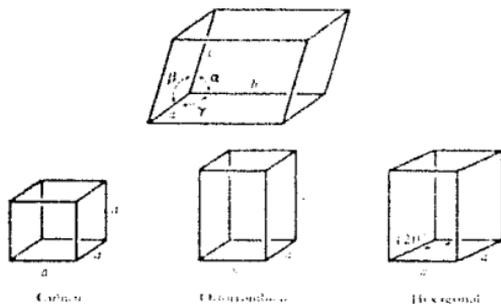


Fig. 1 DEFINICION DE PARAMETROS DE RED

En la tabla 1 se muestra la tabla que resume las características de los siete sistemas cristalinos

ESTRUCTURA	EJES	ANGULOS ENTRE LOS EJES
Cúbica	$a_1=a_2=a_3$	Todos los ángulos son de 90°
Tetragonal	$a_1=a_2 \neq c$	Todos los ángulos son de 90°
Ortorrónica	$a \neq b \neq c$	Todos los ángulos son de 90°
Hexagonal	$a_1=a_2 \neq c$	Dos ángulos de 90° , uno de 120°

Romboédrica	$a_1=a_2=a_3$	Todos los ángulos son iguales y diferentes de 90°
Monoclínica	$a \neq b \neq c$	Dos ángulos de 90° , Un ángulo diferente de 90°
Triclínica	$a \neq b \neq c$	Todos los ángulos distintos entre sí y diferentes de 90°

Tabla 1. LOS SIETE SISTEMAS CRISTALINOS

MOTIVACION.- La idea de la realización de este trabajo surgió de la necesidad de obtener óxido de cobre de grano pequeño necesario para la fabricación un un cemento polimérico del sistema APA-MO, consistente en la unión de ácido poliacrílico (APA) y un óxido de un metal (en nuestro caso el óxido de cobre). El tamaño del grano del óxido de cobre comercial es tan grande que provoca que no se lleve a cabo una reacción total del CuO con el APA, lo que conlleva a una mezcla incompleta.

Una forma de obtener óxido de cobre es mediante la pirolización del mineral llamado malaquita debido a que este compuesto es un carbonato de cobre. Por tanto, se requiere la obtención de malaquita sintética con características conocidas y muy similares a las de la malaquita natural para después, pirolizar el mineral y obtener CuO .

En el presente trabajo, se realiza la síntesis y caracterización de la malaquita; En el primer capítulo se mencionan las principales propiedades físico-químicas de la malaquita natural. En el capítulo II se describe la forma de sintetizar la Malaquita. El capítulo tercero se presenta la caracterización del material, la cual se realizó por medio de las siguientes técnicas : la Microscopía Óptica, Microscopía

Electrónica de Transmisión y Microscopía Electrónica de Barrido, además de caracterización mediante incidencia de Rayos-X, Espectroscopía en el intervalo Ultravioleta-Visible (UV-VIS) para uno de los componentes y Radiación Infrarroja con Transformada de Fourier. Mas adelante se mencionan las técnicas de preparación de muestras para las diversas caracterizaciones. Finalmente, se analizan y discuten los resultados en el capítulo IV.

CAP. I.- PROPIEDADES FISICO-QUÍMICAS DE LA MALAQUITA NATURAL Y ARTIFICIAL.

NOMBRE.- De *μαλαχη*, *mallovs*, en alusión al color.

COLOR Y COLOR DE LA RAYA.- El color del material sólo raras veces es un dato característico que sirva para clasificarlos, como el azul de la azurita, el verde de malaquita, amarillo del azufre y el rojo del cinabrio. La mayoría de los minerales presentan diversas tonalidades. Las tonalidades pueden además variar por efectos de calentamiento o radiación ultravioleta. Más importante que el color en la determinación del material es el llamado color de la raya o simplemente raya. Se obtiene la raya frotando con una esquina de la muestra sobre un trozo de porcelana sin vidriar. La raya corresponde al color típico del material, presenta siempre el mismo color y es independiente del color que presente el material.

DUREZA.- Este término en los materiales significa dureza de rayado, es decir la resistencia que presenta un material a ser rayado por un material. A propuesta del mineralogista vienés Friedrich Mohs (1773-1839), los minerales se agrupan en una escala de diez grados y que a continuación se presenta :

1 Talco	4 Fluorita	7 Cuarzo	10 Diamante
2 Yeso	5 Apatito	8 Topacio	
3 Calcita	6 Feldespato	9 Corindón	

TENACIDAD.- La tenacidad nos indica cómo se comporta un material al ser rayado y doblado. Como en el caso de la dureza, para determinar la tenacidad del material se raya con una aguja de acero. Si el polvo de la raya salta en todas direcciones decimos que el material es *frágil*. Un material es *blando* cuando el polvo no salta por el aire sino que permanece depositado a un lado de la raya. En los materiales *sectiles*, la aguja penetra y deja una huella sin dejar polvo.

DENSIDAD.- Es el peso del material en relación al peso del mismo volumen de agua (g/cm^3). El peso específico de las rocas y minerales varía entre 1 y 20. Los que se hallan por debajo de 2 se consideran *ligeros*, de 2 a 4 *normales* y los que sobrepasan 4 se consideran *pesados*.

BRILLO Y TRANSPARENCIA.- El brillo de un mineral se debe a la luz reflejada en su superficie. El brillo puede ser *vítreo*, *resinoso*, *sedoso*, *nacarado* *adamantinado*, *graso* y *metálico*. Muchos minerales son mates y no presentan brillo.

EXFOLIACION Y FRACTURA.- La *exfoliación* es la descripción de la forma de los fragmentos que se obtienen al romper un mineral. El mineral puede mostrar superficies de *exfoliación* planas, lisas o romperse en cuerpos regulares, geométricos. Y los grados son de *muy perfecta*, *perfecta* o *imperfecta*. Para la clasificación es importante en algunos casos también el ángulo en que se cortan las superficies de *exfoliación* (*ángulos de exfoliación*).

Por *fractura* entendemos la forma de superficies de separación que no son superficies de *exfoliación*. La *fractura* puede ser *concoidea*, *astillosa*, *fibrosa*, *lisa* o *granuda*.

Al observar algunos cristales como el cuarzo, llama poderosamente la atención sus superficies externas lisas, completamente planas. Al comparar distintos cristales de un mismo mineral se comprueba que, independientemente de su tamaño, los ángulos entre dos caras equivalentes son siempre iguales. Pero en cambio estos ángulos no son siempre iguales si se trata de minerales de distinto tipo.

Además, todos los cristales son más o menos simétricos. El eje sobre el que se realiza una rotación recibe el nombre de *simetría* o *rotación*. El ángulo de *rotación* es binario si después de un giro de 180° el cristal presenta el mismo aspecto que antes del mismo. El ángulo de *rotación* puede ser también ternario

(120°), cuaternario (90°), senario (60°). Además de estos ejes de rotación existe otros elementos de simetría : plano de simetría y centro de simetría.

Todos estos elementos de simetría pueden aparecer juntos o aislados en los cristales. En conjunto existen 32 posibles combinaciones de los elementos de simetría. Estas combinaciones corresponden a 32 clases cristalinas en las que pueden clasificarse todos los cristales. Las clases cristalinas son reunidas en siete grupos , los siete sistemas cristalinos. Los cristales de cada sistema tienen el mismo tipo de ejes como sistema de coordenadas. En la figura 2 se observan las características de los siete sistemas cristalinos.

A continuación se resumen las principales propiedades de la malaquita :

MALAQUITA.^{1,2} $\text{CuCO}_3\text{Cu(OH)}_2$ (carbonato de cobre), P.e. = 3.9 - 4
Dureza : 4. Densidad : 3.5-4.0. Raya : verde
Color : verde esmeralda a negro verdoso
Brillo : vítreo, en agregados brillo sedoso, también mate.
Exfoliación : buena. Fractura concooidal.
Tenacidad : frágil
Forma cristalina : monoclinica

Raya verde claro, fractura astillosa, concoidea, exfoliación perfecta, sensible al calor y a los ácidos. Se halla en los yacimientos de cobre. Cristales monoclinicos, agregados finamente aciculares, en nódulos formando capas concéntricas. Localidades : España, Urales, Congo, Rhodesia, EE.UU., Australia, Chile. Se utiliza para objetos de adorno.

En este carbonato básico del cobre, el agua es perdida a 315°K, menor que en la azurita, desprendiendo tenorita.

ANALISIS

	1	2	3	4	5
CuO	71.95	71.84	71.31	71.99	72.03
ZnO			0.45		
CO ₂	19.90	19.95	19.87	19.68	20.04
H ₂ O	8.15	8.21	8.36	8.22	8.09
Rem.			0.04	0.09	

Total	100.00	100.00	100.03	99.98	100.16
G.	4.10			4.07	

1 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO})_3$. 2 Chessy, Francia 3 Chessy, Francia Rem. es Fe_2O_3 con PbO insol. en trazas. 4 Eiserfeld, Alemania Rem. es FeO. 5 Río Marina, Elba.

PRUEBAS. C.T. oscuridad y residuos de agua. B.B. se tunde a 2. Fácilmente diluible y soluble en ácidos. Muy ligeramente soluble en agua que contenga CO₂.

LOCALIZACION. La malaquita es una ganga (mineral adjunto y de bajo valor) menor de cobre, encontrándose como un mineral secundario en las zonas superiores oxidadas de los depósitos de cobre. Se encuentra característicamente con azurita, pero es más abundante y esparcida que aquellas especies. Se asocia también con cuprita, tenorita, limonita, calcita y, menos común. atacamita, brochantita y otros cobres secundarios grafito o minerales de zinc.

VARIACIONES.- Frecuentemente observado como pseudomorfismo de azurita. También como pseudomorfismo del cobre, y menos comunmente de atacamita, brochantita. La malaquita es raramente encontrada alterada a azurita o cuprita.

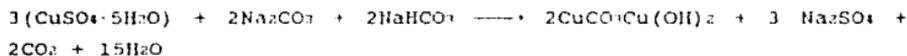
ARTIFICIALMENTE. Precipitados de un grano verde muy fino de carbonatos de cobre hidratado han sido obtenidos por la acción de alkali carbonatos en soluciones de sales cúpricas, mediante el calentamiento de sales solubles cúpricas en contacto con calcita en tubos sellados a 150°- 225°, por el cual pasa CO₂ en suspensión con hidróxido cúprico, y de otras formas. Los cristales se form mediante el calentamiento de precipitados de agua y nitrato de amonio, o urea, en tubos sellados a 140°C; también permitiendo una solución de carbonato cúprico básico en ácido carbónico para mantener a temperatura ordinaria durante algún tiempo, y por acción de solución sulfato cúprica diluida saturada con CO₂ sobre mármol. También formado en un ánodo de cobre por electrólisis de carbonatos solubles. Las lonjas que se precipitan semejantemente a las lonjas de malaquita natural pueden ser preparadas por difusión de sales de cobre dentro de silica gel conteniendo un carbonato disuelto.

Uno de los reactivos usados en el presente trabajo para obtener la malaquita es el Sulfato de cobre pentahidratado

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de la marca J.T. BAKER con peso molecular 249.686. El Sulfato de cobre pentahidratado se deshidrata a 150° . A 650° se descompone en CuO y SO_3 .

Sales básicas del cobre II.- Todas las sales del cobre II en solución poseen una reacción fuertemente ácida como consecuencia de que son fuertemente hidrolizables por la circunstancia de que el $\text{Cu}(\text{OH})_2$ es una base débil. Basta hervir una solución de sulfato de cobre II para que la hidrólisis progrese y, si se agrega a esta solución un poco de precipitado de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y continúa la digestión, se obtiene el sulfato básico de cobre II al que le corresponde la fórmula $2\text{Cu}_2\text{SO}_4$.

Cuando la sal básica de cobre que se desea obtener es un carbonato, la precipitación se lleva a cabo con un carbonato alcalino, con lo que se precipitan, a la vez, carbonato e hidróxido cúpricos; y al hervir se obtiene el carbonato básico. Si la solución del carbonato alcalino usada como precipitante contiene hidrógenocarbonato de sodio, la reacción se produce muy fácilmente, como es el caso de la malaquita :



que se encuentra como mineral en la naturaleza y es de color verde.

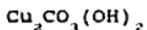
La azurita se puede obtener de la misma manera, operando en un recipiente cerrado y agregando pequeñas cantidades de sulfato de cobre II, cuando comienza a formarse el precipitado verde de malaquita.

Tanto la malaquita como la azurita obtenidas de esta manera son solubles en exceso de álcali concentrado; esta solubilidad es debida a la formación de complejos como consecuencia de la facilidad con que se hidrolizan las sales de cobre en solución acuosa.

CAPITULO II

SINTESIS QUIMICA DE LA MALAQUITA

La fórmula química de la malaquita es la siguiente :⁴



y la de los sustancias reaccionantes para su formación son :⁵

- | | |
|------------------------------------|--|
| a) Sulfato de cobre pentahidratado | $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ |
| b) Carbonato de sodio | Na_2CO_3 |
| c) Hidróxido de Sodio (Sosa) | NaOH |

La ecuación balanceada de la reacción es establecida por :



El procedimiento de preparación para tener las concentraciones siguientes

$$\text{Cu}^{2+} = 0.05 \text{ moles}$$

$$\text{OH}^- = 0.077 \text{ moles}$$

$$\text{CO}_3^{--} = 0.025 \text{ moles}$$

es preparar las soluciones con las proporciones que a continuación aparecen :

- 249.54 g. de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ en 1000 ml. de agua destilada, esto es, se obtiene una concentración 1 MOLAR (1M.)
- 53 g. de Na_2CO_3 en 1000 ml. de agua destilada, y se obtiene una concentración 0.5 M

- | | |
|------------------------------|--|
| c) Disolución de NaOH al 50% | } 100 g. de H_2O
100 g. de NaOH
aforar a 200 ml. |
| | |
| | |

entonces, la concentración obtenida es 12.5 M

Después se pueden tomar las siguientes concentraciones para efectuar la mezcla :

α) 50 ml. de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	1.0 M.	
β) 50 ml. de Na_2CO_3	0.5 M.	
γ) 4.4 ml. de NaOH	12.5 M.	(diluir hasta 50 ml. y así, obtenemos 2.5 M)

Añadir β y γ en rápidamente sobre α , este proceso se debe llevar a cabo con agitación de la mezcla, para lo cual se usa un agitador magnético.

La solución del sulfato de cobre en agua se presenta de color azul marino y es un líquido transparente, las otras dos soluciones son unos líquidos transparentes; Al hacerse la mezcla, conforme se adicionan las soluciones β y γ en α , ésta última empieza a cambiar a color azul cielo y resulta ser una sustancia mas viscosa.

El proceso de mezclado solo lleva unos cuantos segundos (≈ 10) y se deja agitando aproximadamente por 60 s. más.

Al término del proceso de mezcla, se obtiene la sustancia descrita anteriormente, la cual se pone a deshidratar primero, mediante un cono de papel filtro y luego a temperatura ambiente. Después de 96 Hrs. (aprox.) la sustancia es un material compacto pero susceptible a ser desintegrado en terrones.

El proceso de síntesis se observa en el diagrama esquemático de la Fig. 3.

El agitador magnético y demás material que se utilizó en este trabajo, se muestran en la fotografía de la Fig. 4

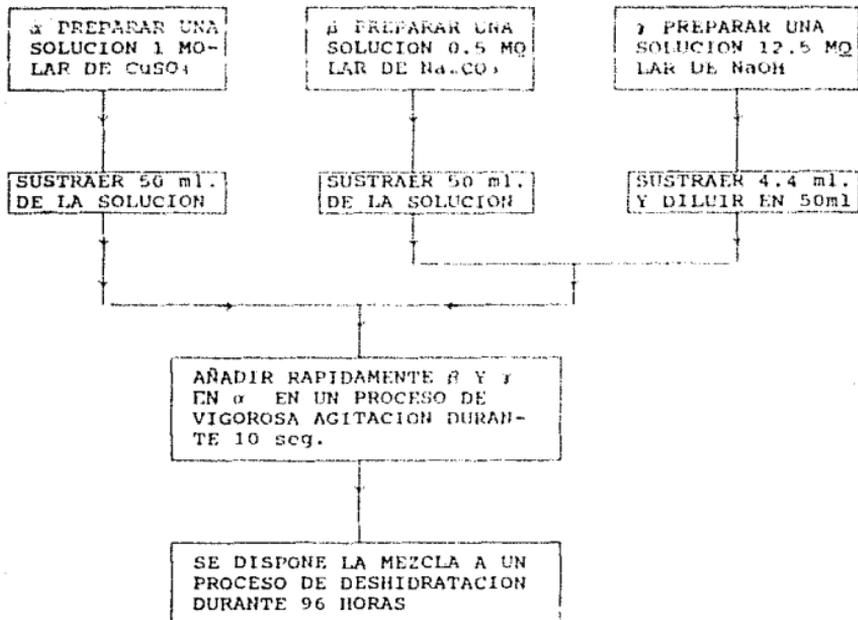


Fig. 3 DIAGRAMA ESQUEMATICO DE LA SINTESIS DE MALAQUITA

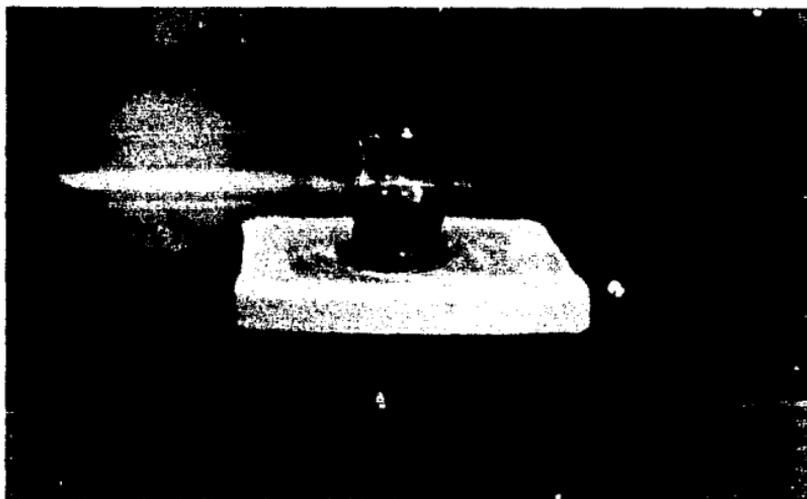


Fig 4 FOTOGRAFIA MUESTRA EL AGITADOR MAGNETICO Y DEMAS MATERIAL USADO.

Antes del análisis⁶ de la muestra mediante difracción de rayos X para su identificación y comparación con las tarjetas JCPDS del propio difractor, se hacen las siguientes pruebas para la "comprobación" de la muestra :

- 1) Se hace reaccionar un poco de muestra con ácido clorhídrico (HCl) y ésta efervesce⁶, lo cuál indica que no se trata de un producto que es muy parecido a la malaquita como lo es la azurita $[\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$ y que por supuesto, no efervesce con el ácido clorhídrico.

- 2) Se toman 4 g. de malaquita y se mete a un horno a una temperatura de 100°C durante una hora, obteniéndose 2.947 g. de CuO (cuyo análisis en el difractor de rayos X se observa en la figura 19). Esto indica que la pérdida entre la malaquita y el óxido de cobre fué de 26% y en teoría, se sabe que la pérdida en malaquita pura sería de 28% como se muestra a continuación :

De la fórmula de la malaquita : $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ y de los pesos atómicos⁷ de cada elemento

- a) Cu = 63.54
- b) C = 12.011
- c) O = 15.99
- d) H = 1.0079

* Este análisis se hace para su identificación y comparación con las tarjetas del catálogo Powder Diffraction File publicado por el Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) almacenadas en el equipo de cómputo del propio difractor.

Se obtiene que en el proceso de calentamiento de la malaquita, se pierde un 28% en agua y bióxido de carbono para transformarse en óxido de cobre. Los cálculos se muestran a continuación :



En el miembro de la izquierda, se tiene la siguiente suma de pesos atómicos

$$2(63.54) + 12.011 + 3(15.999) + 2(1.0079) + 2(15.999) = 221.1018$$

Y en el primer término del miembro de la derecha :

$$2(63.54 + 15.999) = 159.078$$

Entonces, la pérdida es de :

$$\frac{221.1018 - 159.078}{221.1018} \times 100 = 28.05 \%$$

CAPITULO III

CARACTERIZACION DE LA MALAQUITA INTRODUCCION A LA MICROSCOPIA ELECTRONICA

El microscopio electrónico es una herramienta muy útil en la caracterización de materiales, pues ofrece la oportunidad de observar diversas características de estos, mediante la amplificación de la imagen de los materiales, que con el mejor microscopio óptico no llega a ser mayor que X 1000. En cambio con un microscopio electrónico de alta resolución, podemos tener una amplificación de hasta X 1,000,000.

La imposibilidad de aumentar el poder de resolución en los microscopios ópticos (como máximo la mitad de la longitud de onda de la luz $\approx 2000 \text{ \AA}$) hizo pensar en la posibilidad de usar los rayos X, que son ondas electromagnéticas de onda más corta que la de la luz. Sin embargo se encontró que se presentaba el problema de que el índice de refracción de todas las sustancias es muy cercano a 1 y, por tanto, es imposible la construcción de una lente para esta radiación. Las ideas nuevas, los descubrimientos y las hipótesis derivadas de los estudios que sobre haces electrónicos se tenían, contribuyeron a que, en 1926, H Busch publicara un artículo en el que mostraba que un campo eléctrico o magnético con simetría axial era capaz de actuar como una lente para los electrones u otras partículas cargadas; comenzaba de esta manera el desarrollo de una nueva técnica de estudio, que es la microscopía electrónica. El poder de resolución fué en aumento llegando a ser de 24 \AA en 1940 , y de 10 \AA en 1945, alrededor del año 40 se construyeron los microscopios de alta resolución; entonces los problemas pasaron a ser de preparación y manipulación de muestras, tales como construcción de membranas de soporte, aumento del contraste con sombreado y tinte, cortes ultrafinos, etc.

Las señales que se obtienen al interactuar los haces electrónicos con la muestra son : electrones retrodispersados, electrones secundarios, electrones absorbidos, electrones Auger, electrones transmitidos, electrones difractados y rayos X característicos. Los primeros dos tipos de electrones proporcionan información sobre la conformación de la superficie, es decir, dan imágenes topológicas de la muestra. Los electrones transmitidos y los difractados dan una información de la estructura atómica de la muestra, pues estos electrones dependen de esta última. Finalmente, los electrones Auger y los rayos X dependen de la composición química de la muestra; por tanto pueden proporcionar información química del objeto en estudio. En consecuencia, se pueden formar las imágenes mediante dos procedimientos : Uno de ellos, consistente en enfocar el haz sobre un área muy reducida (hasta de 100 \AA) de la muestra y barrer la superficie de la misma, moviendo el haz e ir detectando la intensidad promedio de los electrones retrodispersados o de los electrones secundarios. La segunda forma es posible mediante la iluminación de una área relativamente grande (10 micras) con un haz fijo y adaptar un sistema electrónico-óptico para la imagen con electrones transmitidos y difractados; En la figura 5 se muestra un diagrama de las reacciones e interacciones de un haz electrónico que inciden en un sólido.

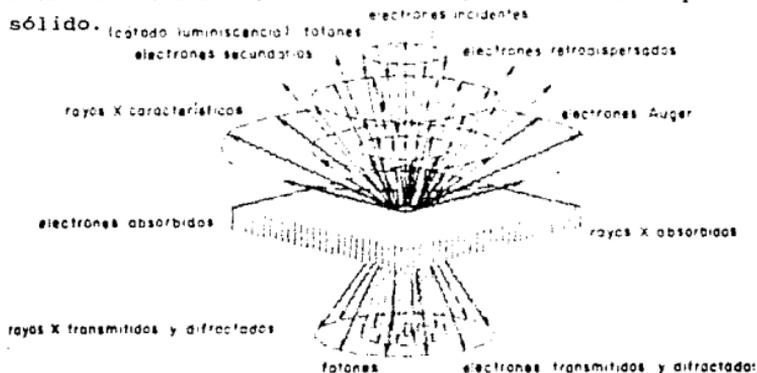


Fig. 5 REACCIONES E INTERACCIONES DE ELECTRONES
INCIDENTES EN UN SÓLIDO

MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO
SCANNING ELECTRON MICROSCOPY

Primeramente se verá la comparación entre los microscopios electrónico y el óptico.

	MAXIMO AUMENTO (diámetros)	RESOLUCION (Å)	PROFUNDIDAD DE CAMPO (Å)
Microscopio Optico (MO)	hasta 1,200	de 2,000 a 3,000	Sólo enfoca un plano
Microscopio Electrónico de Transmisión (MET)	1,000,000	de 2 a 5	de 300 a 700
Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)	de 15 a 50,000	de 100 a 200	no hay límite

En resumen, las ventajas del MEB son las siguientes :

- a) Gran profundidad de campo y consecuentemente una imagen tridimensional
- b) Posibilidad de visualizar muestras de gran tamaño
- c) Una gran gama de aumento
- d) Facilidad de cambiar el aumento sin necesidad de enfocar nuevamente

Los principales modos de formar imagen en el MEB son por :

- 1) emisión
- 2) absorción

- 3) reflexión
- 4) transmisión
- 5) cátodoluminiscencia
- 6) rayos x
- 7) conductividad inducida por haz de luz

Se puede considerar a grandes rasgos al MEB como un circuito cerrado de TV donde el objeto a observar es iluminado por una mancha de electrones en constante movimiento, los cuáles son emitidos cuando se calienta un filamento de tungsteno (cátodo) situado dentro del cañón electrónico de la parte superior del microscopio (ver Fig. 6).

Generalmente, el cátodo se mantiene generalmente a un voltaje de 50,000 V. con respecto al potencial de tierra del ánodo. Por tanto, el cañón electrónico es la fuente donde se producen los electrones.

Abajo del cañón se encuentran tres lentes electromagnéticas condensadoras, las cuáles tienen como función la aceleración y el enfoque de los electrones. Además, como su nombre lo indica, sirven para concentrar al haz a medida que éste atraviesa las lentes hasta constituirlo en un haz explorador que se enfoca sobre la superficie del objeto por analizar. El haz así formado, puede tener un diámetro entre 10 y 50 nm. y es desviado mediante bobinas de barrido, que llevan al haz hacia el objeto en una trama cuadrada como en la TV. Este haz explorador de electrones está sincronizado con el tubo de rayos catódicos. El conjunto de bobinas de barrido se encuentra en el ánodo de la lente condensadora final, que es la lente más baja y recibe el nombre de objetivo. Las lentes están dotadas de tres aberturas intercambiables. La cámara de la muestra está situada en la base de la columna del microscopio en línea con el haz de electrones. La abertura final limita la divergencia del haz de electrones en la superficie del objeto.

El vacío de la columna puede mantenerse mientras se cambian las muestras y se sustituye el filamento (fuente de electrones). Para que el instrumento funcione, se debe hacer un vacío tanto en la columna como en la cámara de la muestra (inferior a 10^{-4} torr).

Cuando el haz de electrones pasa por encima de la superficie del objeto o la barra, la interacción de los electrones con la materia (objeto) da como resultado la producción de algunos tipos de electrones, así como de catodoluminiscencia y rayos X. Es debido a esto que se pueden disponer de diversas formas la representación de la imagen en el MEB.

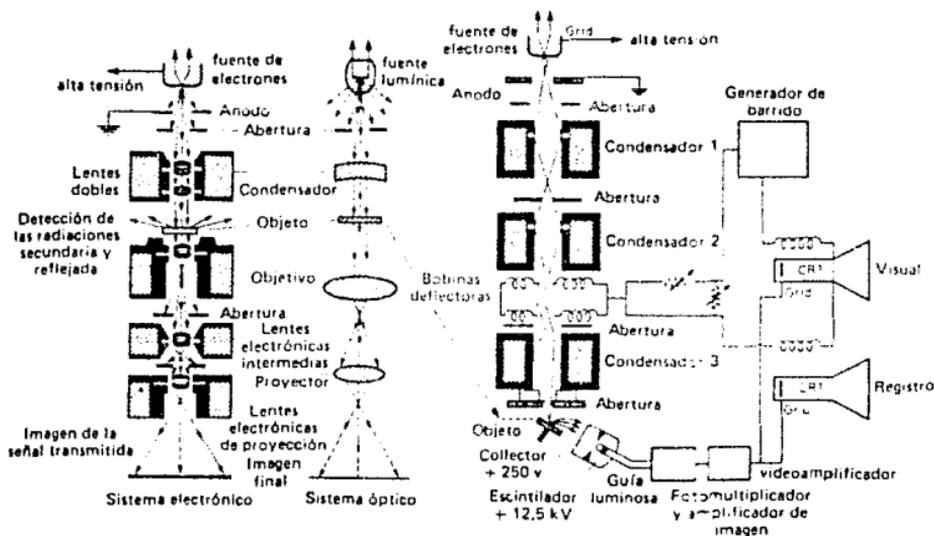


Fig. 6 DIAGRAMA QUE MUESTRA LOS DETALLES DE UN MEB

POR EMISION

Quando los electrones de alta energía del haz explorador chocan con el objeto, se desprenden electrones secundarios de baja energía, de manera que con ellos se forma una señal. Estos electrones proporcionan tres tipos de información : detalles topográficos, patrones superpuestos de orientación cristalográfica y contraste de la tensión superpuesta.

El número de electrones secundarios que se producen depende de la topografía de la superficie del cuerpo, así como de la composición del mismo. Generalmente, resulta necesario evaporar sobre el cuerpo un metal de número atómico alto (frecuentemente una aleación de oro y paladio) en particular de los que no son buenos conductores o emiten pocos electrones secundarios. De estos, los que emite el objeto, pasan al colector (carga +) que los acelera y hace que choquen con el escintilador (también con carga positiva pero mas baja). Aquí es donde se producen fotones los cuales atraviesan un fotomultiplicador que se encarga de producir un gran número (de 100,000 a 50,000,000) adicional de electrones. Aquellos electrones (CRT) que abandonan al fotomultiplicador pasan a los tubos de rayos catódicos de imagen y registro , estos electrones son los que forman la imagen sobre la pantalla, similar a la de TV.

POR REFLEXION

Con este método se recogen electrones de retrodispersión, de mayor energía que los secundarios. Ya que tienen su origen en las profundidades de hasta varias micras en la superficie del objeto, con estas imágenes de retrodispersión se obtiene un poder de resolución menor que las secundarias. Estos electrones recogidos son empleados para obtener información acerca del tipo de átomos del objeto en estudio.

EL MICROSCOPIO ELECTRONICO

COMPONENTES DEL MICROSCOPIO ELECTRONICO DE TRANSMISION

El esquema del microscopio electrónico de transmisión es
mostrado en la Fig. 7.

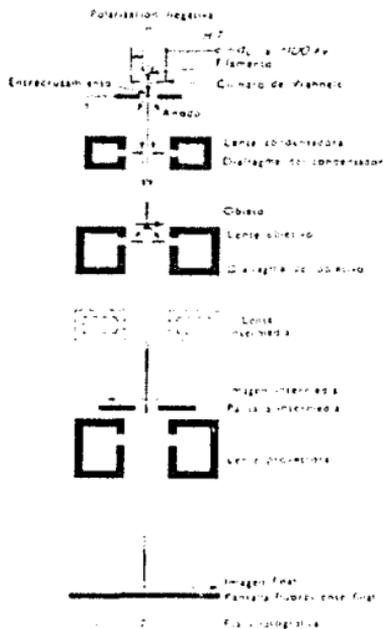


Fig. 7 ESQUEMA DEL MET

El Microscopio Electronico de Transmisi3n est1 constituido por una columna, que puede ser dividida en dos sistemas: el cañ3n de electrones y las lentes electromagn3ticas (ver Fig 7)

CAÑON DE ELECTRONES.

El cañ3n de electrones es la fuente de electrones de alta energ1a; se compone de un filamento de Tungsteno o Wolframio con un di1metro aproximado a 50 μm .

El filamento se calienta a 2700⁰k por una resistencia el3ctrica y los electrones son emitidos por emisi3n termi3nica atraves de los electrones, estos golpean a la pel1cula delgada de la muestra sufriendo algunas interacciones; una de estas interacciones es la difracci3n por la serie peri3dica de planos at3micos en la muestra, finalmente se produce el contraste que permite observar los detalles de la estructura de la muestra; los electrones que no son difractados por la muestra son los electrones transmitidos.

El cilindro de control que rodea al filamento se mantiene a un potencial negativo con respecto al filamento, provocando un campo el3ctrico alrededor de un pequeñ3 orificio de salida del cilindro, actuando 3sta como una lente electrost1tica, que produce una concentraci3n de electrones en un punto abajo del control Wehnelt y de di1metro menor que el del filamento. Abajo del punto de concentraci3n de los electrones se encuentra el 1nodo, a un potencial positivo, que acelera a 3stos atraves de un orificio.

LENTES ELECTROMAGNETICAS

Despu3s del 1nodo acelerador se encuentran las lentes condensadoras, que son las encargadas de enfocar al haz de electrones divergentes sobre la muestra, junto con la apertura de

la misma, produciendo la iluminación desviada sobre la muestra. El sistema de lentes incluye las lentes condensadoras y el medio superior de las lentes objetivos; el sistema de imagen incluye lentes intermedias, el medio inferior de los objetivos, lentes de aumento y la lente de proyección, estas lentes actúan en serie para obtener una imagen aumentada, que se observa en la pantalla fluorescente; la resolución teórica en una imagen del MET se aproxima a la longitud de onda del haz incidente, aunque en realidad esta resolución no se alcanza totalmente, debido a los defectos de las lentes; los límites de resolución entre línea y línea en un MET son aproximadamente de 0.15 nm.

El microscopio electrónico de transmisión opera con voltajes de alrededor de 100 KV, 120 KV o 200 KV; y es capaz de presentar una imagen simple y la generación de patrones de difracción en áreas seleccionadas de la muestra. Las imágenes formadas usando solamente los electrones transmitidos son conocidas como imágenes de campo claro; las imágenes usando haces difractados son llamadas imágenes de campo oscuro.

El cañón y las lentes condensadoras están provistas de bobinas de alineamiento magnético para ajustar la posición e inclinación del haz de electrones, así como para corregir el astigmatismo derivado de los defectos de las lentes. Inmediatamente después se coloca la muestra en un hueco especial dentro del microscopio, que es evacuado a alto vacío, y tiene los arreglos necesarios para producir movimientos e inclinación de las muestras, así que se pueden estudiar áreas diferentes pueden ser estudiadas en orientaciones controladas con respecto al eje del microscopio. Si la muestra es cristalina además del haz primario, la máxima interferencia se forma atrás de la misma como resultado de la difracción de Bragg. Al atravesar la muestra los electrones se difractarán, pudiéndose operar el microscopio de modo que se produzcan un patrón de difracción o una imagen del área iluminada por los electrones. El haz transmitido, así como los difractados se reunirán en distintos puntos sobre el plano focal atrás de la

lente objetiva , formándose un patrón de difracción, mas adelante se concentran todos los haces que provienen de un punto creándose una imagen real .

Para examinar las imágenes obtenidas se coloca una cámara fotográfica debajo de la pantalla fluorescente, la cuál se levanta cuando se quiere tomar una placa fotográfica de la imagen. Como los electrones viajan dentro de la columna del microscopio, éste debe estar libre de contaminantes, incluyendo al aire ya, que los electrones pueden ionizarlo, además de que los electrones tienen poca penetración en el aire y de que el filamento se quemaría más rápidamente en presencia del oxígeno, por lo que la columna se encuentra a un vacío de 10^{-6} mm de Hg.

RAYOS X Y EL DIFRACTOMETRO

Los rayos X fueron producidos sin ser advertidos a mediados del siglo XIX por numerosos investigadores que experimentaban con descargas eléctricas através de gases. No fué sino hasta 1895 cuando, un físico alemán llamado Wilhelm Konrad Röntgen notó que algunos de los cristales de platinocianuro de bario mostraban fluorescencia al funcionar un tubo de descarga. Los cristales se encontraban a 3 m. del tubo y por tanto fuera del alcance de los rayos catódicos. Creyendo Röntgen que esto se debía a algún tipo de luz que emanaba del tubo, envolvió éste con papel negro; sin embargo, la fluorescencia en los cristales aún se presentaba. De esta manera, Röntgen había descubierto un nuevo tipo de radiación que evidentemente adquiriría importancia debido a las interesantes propiedades que encontraron :

- 1) Se propaga en línea recta
- 2) No sufre reflexión ni refracción (aparentemente)
- 3) Impresiona la emulsión sensible de placas fotográficas
- 4) Ioniza al aire
- 5) Es capáz de atravesar materiales opacos a la luz

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas de longitud de onda corta, en el espectro electromagnético se encuentran en el intervalo de 0.15 - 75 Angstroms Å. entre los rayos gamma y los rayos ultravioleta (ver Fig. 8). Sin embargo, en difracción sólo se usa un intervalo 0.5 - 2.5 Å

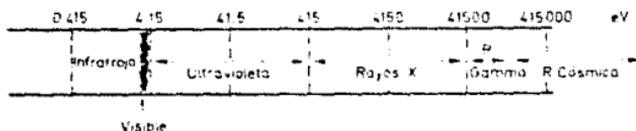


Fig 8 PARTE DEL ESPECTRO ELECTROMAGNETICO DONDE SE LOCALIZAN LOS RAYOS X.

GENERACION DE LOS RAYOS X

Los rayos X son producidos cuando una partícula cargada, con suficiente energía cinética, es rápidamente desacelerada. Estas partículas cargadas son generalmente los electrones; los rayos X se presentan en el momento en que las partículas golpean al material en estudio, entonces hay radiaciones en todas direcciones

Los rayos X se generan mediante transiciones en las que intervienen los electrones mas cercanos al núcleo. Si un haz de rayos X incide sobre un metal, se producen interacciones que provocan que los electrones de los átomos del metal emitan radiación electromagnética de la misma longitud de onda que el haz incidente, lo que produce un efecto de difracción. Para producir los rayos X se necesita un tubo el cual puede ser de dos tipos :

- a) Tubos de köntgen o a gas
- b) Tubos de filamento o de Coolidge

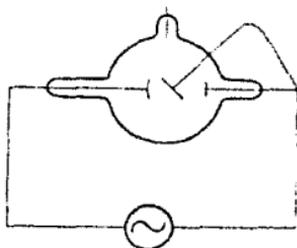


Fig 9 TUBO DE GAS

Los primeros son tubos tipo Crooker (Fig. 9), y lo conforman una ampolla al vacío donde se encuentran el cátodo (cóncavo), el ánodo (frecuentemente en forma cilíndrica) y el anticátodo (muestra en estudio). Después de algún tiempo de uso, el tubo creaba un mejor vacío en su interior y era requerido un voltaje mayor para hacerlo funcionar, esto provocaba un haz de rayos X más energéticos. Para evitar lo anterior, se dejaban entrar una pequeña cantidad de aire a la ampolla.

Estos tubos son de construcción fácil y económica; además forman una haz de rayos X muy puro. Sin embargo, tienen el inconveniente de no permitir el control preciso de la intensidad del haz de rayos X.

Los tubos de filamento (Fig. 10) fueron inventados por Coolidge en 1913. su funcionamiento es muy similar al de los de gas, sólo que estos tubos tienen un filamento de wolframio como cátodo y éste se calienta al paso de una corriente de bajo voltaje. En estos tubos, la corriente catódica depende de la

temperatura del filamento (no del voltaje) y esto permite controlar fácilmente la intensidad del haz de rayos X. La desventaja de los tubos de filamento es que se tiene que hacer un vacío inferior a 10^{-5} mm de Hg. ya que con un vacío pobre, podría formarse un arco voltaico que los dañaría.

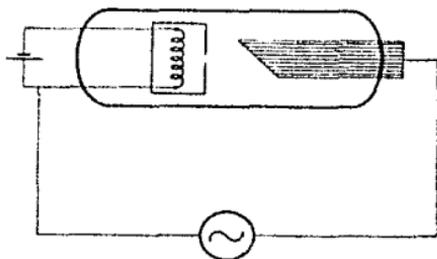


Fig. 10 TUBO DE FILAMENTO

El filamento normalmente está montado en un bloque metálico que actúa como cátodo (Fig. 11) que es un filamento de cobre (frecuentemente) con un alto potencial entre 30 KV a 50 KV y enfoca los electrones sobre el ánodo, el cuál es refrigerado mediante una corriente de agua fría que circula por su interior. Enfrente del cátodo se deposita sobre el cobre una capa del metal cuya radiación se quiere excitar.

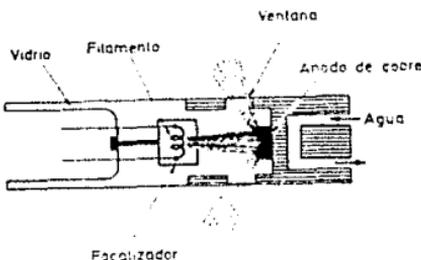


Fig. 11 TUBO DE FILAMENTO MOSTRANDO SUS ELEMENTOS

DIFRACCION Y METODOS

Se puede pensar en un cristal como un agrupamiento ordenado y periódico de átomos que presentan "caras planas", que al ser "bombardeadas" con un haz de rayos x, los átomos difunden al haz en forma simultánea. Es entonces cuando se presenta el fenómeno de difracción donde, mientras algunos frentes de onda se anulan con otros entre sí, otros se refuerzan en ciertas direcciones y forman un nuevo frente de onda. Estas direcciones dependen de la geometría de la red cristalina y la intensidad de los haces difractados. Esto es, que la determinación de la estructura cristalina puede hacerse mediante el estudio de la geometría e intensidad de la difracción.

Si se consideran que los planos de átomos pueden actuar como espejos al reflejar un haz de rayos X, dicha reflexión se produce a un ángulo θ dado por la ley de Bragg: $n\lambda = 2d\sin\theta$; donde n = el orden de reflexión (1,2,3,etc.), λ la longitud de los rayos X y d el espaciamento de los planos paralelos (hkl). (como se verá mas adelante)

W.H.Bragg e hijo hicieron un estudio de reflexión de rayos X sobre caras exafoliadas del CuNa usando radiación monocromática, del cuál observaron que :

- a) La reflexión de los rayos X se presentaba cuando estos incidían sobre sólidos cristalinos
- b) Los rayos X sólo se reflejaban en una mínima fracción, en comparación con la luz, y
- c) La reflexión tenía lugar únicamente a valores discretos de θ que dependían :
 - 1) De la λ de los rayos X utilizados
 - 2) Del tipo de cristal empleado
 - 3) De la orientación cristalográfica del cristal

En el estudio de este fenómeno no se presentaba la reflexión, sino que se trataba de difracción; sin embargo se siguió utilizando el primer término.

El fenómeno de reflexión tendría lugar sólo en la superficie. Y se puede observar (Fig. 12) que en este caso, la diferencia de trayectorias es nula para rayos que inciden en la superficie a cualquier ángulo.

En la Fig. 12 se puede observar que los triángulos $\triangle ACD$ y $\triangle ADB$ son iguales, la diferencia de trayectorias por los rayos 1-1' y 2-2' será :

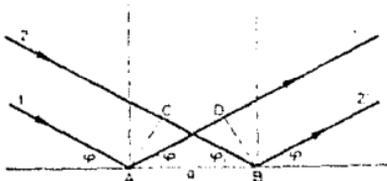
$$\delta = \overline{AC} - \overline{BD} = 0$$


Fig. 12 TRAYECTORIAS DE HACES QUE INCIDEN EN UN PLANO

Lo anterior nos conduce a pensar que para que ocurra el fenómeno, debe considerarse una difracción con la intervención de planos más internos del cristal. Evidentemente,

$$\delta = \overline{BA} + \overline{AC} \quad (\text{ver Fig. 13})$$

Los triángulos $\triangle CEA$ y $\triangle OCA$ son iguales, entonces:

$$\overline{BA} = d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta \quad y$$

$$\overline{AC} = d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta ;$$

d_{hkl} = distancia interplanar
 θ = ángulo de incidencia del haz

luego :

$$\delta = 2 d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta ,$$

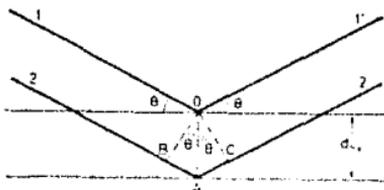


Fig. 13 TRAYECTORIAS DE HACES QUE INCIDEN EN DOS PLANOS PARALELOS

y para que haya refuerzo y los haces difractados 1'-2' sean detectados, la diferencia de trayectorias δ ha de ser 0 ó un múltiplo entero de λ , esto es :

$$\delta = n\lambda ,$$

donde λ es la longitud de onda del haz incidente

luego :

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta$$

Expresión conocida como ley de Bragg.

De la expresión de la ley de Bragg, tenemos que :

$$\text{sen } \theta = \frac{n \lambda}{2 d_{hkl}}$$

para $n = 0, 1, 2, 3 \dots n'$

Y siendo obvio que :

$$\frac{n \lambda}{2 d_{hkl}} \leq 1 ,$$

entonces se tiene una limitante del número de reflexiones que se pueden producir en un cristal.

Por otra parte, se puede tener un número infinito de planos reticulares que presentan una amplia gama de valores de espacios interplanares d_{hkl} , sin embargo, la reflexión está condicionada a sólo a aquellas que cumplan con :

$\frac{n \lambda}{2 d_{hkl}} \leq 1$, de esta forma sólo podrán reflejar aquellos
planos para los que $d_{hkl} \leq \frac{\lambda}{2}$ **

Por otra parte, de la ley de Bragg, tenemos que :

$$\lambda = 2 \frac{d_{hkl}}{n} ;$$

como el coeficiente de λ es la unidad, se puede considerar como reflexión de primer orden, de planos reales o ficticios, con un espaciado de $1/n$ del real (ver Fig.14)

- * Esto da lugar a espectros o reflexiones de primer, segundo orden, etc.
- ** La distancia interplanar para la mayoría de los cristales es de alrededor de 3 \AA , por tanto no debe exceder de 6 \AA .

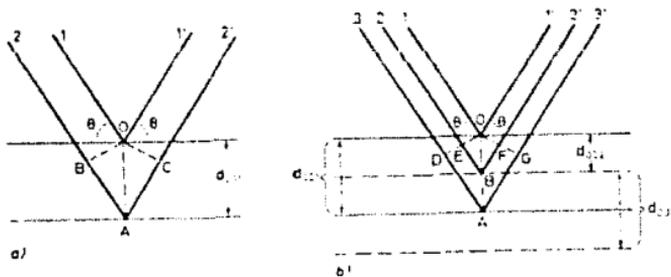


Fig. 14 HACES QUE INCIDEN EN PLANOS PARALELOS

Sea el segundo orden de reflexión 001, producida por los planos reales (001). Al ser de segundo orden, la diferencia de trayectorias entre los haces 1-1' y 2-2' debe ser igual a 2 ; luego, $2\lambda = \overline{AB} + \overline{AC}$. Y a pesar de no haber un plano intermedio entre los planos (001), se puede suponer uno entre ellos (ver Fig. 14 b) que esté situado en medio de los planos 001 , en este caso, la diferencia de trayectorias de los haces 1-1' y 3-3' será $\overline{EB} + \overline{BF}$ y, obviamente la mitad del caso anterior, es decir : $\overline{EB} + \overline{BF} = 1/2 (\overline{AB} + \overline{AC})$, o sea, será una reflexión 002 de primer orden.

En general, cualquier reflexión de orden n para los planos (hkl) se puede ver como una reflexión de primer orden para los planos (nk,nk,nl) de espaciado $d' = d/n$. De hecho , todo consiste en una traslación de origen $1/n$ y ya se sabe que cristalográficamente las direcciones paralelas son equivalentes (ver Fig. 14 b). Por lo anterior, se puede reformular la ley de Bragg, y haciendo

$$d = \frac{d_{hkl}}{n} \quad \text{tendremos :}$$

$\lambda = 2d \text{ sen } \theta$, otra forma de ver la ecuación anterior es :

$$\text{sen } \theta = \frac{\lambda}{2d} \quad , \quad \text{pero } d, \text{ depende del}$$

sistema cristalino y está relacionado a su vez con los parámetros de red a través de diversas fórmulas y que en el caso del sistema monoclinico adopta la siguiente forma :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2/a^2 + k^2/b^2 - (2hk\cos\gamma)}{\text{sen}^2 \gamma}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2 \{ (h^2/a_0^2) + (k^2/b_0^2) - (2hk\cos\gamma) \}}{4 \text{sen}^2 \gamma}$$

que es la ecuación que nos permite calcular, dada una determinada λ y un cristal monoclinico de aristas de tamaño a_0, b_0 y ángulo γ todos los ángulos de Bragg para los que puede tener lugar la difracción para unos planos (hkl).

Existen diversas técnicas de difracción de rayos X que difieren en que se haga variar λ o θ en la ecuación de la ley de Bragg y en el empleo de muestras monocristalinas o policristalinas

METODO DE POLVOS PARA DIFRACCION RAYOS X

La técnica utilizada de difracción de rayos X que se describe a continuación es el metodo de polvos. en el cuál la variable es el ángulo, manteniéndose constante la longitud de onda según la ley de Bragg. El material a examinar es reducido a partículas pequeñas hasta obtener polvos muy finos. Cada partícula de los polvos es un pequeñísimo cristal o un grupo de cristales orientados al azar con respecto al haz incidente. Después, este polvo fué depositado en la cavidad del portamuestras de tal forma que el portamuestras y el polvo formen un solo plano (ver Fig.15). Finalmente se coloca el portamuestras dentro del difractómetro para que lleve a cabo su análisis.

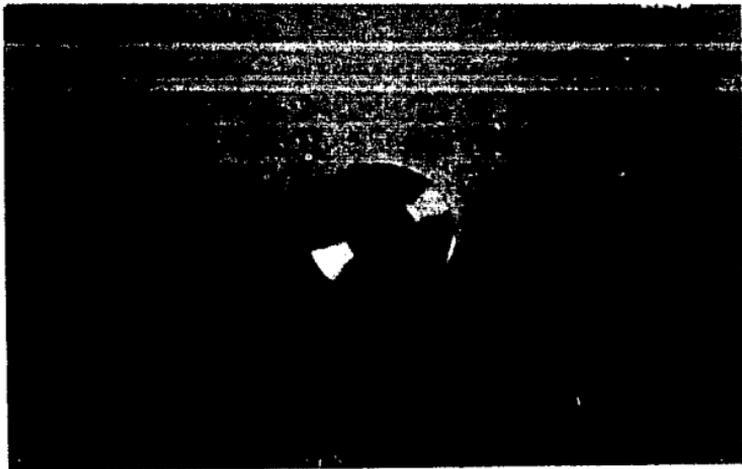


Fig. 15 PORTAMUESTRAS CON LA MUESTRA

El método de difracción de rayos X es sencillo y práctico para poder identificar las diferentes fases y la cristalografía que presentan éstas en los materiales cristalinos; auxiliándose con tarjetas en las que se reportan datos sobre el espaciamiento interplanar "d", los índices de Miller (hkl) y utilizando la Ley de Bragg de difracción : $n\lambda = 2d\text{sen}\theta$.

DIFRACTOMETRO

El difractómetro es un instrumento que se utiliza para estudiar a los materiales cristalinos y no cristalinos. Haciendo mediciones de la forma en que difractan los rayos X de longitud de onda conocida, la intensidad de un haz difractado es medido directamente en este aparato.

El difractómetro consta de (ver Fig. 16), una cámara con una fuente de rayos X, una placa plana donde se coloca la muestra en polvo, la placa puede hacerse girar de 0° a 180° ; los rayos divergen desde la fuente de electrones y son difractados por la muestra para formar un haz difractado convergente enfocado por la rejilla para pasar al detector o medidor, existe una rejilla que dirige el haz incidente; otra rejilla colima el haz difractado. El detector está colocado en un soporte, el cual puede ser girado de manera que su posición angular se lea sobre una escala graduada. Los dos soportes están mecánicamente acoplados para que un giro del contador de un número de grados $2x$, automáticamente se acompañe del giro de la muestra de un número de grados x . Este acoplamiento asegura que los ángulos de incidencia sobre la muestra y difracción desde la muestra siempre sean igual el uno al otro, e igual a $1/2$ de ángulo total de difracción 2θ ; arreglo necesario para conservar las condiciones de enfoque. El detector se gira a una velocidad constante alrededor del eje del difractómetro.

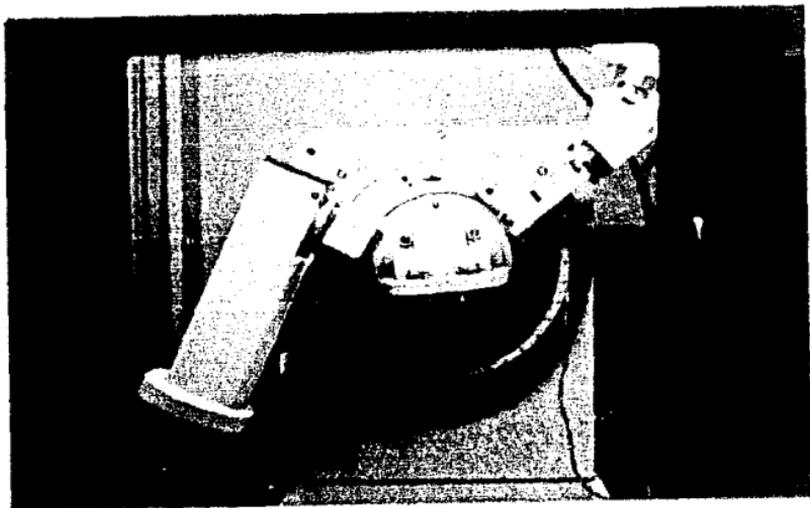


Fig. 16 ESQUEMA DEL DIFRACTOMETRO

La señal de los rayos X difractados, captados por el detector es enviada a un registrador, en el cual se gráfica la intensidad de los haces difractados contra el ángulo 2θ en papel escalado que se desliza a velocidad constante. El difractorómetro usado se muestra en la figura 17.

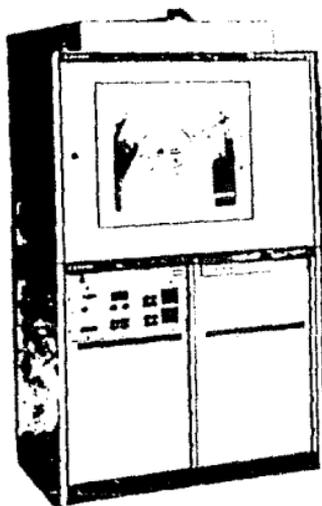


Fig. 17 FOTOGRAFIA DEL DIFRACTOMETRO

El análisis térmico diferencial o DTA (Differential Thermal Analysis) es una técnica de análisis que hace posible la obtención de información acerca de las variaciones energéticas de las sustancias, al medir la diferencia de temperaturas entre una muestra *interés* (Malaquita) y una muestra inerte que es tomada como referencia, estando ambas muestras bajo un mismo proceso de calentamiento en forma lineal.

El funcionamiento básico del D.T.A. se muestra en la figura 18

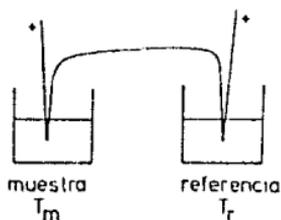


Figura 18 COLOCACION DE TERMOPARES Y CRISOLES DENTRO DEL HORNO DEL DTA

Se puede observar que hay dos recipientes (crisoles) que contienen, uno a la muestra (M) y el otro a la referencia (R) quienes se encuentran dentro de un horno que alcanza temperaturas de hasta 1600°C . El calor específico, densidad, conductividad térmica y otras características de la muestra y referencia son, en general, diferentes, y se esperaría que el incremento de temperatura no ocurra de igual forma en la muestra y en la referencia. Sin embargo, si las cantidades de sustancias son pequeñas y existe una buena conductividad térmica entre muestra y

referencia, y entre sus termopares, las temperaturas de la muestra y referencia serán prácticamente las mismas en cada instante.

También, se encuentra dos termopares idénticos* que están conectados de tal forma que al tener la muestra y referencia (generalmente óxido de aluminio**) misma temperatura, se obtenga un voltaje igual a cero a través de los termopares. De esta forma si existe una diferencia de temperatura entre muestra y referencia, se obtendrá un pico en una gráfica ΔT vs. T (figura 19), la diferencia, por muy pequeña que ésta sea ($\approx 0.01^{\circ}\text{C}$), es posible ser registrada ya que el D.T.A. está provisto de amplificadores electrónicos adecuados. Cada pico que ese registra en la gráfica ΔT vs. T corresponde a un proceso térmico en la muestra.

Existen picos endotérmicos y exotérmicos, los primeros son los que se presentan cuando el calor que proviene de las paredes del horno no es usado para elevar la temperatura de la muestra sino que es empleado por la parte de la muestra que lleva a cabo algún evento térmico. Mientras tanto, en la referencia, la temperatura sigue creciendo con el mismo ritmo que lo venía haciendo. Entonces la diferencia entre la temperatura de la muestra y la de la referencia ($T_m - T_r$) es negativa.

* Los termopares son idénticos en su forma y tamaño, pero no en su composición ya que uno de ellos es de platino y el otro es de platino-rodio al 13%.

** Otras sustancias usadas son : óxido de magnesio, polvos de cuarzo o vidrio, ácido benzoico o isoftálico para muestras orgánicas.

Sample: #30 MALAQUITA C.AL.IF.
Method: CALENTAMIENTO A 5°C/min

DTA File: #30MALAQ.01
Run Date: 07/31/92 18:45

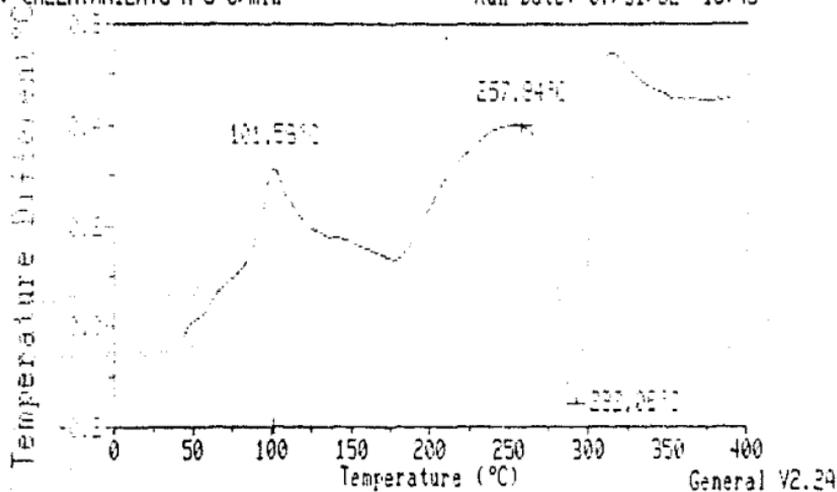


Figura 19 TERMOGRAMA DONDE SE OBSERVAN PICOS
ENDOTERMICOS Y EXOTERMICOS

Y los picos exotérmicos se hacen presentes cuando aparece un calor adicional en la muestra y la desviación de la gráfica es hacia arriba la diferencia como lo muestra la gráfica de la figura 19, en este caso la diferencia es positiva. Los eventos endotérmicos son por ejemplo: fusión, sublimación, ebullición y muchos cambios de fase cristalinos); Los eventos exotérmicos se presentan cuando la muestra presenta oxidación, combustión polimerización, etc. durante el proceso de calentamiento.

INTRODUCCION A LA ESPECTROSCOPIA

La espectroscopía es una rama de las ciencias Físicas o Químicas que se ocupa del estudio de los espectros, este estudio es amplio y comprende desde los diversos métodos para la obtención de los espectros, su medida y aplicaciones químicas hasta su interpretación teórica en relación con la estructura atómico-molecular de la materia.

Un espectro puede definirse como una representación gráfica (o fotográfica) de la distribución de intensidad de la radiación electromagnética, emitida o absorbida por una muestra de sustancia, en función de la longitud de onda λ (o frecuencia) de dicha radiación. Se pueden citar entonces dos tipos de espectros : de emisión y de absorción.

Los espectros de emisión se obtienen excitando adecuadamente una muestra de la sustancia, para que emita radiación electromagnética, cuya intensidad se registra en función de la longitud de onda o de su frecuencia mediante un espectrógrafo. El espectro de emisión de una misma sustancia puede variar con el modo de excitación (llamas, chispas eléctricas, tubos de descargas eléctricas a través de gases). Para obtener un espectro de absorción se ilumina una sustancia (en forma de capa) con radiación continua, como la emitida, por ejemplo, por un filamento incandescente, analizando la proporción de la radiación absorbida por la muestra en función de la longitud de onda.

La espectroscopía suele dividirse en dos ramas : atómica y molecular. La espectroscopía atómica puede dividirse, a su vez, según las técnicas experimentales utilizadas, diferentes según la región de frecuencia, división que coincide con los distintos tipos de espectros o niveles de energía. Así se tiene : espectroscopía de rayos γ , espectroscopía de rayos X y espectroscopía electrónica, llamada corrientemente espectroscopía

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION

Para el estudio de espectros de emisión basta generalmente con enfocar sobre la rendija de entrada la luz emitida por la muestra excitada convenientemente. En el caso de espectros de absorción se debe utilizar una fuente luminosa continua.

En el espectrógrafo se registra, en primer lugar, la intensidad de la fuente luminosa, I_0 , a la longitud de onda que se investiga, a continuación se introduce la muestra en el camino del rayo luminoso, antes de entrar éste en el monocromador, o a la salida, y se registra la intensidad, I , a la misma longitud de onda. La relación $100(I/I_0)$ representa el tanto por ciento de transmisión de la muestra a esa longitud de onda. Es corriente utilizar también el tanto por ciento de absorción, que viene dado por $100(I_0 - I)/I_0$. un espectro de absorción se representa entonces como un gráfico del tanto por ciento de transmisión (o absorción) en función de la longitud de onda (o de la frecuencia) para una región espectral dada.

RADIACION INFRARROJA

Origen del espectro infrarrojo.- El primer espectro infrarrojo fué obtenido por Sir John Herschel en 1840, hijo del descubridor de la radiación infrarroja. Por un método ingenioso, evaporación de alcohol en papel ennegrecido (evaporografía) obtuvo un registro de la parte cercana al espectro solar y mostró que estaba formada por lo menos de tres regiones desconectadas entre sí. Unos 40 años después, Langley publicó sus espectros solares y mostró que había bandas de absorción superpuestas al continuo solar. Gracias a los trabajos de F. Paschen, E. Aschkinass y otros investigadores, en la década de 1890-1900, estas bandas fueron identificadas como las de vapor de agua y dióxido de carbono. Cuando K. J. Angström demostró que las bandas de diferentes gases formados por los mismos átomos (por ejemplo CO y CO₂) tienen diferentes espectros

de absorción infrarrojos, resultó evidente que los espectros infrarrojos están relacionados con las propiedades moleculares mas que con las atómicas.

T E C N I C A S E X P E R I M E N T A L E S

SEM

En este trabajo se utilizó un microscopio electrónico de barrido JSM-5300 del Departamento de Física experimental del IFUNAM, en el cual se emplearon voltajes de aceleración de 10 KV., 15 KV, 20 KV y de 25 KV.

En la preparación de la muestra se usó la siguiente técnica : se limpia un pequeño cilindro de latón con acetona y se somete a un régimen de vibración a 20 KHz. Una vez limpio se deposita sobre una de sus caras una pequeña cantidad de polvos de la muestra adheriéndola con pintura de plata, finalmente se recubren con una película de oro mediante la técnica de sputtering.

TEM

En el presente trabajo se utilizó un microscopio electrónico de transmisión JEOL-100CX del Departamento de Materia Condensada del IFUNAM. La resolución punto a punto de este microscopio es de aproximadamente 6\AA .

PREPARACION DE LA MUESTRA PARA MET

Hay 3 tipos de muestras que se utilizan en el MET que son:

- a) Láminas delgadas
- b) Películas delgadas
- c) Polvos

Debido a la consistencia de la muestra de malaquita, en nuestro trabajo con el microscopio electrónico de transmisión se

empleó el método de polvos que consiste primeramente en la preparación de rejillas, para después depositarles sobre ellas polvo fino de la muestra a observar.

La rejilla es generalmente de cobre (puede ser de Platino , Titanio, etc.), ésta contiene una membrana conductora y transparente al haz electrónico, además está cubierta por una película delgada de carbón. La membrana está hecha de una solución plástica que puede ser : colodión de amil-acet.to, parlodión o formvar.

Las rejillas se preparan de la siguiente forma : Se flota película delgada de la membrana plástica en agua destilada, cuyo contenedor tiene en el fondo las rejillas a prepararse, después se dreña el agua. Entonces la membrana queda depositada sobre las rejillas, las cuáles son puestas a secar. El siguiente paso es cubrir la membrana con una película delgada con el fin de permitir la observación de cualquier partícula de polvo que se coloque en la rejilla sin que se provoque alguna interferencia (por ejemplo que difracte el haz electrónico). La película delgada que se usó fué carbón, y se depositó con la ayuda de una cámara de vacío para evaporación que se encuentra del mismo departamento del IFUNAM.

Una vez preparadas las rejillas, se depositan partículas de polvo sobre las rejillas de la siguiente manera : Sobre el émbolo de una jeringa de vidrio se coloca una pequeña cantidad del polvo de la muestra, después se introduce el émbolo en la jeringa hasta la mitad de su recorrido total, en estos momentos se tapa el otro extremo de la jeringa de tal forma que ya no se permita salir aire de la misma. Se sigue empujando el émbolo hacia adentro para crear una presión mayor a la atmosférica y rápidamente se saca el émbolo de la jeringa, para después colocar el tubo de la jeringa de manera vertical y cubriendo a la rejilla sobre la cual se quieren depositar las partículas de polvo. Con esta acción se depositan partículas finas del polvo que han sido dispersadas mediante un cambio brusco de presiones.

RAYOS X

En este trabajo se empleó un difractómetro SIEMENS D-5000 del departamento de Materia Condensada del IFUNAM (ver Fig. 17) bajo las condiciones siguientes : voltaje de 30 Kv.; corriente de 20 mA; apertura de las rendijas colimadoras 2,2,0.6,0.6 μm tiempo de conteo 3 s. la muestra fue rotada desde 2 hasta 70 grados.

DTA

En el presente trabajo se utiliza un aparato D.T.A. 1600 Du Pont del Departamento de Estado Sólido del Instituto de Física de la UNAM; la muestra inerte usada es el óxido de Aluminio (Al_2O_3) por tener un punto de fusión aproximado de 2050°C^* y, los crisoles de contención de las muestras son de alúmina los cuales fueron fabricados en el mismo departamento.

El método de preparación es el siguiente :

- a) Se colocan 10 mg de cada una de las muestras en sendos crisoles cuidando que la distribución de los polvos sea homogéneos y estén simétricamente colocados.
- b) Se programa al DTA para el proceso con las siguientes características :
 - i) Calentamiento con incrementos de $5^\circ\text{C} / \text{min}$ de 0°C hasta 400°C
 - ii) Enfriamiento con decrementos de $10^\circ\text{C} / \text{min}$

* Otras sustancias usadas son : óxido de magnesio, polvos de cuarzo o vidrio, ácido benzoico o isoftálico para muestras orgánicas.

FTIR

PREPARACION DE LA PASTILLA PARA LA PRUEBAS DE FTIR.

En Fig. 21, se muestra el proceso a bloques que se lleva a cabo para prepara la pastilla analizada en el FTIR.

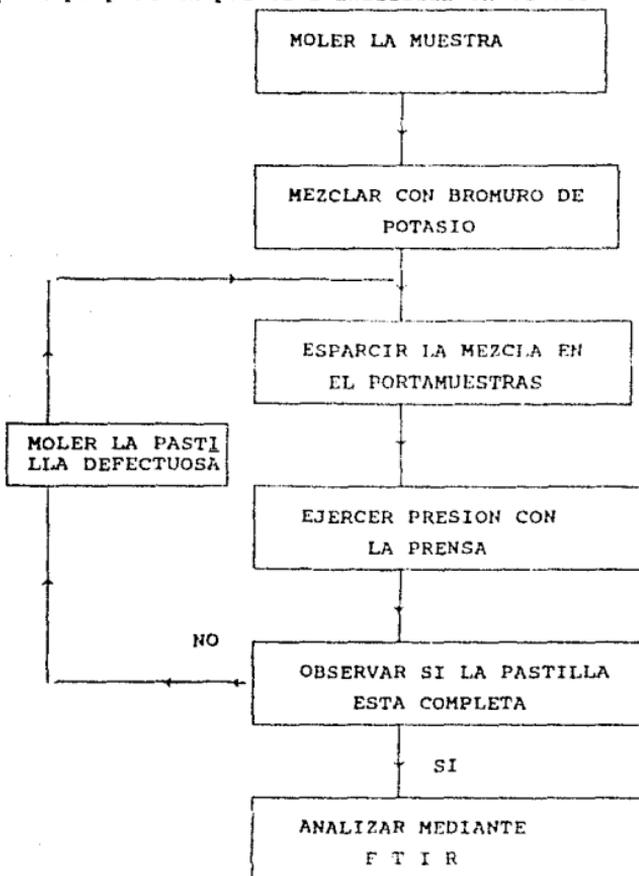


Fig. 21 DIAGRAMA A BLOQUES DEL PROCESO DE PREPARACION DE PASTILLAS PARA EL FTIR

Los pasos seguidos fueron :

- 1) Se muele la muestra de malaquita hasta obtener un polvo fino (Para este proceso, sólo se requiere una pequeña cantidad de muestra del orden de mg.)
- 2) En un mortero, se mezcla la muestra con bromuro de potasio en proporción de 1/100.
- 3) Se esparce uniformemente la mezcla dentro de un portamuestras de una prensa hidráulica.
- 4) El portamuestras es colocado en la prensa , con la cual se ejerce una presión de 30000 KPa. durante 1 minuto aproximadamente.
- 5) Se desaloja la pastilla del portamuestras y se observa : si la pastilla está incompleta o no es de grosor uniforme, entonces se regresa al paso 3, en caso contrario se coloca la pastilla en el portamuestras del FTIR.

UV-VIS

PREPARACION DE LAS MUESTRAS PARA EL ESPECTROMETRO EN ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-VIS).

En la preparación de la malaquita, se observa que, uno de los reactivos es el Sulfato de cobre pentahidratado $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ y su preparación es la siguiente :

249.54 g. de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ en 1000 ml. de agua destilada, esto es, se obtiene una concentración 1 MOLAR (1M.), partiendo de esta solución, se preparan las siguientes soluciones :

- a) Se toman 10 ml. de la solución y se diluyen en 30 ml. de agua destilada.
- b) Se toman 10 ml. de la solución y se diluyen en 50 ml. de agua destilada.
- c) Se toman 40 ml. de la solución.
- d) Se toman 40 ml. de la solución y se le agregan 9.98 g. de Sulfato de cobre pentahidratado $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

A las soluciones preparadas se les somete a un análisis de espectrometría con luz ultravioleta, colocando una pequeña cantidad de cada una de ellas en un depósito de plástico que para tal efecto tiene el espectrómetro. A través del depósito y de la solución se hará incidir un haz de luz UV y se registra la cantidad absorbida en función de la longitud de onda cuyo intervalo es de 300 nm a 800 nm.

RESULTADOS

En este capítulo se exponen y discuten los resultados obtenidos en el presente trabajo :

MICROSCOPIA OPTICA

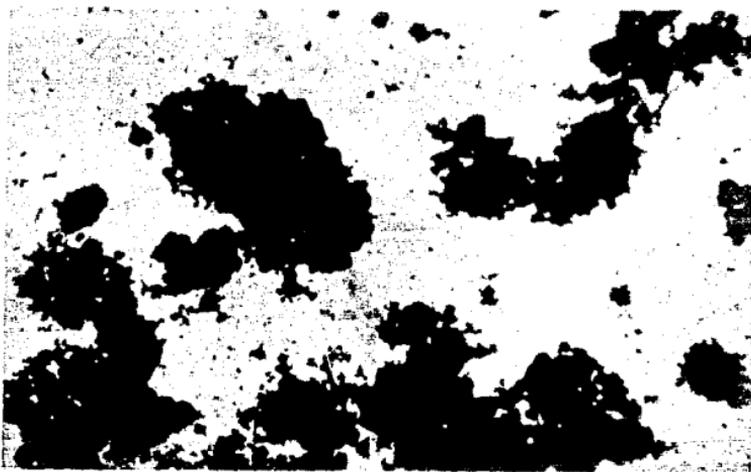
Se obtuvieron fotografías de la muestra de malaquita, las cuáles se muestran a continuación :



Fotografía 5.1 La primer fotografía se trata de una fotografía de campo claro con luz reflejada, nos muestra algunas partículas de diferente tamaño con una distribución irregular.



Fotografía 5.2 Observaciones en campo claro en luz transmitida en las que notamos partículas pequeñas aglomeradas.



Fotografía 5.3 Campo claro en luz transmitida, en las cuáles se observa una clara tendencia de las partículas a aglomerarse, dichas partículas son muy pequeñas.



Fotografía 5.4 Se observa en campo oscuro, una anisotropía de cristales, apreciándose que sólo algunas partículas reflejan la luz.

En las fotografías 5.1, 5.2 y 5.3 observamos en luz transmitida por la técnica de campo claro, partículas de tamaño muy pequeño con una fuerte tendencia a formar grupos o aglomeramientos de éstas. Por otra parte en la fotografía 5.4 por la técnica de campo oscuro, observamos anisotropía de los cristales, notando que sólo algunas de las partículas reflejan.

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

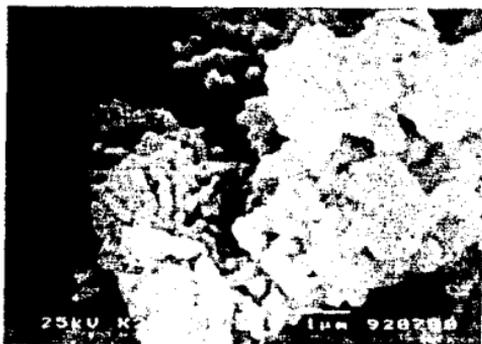
La caracterización de las muestras observadas a través del MEB consistió en la descripción de la morfología y tamaño de las estructura que se encuentran presentes en las fotografías tomadas en la superficie de la muestra.



Fotografía 5.5 Se observan aglomeraciones de partículas a 2000 X notándose una gran porosidad, además se observa que el tamaño de las partículas es homogéneo.



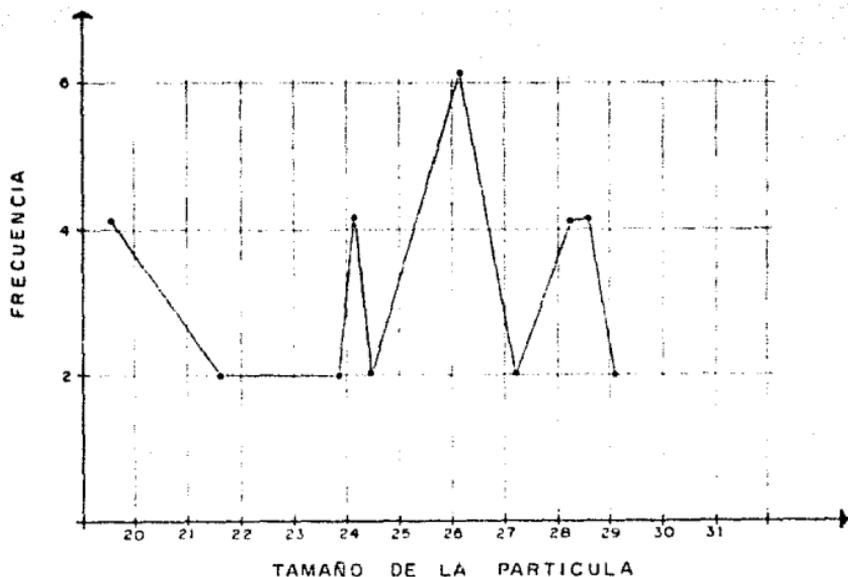
Fotografía 5.6 En la se observa con mayor detalle el agrupamiento de las partículas a 7500 X. Además se puede apreciar aún la porosidad de la muestra.



Fotografía 5.7 Se aprecia otro aspecto de la muestra de malaquita en el cual notamos de manera mas definida la formación de cúmulos que son del orden de $1 \mu\text{m}$. Además, observamos que estas partículas presentan formas bien definidas a $20,000 \times$.



Fotografía 5.8 En esta micrografía se ven formaciones de partículas elongadas del orden de $0.3 \mu\text{m}$, donde se aprecia un crecimiento asimétrico de malaquita sobre CuO .



**Figura 22 HISTOGRAMA DEL TAMAÑO DE LAS PARTICULAS MOSTRADAS
EN LA FOTOGRAFIA 5.8**

Existe una tendencia de las partículas a aglomerarse y formar cúmulos de aproximadamente $1 \mu\text{m}$. y forman una porosidad entre ellos del orden de 1 a $3 \mu\text{m}$ poco denso y con cierta textura a lo largo del eje monoclinico (001).

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION

En las impresiones que se obtuvieron con la ayuda del microscopio electrónico de transmisión se observa que los cristales se muestran de diferente tamaño; Además de no apreciarse uniformidad en ellas, se ve que existe un crecimiento en una dirección preferencial y zonas amorfas.

Las impresiones obtenidas por este método se observan en las fotografías Nos. 5.9, 5.10 y 5.11



En la fotografía número 5.9, se observa un pequeño cristal de malaquita de forma rectangular y de una dimensión de ancho de 20 nm con un espaciamento interplanar de 0.5 nm

También se observa que se trata de una muestra delgada en la cual aparece un juego de dos franjas que corresponden a la identificación cristalográfica.



En la fotografía 5.10 aparece un acercamiento del material compuesto por pequeños cristales que forman franjas de Moire que no tienen alguna dirección preferencial y presentan algunos defectos.



En la fotografía 5.11 se presentan nuevamente las franjas de Moiré en una muestra del material de dimensiones aproximadas de 60 nm X 40 nm. la cual no presenta forma geométrica alguna como fue el caso de la muestra de la fotografía 5.9.

Como resumen de las observaciones de las fotografías de microscopía de alta resolución se determina que los cristales de malaquita de nuestra muestra tienen un tamaño promedio del orden de decenas de nanómetros, son muestras delgadas y en general en ellas aparecen juegos de franjas que corresponden a su dirección cristalográfica (001).

RAYOS - X

Los resultados obtenidos en la caracterización por medio de la técnica de difracción de rayos X en el presente trabajo, consistió en el espectro de la muestra del que se obtuvo la distancia, el ángulo 2θ y la intensidad de los picos. Esta información es proporcionada por la computadora del equipo.

Para analizar los espectros se observan las intensidades de los picos y las distancias interplanares a las que se presentan, para determinar el grupo al que pertenecen cada uno de los materiales que se presentan en la muestra. Se usa un programa que busca y compara con las tarjetas JCPDS para hallar los materiales que integran a la muestra. A continuación presentamos el análisis realizado sobre la muestra a partir del difractograma de Rayos-X, e incluimos en la tabla 2 las distancias interplanares, el ángulo 2θ y la intensidad de los picos mostrados de la figura 23.

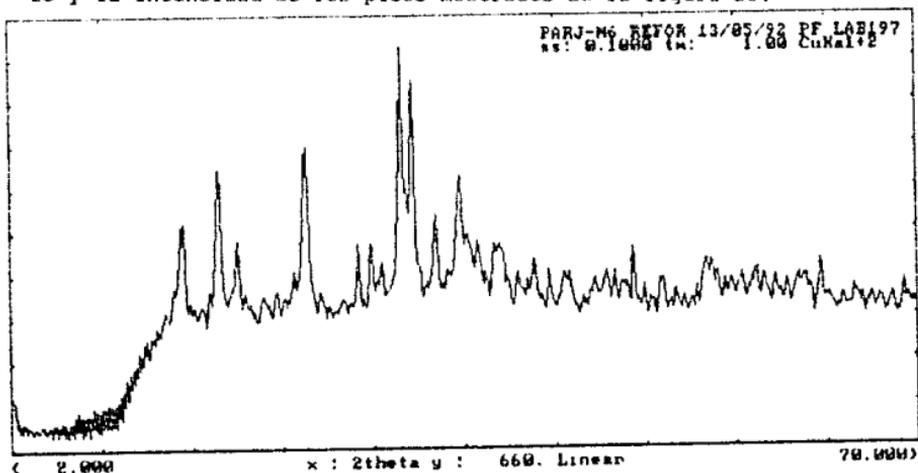


Figura 23 DIFRACTOGRAMA DE RAYOS-X DE LA MUESTRA DE MALAQUITA

Tabla 2 DATOS CORRESPONDIENTES AL DIFRACTOGRAMA DE LA FIGURA 23

Sample: PARJ-MG REFOR 13/05/92 PF LAB19 30-Apr-1993 02:28:46
 Data file: A:PARJ-M6.RAW

Seq	2theta	d	rel. I	Seq	2theta	d	rel. I
1	14.737	6.0075	55.76	6	31.287	2.8572	100.00
2	17.537	5.0542	66.08	7	32.062	2.7899	76.50
3	18.907	4.6909	42.56	4	24.092	3.6917	70.48
4	24.092	3.6917	70.48	2	17.537	5.0542	66.08
5	28.019	3.1826	31.12	9	35.652	2.5168	55.78
6	31.287	2.8572	100.00	1	14.737	6.0075	55.76
7	32.062	2.7899	76.50	3	18.907	4.6909	42.56
8	33.823	2.6485	38.31	8	33.823	2.6485	38.31
9	35.652	2.5168	55.78	11	38.602	2.3309	36.75
10	36.800	2.4408	34.25 ?	10	36.800	2.4408	34.25 ?
11	38.602	2.3309	36.75	5	28.019	3.1826	31.12
12	41.170	2.1913	21.57	12	41.170	2.1913	21.57
13	43.680	2.0710	19.61	13	43.680	2.0710	19.61
14	48.716	1.8680	15.36	16	54.371	1.6863	19.59
15	50.881	1.7935	9.79	14	48.716	1.8680	15.36
16	54.371	1.6863	19.59	17	61.480	1.5073	13.44
17	61.480	1.5073	13.44	18	62.876	1.4772	13.23
18	62.876	1.4772	13.23	15	50.881	1.7935	9.79
19	65.552	1.4232	6.01	19	65.552	1.4232	6.01
20	66.904	1.3977	3.28	21	69.187	1.3570	5.55
21	69.187	1.3570	5.55	20	66.904	1.3977	3.28

ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL

El Termograma de calentamiento obtenido se muestra en la gráfica de la figura 24, en la cual se observan picos endotérmicos y picos exotérmicos.

El primer pico que se observa en la gráfica se presenta a 101.59°C , el cual es atribuible a un cambio en la estructura debida a grasas o impurezas orgánicas que contiene la malaquita. Como ya se a visto, cuando la malaquita es pirolizada presenta una descomposición en CO_2 y H_2O , ésta descomposición puede asociarse al pico observable en el termograma que empieza en una temperatura de 257.94°C y tiene su mínima diferencia de temperatura en una temperatura de 291.27°C

Al observar la curva del termograma de enfriamiento (ver Fig. 25), se puede apreciar un pico que comienza en 230.57°C y tiene su máximo en 221.57°C .

De la curva del termograma de enfriamiento se deduce que el proceso de cambio de fase es irreversible.

También observamos que en el proceso de enfriamiento se presenta un pico que tiene su inicio en 230.57°C y tiene su máximo de diferencia térmica en 221.64°C , lo cual se puede deber a un remanente de malaquita que no reaccionó al ser pirolizada; Esto es también perceptible en el análisis de los resultados de la técnica FTIR como se verá mas adelante.

Los resultados de los termogramas en diversas muestras de la malaquita sintetizada son reproducibles y el comportamiento es similar.

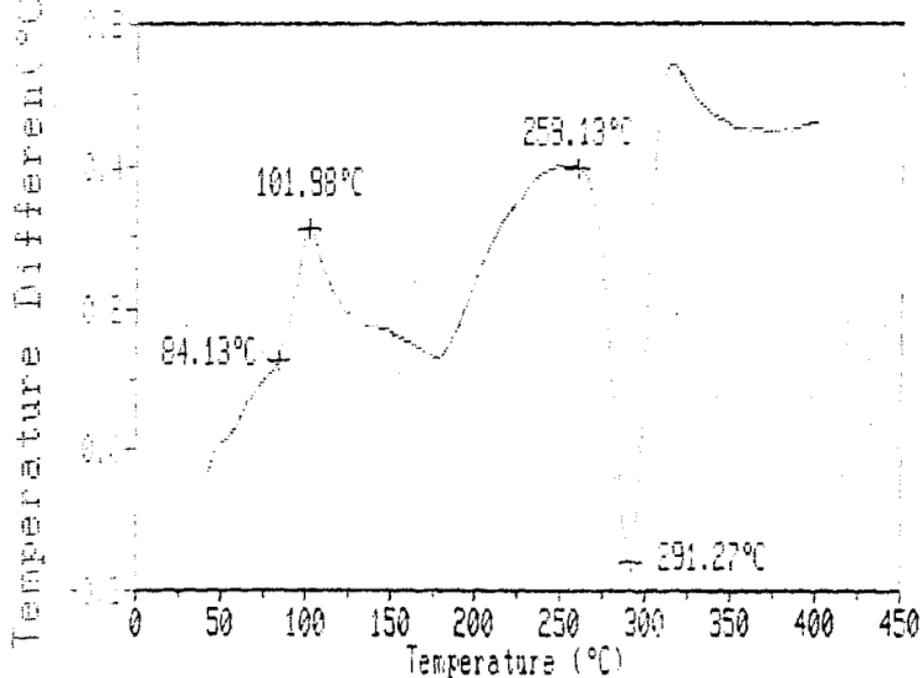
Al observarse algunas variaciones energéticas (picos endotérmicos y exotérmicos) en el termograma a temperatura de 102°C, 259°C y 291°C, se realizan las siguientes pruebas a otras muestras de malaquita : primeramente se calienta una muestra hasta alcanzar una temperatura de 115°C (mayor que 102°C) y después se analiza mediante rayos X, una prueba similar se hace a otra muestra, ahora para una temperatura de 280°C (que es una temperatura que mayor a la del segundo pico) y también es llevada al análisis mediante rayos X.

Después del análisis de R-X se llegan a las conclusiones de que los picos presentados en el termograma de calentamiento son atribuibles, como ya se había previsto, a materia orgánica el primero, y a la descomposición en CO₂ y H₂O de la malaquita el segundo.

Sample: #30 MALAQUITA C.AL.IF.
Method: Calentamiento a 5°C/min

DTA File: #30MALAQ.01
Run Date: 07/31/92 18:45

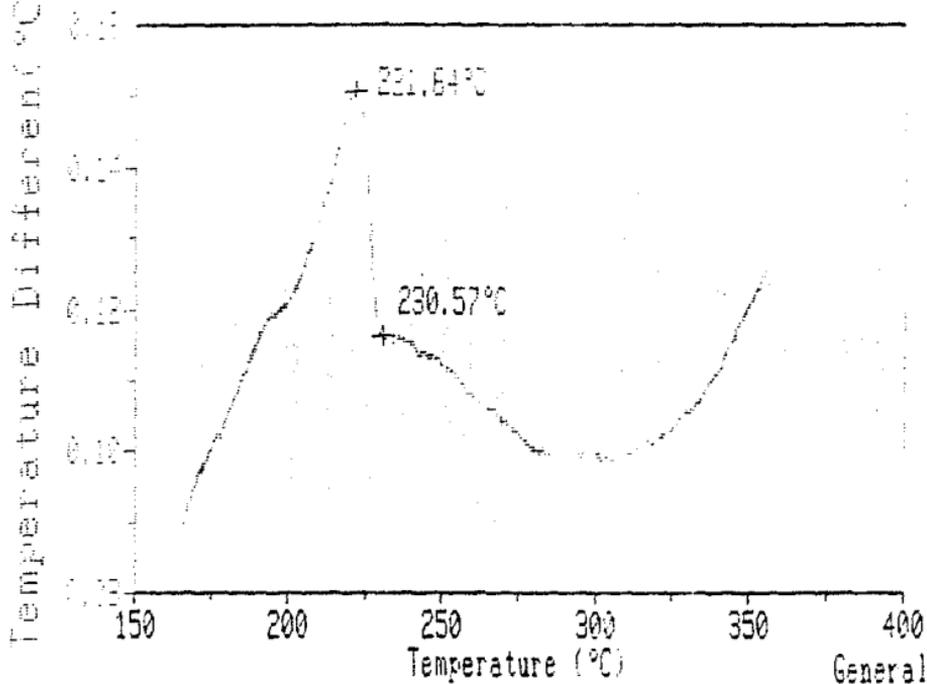
Fig. 24 TERMOGRAMA DE CALENTAMIENTO DE LA MALAQUITA



Sample: #30 MALAQUITA C.AL.IF.
Method: Enfriamiento a 10°C/min

DTA File: #30MALAQ.01
Run Date: 07/31/92 18:45

Fig 25 TERMOGRAMA DE ENFRIAMIENTO DE LA MALAQUITA



Los resultados de los termogramas en diversas muestras de la malaquita sintetizada son reproducibles y el comportamiento es similar.

Al observarse algunas variaciones energéticas (picos endotérmicos y exotérmicos) en el termograma a temperatura de 102°C , 259°C y 291°C , se realizan las siguientes pruebas a otras muestras de malaquita : primeramente se calienta una muestra hasta alcanzar una temperatura de 115°C (mayor que 102°C) y después se analiza mediante rayos X, una prueba similar se hace a otra muestra, ahora para una temperatura de 280°C (que es una temperatura que mayor a la del segundo pico) y también es llevada al análisis mediante rayos X.

Después del análisis de R-X se llegan a las conclusiones de que los picos presentados en el termograma de calentamiento son atribuibles, como ya se había previsto, a materia orgánica el primero, y a la descomposición en CO_2 y H_2O de la malaquita el segundo.

ESPECTROSCOPIA UV-VIS

Como resultado del análisis mediante luz ultravioleta, se obtuvo el espectro que se muestra en la Fig. 26

El principal propósito de someter a análisis de luz ultravioleta a diferentes concentraciones de sulfato de cobre es observar el comportamiento de la absorbancia del reactivo a diferentes concentraciones para determinar una relación entre estas últimas y las características del producto final de la síntesis.

CUSO₄. 5H₂O (200.0 - 900.0)

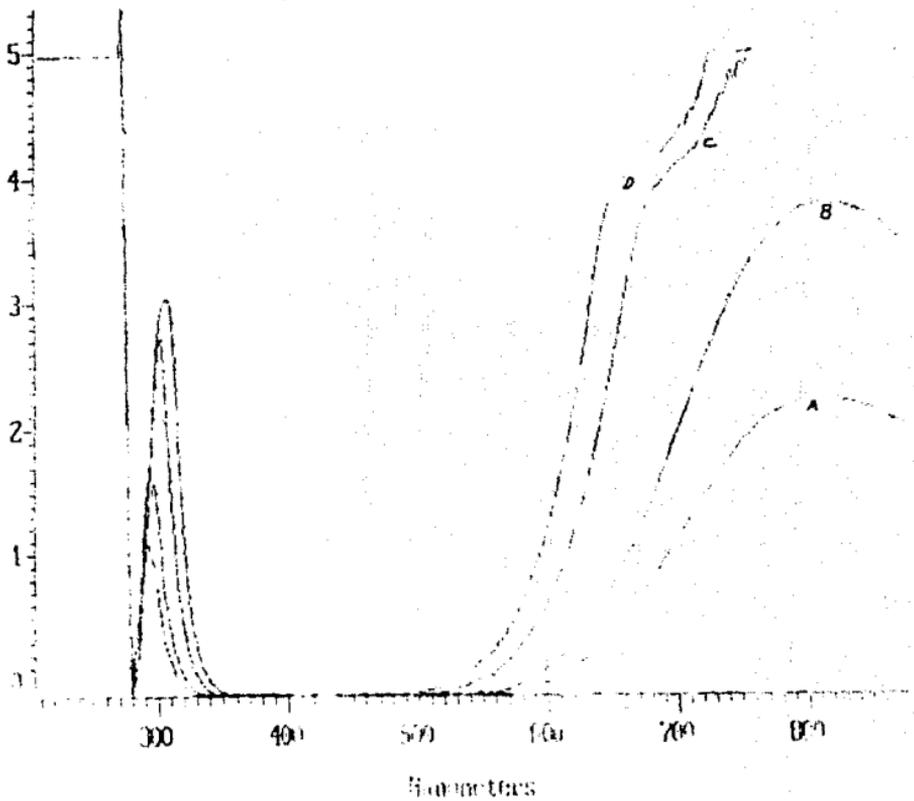


Figura 26 GRÁFICA ABSORBANCIA VS. LONGITUD DE ONDA APLICADA
A UNA SOLUCION DE CUSO₄. EN AGUA.

En la Fig. 27 se muestra la gráfica obtenida por medio esta técnica. Se pueden apreciar dos curvas que corresponden al análisis mediante rayos infrarrojos de la malaquita y del óxido de cobre. En la curvas se han marcado algunos picos, cuya interpretación de acuerdo a la literatura es la siguiente :

Para el pico 1, se observa que corresponde a la banda del OH.

El pico número 2 se presenta debido al enlace C=O que en la literatura se reporta a 1760 cm^{-1} .

El tercer pico es debido al enlace C-O que está reportado a 1420 cm^{-1} . Los picos 4 y 7 nos indican la presencia del óxido de cobre.

Al observar el pico 6 que se encuentra sobre la curva del CuO , y compararlo con la curva de la malaquita se deduce que se puede deber a un remanente de malaquita.

Los picos 8 y 9 son provocados por bandas débiles de CO_2 , las bandas del CO_2 existente en el medio ambiente se eliminan mediante un programa de la computadora del mismo equipo.

El quinto pico es debido a la humedad existente en nuestra.

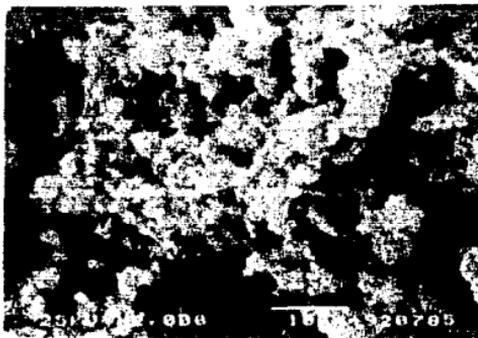
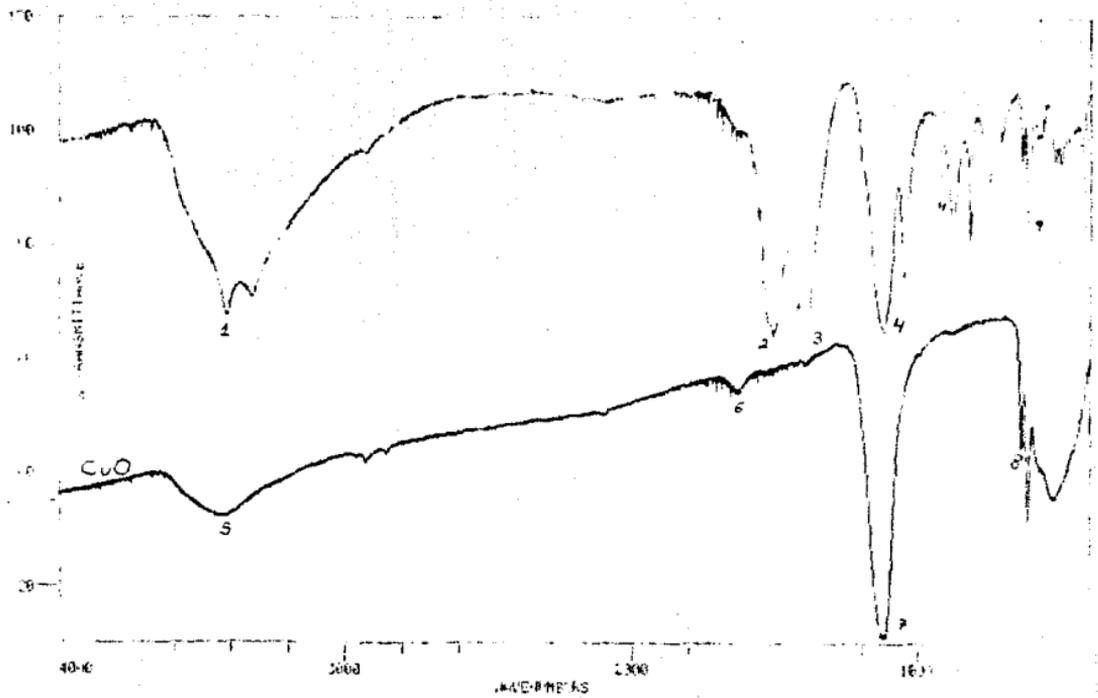


Fig. 28 FOTOGRAFIA DE PARTICULA DEL OXIDO DE COBRE

FIG 27 GRAFICA FTIR DE LA MALAQUITA



CAPITULO IV

CONCLUSIONES

El análisis de los resultados obtenidos de las diferentes técnicas en el presente trabajo nos llevan a las siguientes conclusiones :

La síntesis del material fué lograda con la obtención de muestra de malaquita de características aceptables al ser comparadas con las propiedades que la literatura reporta para este mineral.

En la parte de microscopia óptica, donde se obtuvieron fotografías por la técnica de campo claro y campo oscuro, se observaron partículas de tamaño muy pequeño con tendencia a formar grupos o aglomeramientos de éstas, además se apreció anisotropía de los cristales, notando que sólo algunas de las partículas reflejan.

Para la técnica de microscopia de barrido se puede concluir que las partículas tienen un tamaño generalmente homogéneo y de $0.3 \mu\text{m}$ aproximadamente, siendo en algunos casos de forma elongada. También se observa una clara tendencia a formar cúmulos del orden de micras, sin embargo entre estos agrupamientos se observa una gran porosidad en todas las muestras que se analizaron.

Del histograma de distribución de partículas se observa que existe una homogeneidad en el tamaño de las misma; Los resultados de las mediciones del tamaño de partículas en las otras fotografías son similares.

De los resultados de Microscopía de alta Resolución se concluye que se logran observar partículas de diferente tamaño y que son del orden de decenas de nanómetros, además se puede apreciar algunas franjas que en algunos casos no tienen dirección preferencial y es posible determinar el valor de las distancias interplanares que es de 0.5 nm..

El análisis del difractómetro de Rayos-X lo realiza el equipo de cómputo del mismo aparato, y al comparar las características del material que se sintetizó con los datos de las tarjetas JPDS se obtuvo que la muestra correspondía a malaquita verde.

Las conclusiones del análisis por DTA son las siguientes : en los termogramas se observa que el proceso de pirolización no es reversible y esto concuerda con las ecuaciones químicas que nos indican la liberación de agua y dióxido de carbono al ser calentada nuestra muestra de malaquita. También observamos algunos picos en el termograma de enfriamiento atribuibles a un remanente de malaquita que no reaccionó y que está de acuerdo con los resultados de la técnica del FTIR.

En el análisis de UV-VIS se determinó que la concentración del sulfato de cobre en la solución que se usa como reactivo determina algunas las características del producto final.

En la gráfica del FTIR se analizan los picos de la curva y se les da una explicación al ser comparadas con los datos reportados en la literatura, correspondiendo éstos a remanente de malaquita no pirolizada, deshidratación, bandas de OH y CO₂.

CONCLUSIONES GENERALES

A partir de los resultados obtenidos através de los diferentes métodos de caracterización empleados se llega a las siguientes conclusiones :

Se sintetizó la malaquita mediante métodos mecánicos simples y en condiciones de laboratorio; Aunque se encontró que la pureza relativa de la malaquita es de 93 %.

El producto final obtenido es de características muy similares a las de la malaquita natural.

La densidad de la malaquita sintetizada es de : 3.51 g/cm^3 en comparación con las densidades reportadas para la malaquita natural (3.5 g/cm^3 - 4 g/cm^3) se observa que la malaquita sintetizada se encuentra dentro del rango esperado.

La densidad del óxido de cobre comercial es de 4.5224 g/cm^3 y la del óxido de cobre sintetizado es de 4.3822 g/cm^3 lo cual nos indica una diferencia del 3 %.

El tamaño de grano del óxido de cobre que se obtuvo es de : $20 - 30 \mu\text{m}$ de diámetro (Fig.28); en cambio, el tamaño de grano del óxido de cobre comercial* es de : $160 \mu\text{m}$. De donde observamos que el tamaño de grano del óxido de cobre que se obtuvo al pirolizar la muestra de malaquita resultó ser de tamaño menor al tamaño del grano del óxido de cobre comercial.

* SEGUN T.J. BAKER

Lo anterior nos favorece en alcanzar el objetivo que inicialmente se pretendía que era el de obtener un grano de menor área con el fin de poder hacer una mezcla mejor con el ácido poliacrílico (APA).

La densidad de los materiales se encontró con la ayuda de la técnica de picnometría.

Como sugerencia se recomienda caracterizar a la malaquita mediante otras técnicas, con el fin de conocer mejor las características no sólo físicas sino químicas del material.

B I B L I O G R A F I A

MILLAN MALO BEATRIZ

DIFRACCION DE R-X POR EL METODO DE DEBIJE-SCHERRER (TESIS LICENC)
FAC. CIENCIAS UNAM, MEXICO 1991 Pag 39-54

GONZALEZ A. A.

ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL
EDITORIAL CIENTIFICO-TECNICA LA HABANA, CUBA 1985.

PORTILLA MARGARITA Y WEST A.R.

ANALISIS TERMICO-PRINCIPIOS Y APLICACIONES
REV. SOC. QUIM. MEX. VOL 21(6) NOV.-DIC. 1977 Pag. 335-341

PORTILLA MARGARITA. .

INSTRUMENTACION DE TERMOANALISIS Y ALGUNAS APLICACIONES EN LA
ACTUALIDAD
REV. SOC. QUIM. MEX. VOL. 28 No.3 MAYO-JUNIO 1984 Pag. 141-144

REYES GASGA JOSE

MANUAL PARA LOS USUARIOS DEL LABORATORIO DE MICROSCOPIA
ELECTRONICA
IFUNAM, UNAM. MEXICO.D.F. 1987 Pag.1-4 y 36-41.

HOLTER MARVIN et. al.

FUNDAMENTAL OF INFRARED TECHNOLOGY
EDIT. MACMILLAN Co. U.S.A. 1962 Pag. 1-3.

MORCILLO R. Y ORZA S.
ESPECTROSCOPIA
EDIT. ALHAMBRA ESPAÑA 1972 Pag. 1-18.

RAO C. N. R.
ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA Y VISIBLE
EDIT. ALHAMBRA ESPAÑA 1970 Pag. 1-17.

RODRIGUEZ GALLEGO M.
LA DIFRACCION DE LOS RAYOS X
EDIT. ALHAMBRA ESPAÑA. 1972

STRETTAN J. S.
RADIACIONES IONIZANTES
EDIT. ALHAMBRA ESPAÑA. 1967

SIMON IVAN
RADIACION INFRARROJA
EDIT. REVERTE MEXICO. 1964

ASKELAND DONALD R.
LA CIENCIA E INGENIERIA DE LOS MATERIALES
EDIT. IBEROAMERICANA, MEXICO. 1987 Pags. 1-37

BARRIO PAREDES RAFAEL ANGEL
FORMACION DE IMAGENES EN EL MICROSCOPIO ELECTRONICO
UNAM, MEXICO. 1982 Pags. 11-17

- 1,⁶ HOCHLEITNER RUPERT
MINERALES Y ROCAS
2 Ed. EDITORIAL OMEGA, BARCELONA, 1983
- 2 SCHUMANN WALTER
ROCAS Y MINERALES
2 Ed. EDITORIAL OMEGA, BARCELONA 1980
- 3 BARGALLO MODESTO.
TRATADO DE QUÍMICA INORGANICA
2 Ed. EDITORIAL PORRUA, MEXICO, 1972.
- 4 CLARK GEORGE
ENCICLOPEDIA DE QUIMICA
EDITORIAL OMEGA, BARCELONA, 1961.
- 5 C.T. HSU
J. APPL. CHEM.
(LONDON), 6,84 (1956)
- 7 TABLA PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS QUIMICOS
- 8 ROSENBERG HAROLD MAX
THE SOLID STATE : AN INTRODUCTION TO THE PHYSICS OF CRYSTALS
EDITORIAL CLARENDON, OXFORD, 1975.